



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770485 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201180010605. 3

*C08K 9/06* (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 17

*C08L 9/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-039432 2010. 02. 24 JP

(56) 对比文件

CN 101014658 A, 2007. 08. 08, 说明书第  
[0013]-[0054] 段, 实施例 2, 5, 6.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 22

审查员 周国营

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/053409 2011. 02. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/105284 JA 2011. 09. 01

(73) 专利权人 东海橡塑工业株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 西川雄介 木村宪仁

(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.

*C08L 7/00* (2006. 01)

*C08K 3/30* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

防振橡胶组合物及使用其的防振橡胶

(57) 摘要

本发明的目的在于提供耐久性和压缩永久变形特性二者的特性优异的防振橡胶组合物。防振橡胶组合物含有下述的(A)~(C)成分:(A)二烯系橡胶;(B)将 BET 比表面积为 180~230m<sup>2</sup>/g 的范围的二氧化硅以硅烷偶联剂进行表面处理而获得的前处理二氧化硅;(C)硫,上述(B)成分中的硅烷偶联剂的反应量为 6.5 重量%以上,且硅烷偶联剂的未反应量为 0.5~2.5 重量%的范围。

1. 一种防振橡胶组合物,其特征在于,其含有下述的(A)~(C)成分:

(A)二烯系橡胶;

(B)前处理二氧化硅,其含有6.5重量%以上的反应的硅烷偶联剂,和0.5~2.5重量%的未反应的硅烷偶联剂,其中处理前的二氧化硅的BET比表面积为 $180 \sim 230\text{m}^2/\text{g}$ ;

(C)硫,

其中,所述(B)成分的前处理二氧化硅的配合量相对于100重量份所述(A)成分的二烯系橡胶为20~60重量份的范围。

2. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中,所述硅烷偶联剂的投入量相对于100重量%表面处理前的二氧化硅为8~18重量%的范围。

3. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中,所述(B)成分的前处理二氧化硅为未经洗涤的前处理二氧化硅。

4. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中,所述(C)成分的硫的配合量相对于100重量份所述(A)成分的二烯系橡胶为1.5重量份以上。

5. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其在车辆悬挂部件中使用。

6. 一种防振橡胶,其使用权利要求1~5中任一项所述的防振橡胶组合物。

## 防振橡胶组合物及使用其的防振橡胶

### 技术领域

[0001] 本发明涉及防振橡胶组合物及使用其的防振橡胶,详细而言,涉及在车辆悬挂部件等中使用的防振橡胶组合物及使用其的防振橡胶。

### 背景技术

[0002] 一直以来被介装在构成振动传递体系的 2 个部材间、将两个部材防振连结的防振橡胶广泛用于各种领域中,例如在汽车领域中作为发动机支座(engine mount)、车身支承(body mount)、构件支承(member mount)、悬挂衬套(suspension bush) 等使用。

[0003] 作为在这样的防振橡胶中使用的防振橡胶组合物,通常使用含有二烯系橡胶、小粒径二氧化硅和硅烷偶联剂的组合物(专利文献 1)。然而,将小粒径二氧化硅和硅烷偶联剂捏合到橡胶中时,由于二氧化硅的再凝集,在未硫化状态下粘度上升,使压缩永久变形及贮藏稳定性劣化。

[0004] 为此,为了改良该问题,近年来使用将二氧化硅以硅烷偶联剂进行表面处理获得的前处理二氧化硅。作为使用了这种前处理二氧化硅的橡胶组合物,例如提出如下方案:一个方案为发动机支座用橡胶组合物,其含有二烯系橡胶的 1 种以上作为主要的橡胶成分,并且含有将 BET 比表面积为  $40\sim 170\text{m}^2/\text{g}$  的二氧化硅微粒预先用硅烷偶联剂进行表面处理获得的物质(专利文献 2);另一方案为橡胶组合物,其含有:含有至少 1 种二烯系橡胶的橡胶成分 100 重量份;利用  $2\sim 15$  重量% 硅烷偶联剂进行过前处理的二氧化硅  $20\sim 120$  重量份;和,为前处理之前的二氧化硅的  $2\sim 10$  重量% 的烷氧基硅烷(专利文献 3);等。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1: 日本特开平 11-255964 号公报

[0008] 专利文献 2: 日本特开平 11-193338 号公报

[0009] 专利文献 3: 日本特开 2002-3652 号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,如上述专利文献 2、3 记载那样,若使用前处理二氧化硅,因为二氧化硅和硅烷偶联剂的反应(化学键合)不稳定,所以存在前处理二氧化硅的物性产生波动等难点。为此,使用了前处理二氧化硅的防振橡胶组合物的耐久性、压缩永久变形特性等劣化。

[0012] 本发明鉴于这样的情况而进行,目的在于提供耐久性和压缩永久变形特性二者的特性优异的防振橡胶组合物及使用其的防振橡胶。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为了达成上述目的,本发明的第 1 要旨是一种防振橡胶组合物,其含有下述的(A)~(C)成分:

[0015] (A) 二烯系橡胶;

[0016] (B) 将 BET 比表面积为  $180\sim 230\text{m}^2/\text{g}$  的范围的二氧化硅以硅烷偶联剂进行表面处理而获得的前处理二氧化硅；

[0017] (C) 硫，

[0018] 所述(B)成分中的硅烷偶联剂的反应量为 6.5 重量%以上，且硅烷偶联剂的未反应量为  $0.5\sim 2.5$  重量%的范围。

[0019] 另外，本发明的第 2 要旨是防振橡胶，其使用上述防振橡胶组合物。

[0020] 即，本发明人等为了得到耐久性和压缩永久变形特性二者的特性优异的防振橡胶组合物，进行了反复深入研究。以往的前处理二氧化硅中，认为表面处理后的硅烷偶联剂的未反应成分对橡胶的特性造成不良影响，故为了安全等，在表面处理后的乙醇、丙酮等进行洗涤作业，将未与二氧化硅化学键合的未反应的硅烷偶联剂去除，这是技术常识。本发明人等继续研究该前处理二氧化硅，其结果查明，与上述技术常识相反，在使用表面处理后的乙醇等洗涤、特意使硅烷偶联剂的未反应成分残存的前处理二氧化硅的情况下，防振橡胶的耐久性提高。即发现，硅烷偶联剂的反应量设定为 6.5 重量%以上时，耐久性提高，且硅烷偶联剂的未反应量设定为  $0.5\sim 2.5$  重量%的范围时，耐久性进一步提高，还可以兼有压缩永久变形特性，从而完成了本发明。

[0021] 此处，反应量是指通过表面处理与二氧化硅化学键合的硅烷偶联剂的量(重量%)，未反应量是指未与二氧化硅化学键合的硅烷偶联剂的量(重量%)。

[0022] 上述反应量及未反应量例如可以通过差热分析计(TG-DTA)而测定。

[0023] 发明的效果

[0024] 如上所述，本发明的防振橡胶组合物含有二烯系橡胶、将 BET 比表面积为  $180\sim 230\text{m}^2/\text{g}$  的范围的二氧化硅以硅烷偶联剂进行表面处理而获得的前处理二氧化硅、以及硫。并且，因为上述前处理二氧化硅的硅烷偶联剂的反应量设定为 6.5 重量%以上，所以耐久性提高，与此同时，因为硅烷偶联剂的未反应量设定为  $0.5\sim 2.5$  重量%的范围，所以也可以兼有压缩永久变形特性。另外，因为使用了前处理二氧化硅，所以二氧化硅的再凝集被抑制，可以改善未硫化橡胶的粘度上升导致的贮藏稳定性的变差。进而，上述前处理二氧化硅中使用的二氧化硅是 BET 比表面积为  $180\sim 230\text{m}^2/\text{g}$  的范围的小粒径二氧化硅，故作业性也提高。

[0025] 另外，上述(B)成分的前处理二氧化硅的配合量相对于上述(A)成分的二烯系橡胶 100 重量份为  $20\sim 60$  重量份的范围时，耐久性和压缩永久变形特性的平衡变好。

[0026] 上述硅烷偶联剂的投入量相对于表面处理前的二氧化硅 100 重量%为  $8\sim 18$  重量%的范围时，耐久性和压缩永久变形特性的平衡变得更好。

[0027] 上述(B)成分的前处理二氧化硅是未经洗涤的前处理二氧化硅时，可以省略以往那样表面处理后的乙醇等的洗涤工序，故可以谋求成本下降。

[0028] 上述(C)成分的硫的配合量相对于上述(A)成分的二烯系橡胶 100 重量份为 1.5 重量份以上时，可以在不要求那么高耐热性的用途(例如车辆悬挂部件等)中使用。

## 具体实施方式

[0029] 接着，对本发明的实施方式具体说明。但是，本发明不限于该实施方式。

[0030] 本发明的防振橡胶组合物可以使用二烯系橡胶(A 成分)、特定的前处理二氧化硅

(B 成分)、硫(C 成分)而获得。

[0031] 此处,本发明的最大特征在于,上述特定的前处理二氧化硅(B 成分)的硅烷偶联剂的反应量设定为 6.5 重量%以上,且硅烷偶联剂的未反应量设定为 0.5~2.5 重量%(以下有时省略为仅“%”)的范围。

[0032] 《二烯系橡胶(A 成分)》

[0033] 作为上述二烯系橡胶(A 成分),例如可列举天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)等。它们可以单独使用或者组合 2 种以上使用。它们中,从耐久性的角度出发,优选为天然橡胶。

[0034] 《特定的前处理二氧化硅(B 成分)》

[0035] 上述特定的前处理二氧化硅(B 成分)是将 BET 比表面积为 180~230m<sup>2</sup>/g 的范围的二氧化硅以硅烷偶联剂(表面处理剂)进行表面处理而获得的。

[0036] 上述处理前的二氧化硅的 BET 比表面积为 180~230m<sup>2</sup>/g 的范围。即,BET 比表面积过小时,粒径过大,故耐久性变差,相反 BET 比表面积过大时,粒径过小,故难以分散到二烯系橡胶(A 成分)中,作业性变差。此处,上述 BET 比表面积可以按照例如 ISO 5794/1 进行测定。

[0037] 作为上述二氧化硅,例如可以使用晶态二氧化硅、非晶态二氧化硅等。另外,上述二氧化硅的平均粒径(二次粒径)优选使用 5~30 μm 的范围的平均粒径。上述二氧化硅的平均粒径例如可以使用激光衍射散射式粒度分布测定装置进行测定。

[0038] 另外,如前所述,上述特定的前处理二氧化硅(B 成分)设定为,硅烷偶联剂的反应量为 6.5% 以上,硅烷偶联剂的未反应量为 0.5~2.5% 的范围。

[0039] 予以说明,上述反应量及未反应量例如可以使用差热分析计(TG-DTA)等进行测定。热重分析仪(TG)是连续检出记录试料的随温度变化所产生的重量变化的装置,差热分析计(DTA)是将试料与基准物质的温度差作为温度的函数而测定的装置,通过结合使用 TG 和 DTA,可以测定重量变化。

[0040] 具体说明上述反应量的算出方法,首先,利用差热分析计(TG-DTA)对前处理二氧化硅(B 成分)进行测定,从而分别算出二氧化硅成分的重量和硅烷偶联剂的重量。接着,对前处理二氧化硅(B 成分),利用乙醇、丙酮洗涤硅烷偶联剂的未反应成分,利用差热分析计(TG-DTA)进行测定,从而由洗涤前和洗涤后的硅烷偶联剂的重量之差算出反应量。

[0041] < 反应量 >

[0042] 上述特定的前处理二氧化硅(B 成分)的反应量为 6.5% 以上,优选为 7.5% 以上。即,其原因在于,反应量过低时,耐久性劣化。

[0043] < 未反应量 >

[0044] 上述特定的前处理二氧化硅(B 成分)的未反应量设定为 0.5~2.5% 的范围,优选为 0.8~1.5% 的范围。即,其原因在于如果未反应量过低,则耐久性劣化,相反如果未反应量过高,则压缩永久变形特性变差。

[0045] 此处,上述反应量和未反应量的合计量优选为 7.8~10.0% 的范围。

[0046] 另外,上述反应量和未反应量的重量比优选为反应量 / 未反应量 = 5/1~10/1 的范围。

[0047] 另外,上述特定的前处理二氧化硅(B 成分)可以通过调整硅烷偶联剂(表面处理

剂)的投入量、反应时间、反应温度等而获得。

[0048] 上述特定的前处理二氧化硅(B成分)例如可以如下制造。即,将BET比表面积为 $180\sim 230\text{m}^2/\text{g}$ 的范围的二氧化硅和规定量的硅烷偶联剂混合而获得。

[0049] 更具体而言,上述硅烷偶联剂的投入量相对于表面处理前的二氧化硅100%优选为 $8\sim 18\%$ 的范围,特别优选为 $11\sim 15\%$ 的范围。

[0050] 作为上述硅烷偶联剂,例如可列举双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、硫氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0051] 予以说明,上述硅烷偶联剂在用于要求高耐热性的用途(例如发动机支座等)的情况下,使用分子中硫(S)原子的含量少(例如S原子为0个或者1个)的硅烷偶联剂,在用于不要求那么高耐热性的用途(例如车辆悬挂部件等)的情况下,也可以使用分子中硫(S)原子的含量多(例如S原子为2个以上)的硅烷偶联剂。

[0052] 另外,用硅烷偶联剂进行过表面处理的前处理二氧化硅(B成分)的硫(S)原子的量,例如可以通过使用透射电子显微镜(TEM)结合电子能量损失谱(EELS)的TEM-EELS,对上述二氧化硅表面进行元素分析等而检出。

[0053] 上述表面处理的条件为,温度优选为 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 的范围,特别优选为 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的范围,反应时间优选为 $15\sim 60$ 分钟的范围,特别优选为 $15\sim 30$ 分钟的范围。

[0054] 这样获得的特定的前处理二氧化硅(B成分)的配合量相对于上述二烯系橡胶100重量份(以下简称“份”)优选为 $20\sim 60$ 份的范围,特别优选为 $25\sim 45$ 份的范围。即,其原因在于,B成分的配合量过少时,补强性不充分且耐久性变差,相反B成分的配合量过多时,未硫化橡胶的粘度变高,加工性变差。

[0055] 《硫(C成分)》

[0056] 上述硫(C成分)的配合量根据防振橡胶组合物的耐热性的有无而异。例如,在用于不要求那么高耐热性的用途(例如车辆悬挂部件等)的情况下,上述硫(C成分)的配合量相对于上述二烯系橡胶100份优选为1.5份以上进行配合,特别优选为 $1.5\sim 4.0$ 份的范围,最优选为 $2.0\sim 3.0$ 份的范围。

[0057] 另一方面,在用于要求高耐热性的用途(例如发动机支座等)的情况下,上述硫(C成分)的配合量相对于上述二烯系橡胶100份优选为低于1.5份,特别优选为1.0份以下,最优选为0.7份以下。

[0058] 本发明的防振橡胶组合物中,除上述A~C成分以外,也可根据需要适当配合硫化促进剂、硫化助剂、抗老化剂、操作油、碳黑、加工助剂等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0059] 《硫化促进剂》

[0060] 作为上述硫化促进剂,例如可列举噻唑系、次磺酰胺系、秋兰姆系、醛氨系、胺醛系、胍系、硫脲系等硫化促进剂。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。它们中,从硫化反应性优异的角度出发,优选为次磺酰胺系硫化促进剂。

[0061] 上述硫化促进剂的配合量相对于上述二烯系橡胶(A成分)100份优选为 $0.1\sim 10$ 份的范围,特别优选为 $0.5\sim 3$ 份的范围。

[0062] 作为上述噻唑系硫化促进剂,例如可列举二硫化二苯并噻唑(MBTS)、2-巯基苯并

噻唑(MBT)、2-巯基苯并噻唑钠盐(NaMBT)、2-巯基苯并噻唑锌盐(ZnMBT)等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。它们中,从硫化反应性优异的角度出发,优选为二硫化二苯并噻唑(MBTS)、2-巯基苯并噻唑(MBT)。

[0063] 作为上述次磺酰胺系硫化促进剂,例如可列举N-氧二乙撑基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NOBS)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(BBS)、N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0064] 作为上述秋兰姆硫化促进剂,例如可列举四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)、四乙基秋兰姆二硫化物(TETD)、四丁基秋兰姆二硫化物(TBTD)、四(2-乙基己基)秋兰姆二硫化物(TOT)、四苄基秋兰姆二硫化物(TBzTD)等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0065] 《硫化助剂》

[0066] 作为上述硫化助剂,例如可列举氧化锌(ZnO)、硬脂酸、氧化镁等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0067] 上述硫化助剂的配合量相对于上述二烯系橡胶(A成分)100份优选为1~25份的范围,特别优选为3~10份的范围。

[0068] 《抗老化剂》

[0069] 作为上述抗老化剂,例如可列举氨基甲酸酯系抗老化剂、对苯二胺系抗老化剂、苯酚系抗老化剂、二苯胺系抗老化剂、喹啉系抗老化剂、咪唑系抗老化剂、石蜡类等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0070] 上述抗老化剂的配合量相对于上述二烯系橡胶(A成分)100份优选为1~10份的范围,特别优选为2~5份的范围。

[0071] 《操作油》

[0072] 作为上述操作油,例如可列举环烷系油、石蜡系油、芳香系油等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0073] 上述操作油的配合量相对于上述二烯系橡胶(A成分)100份优选为1~50份的范围,特别优选为3~30份的范围。

[0074] 《碳黑》

[0075] 作为上述碳黑,例如可列举SAF级、ISAF级、HAF级、MAF级、FEF级、GPF级、SRF级、FT级、MT级等各种等级的碳黑。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0076] 从混炼加工性的角度出发,上述碳黑的配合量相对于上述二烯系橡胶100份优选为1~80份的范围,特别优选为1~30份的范围。

[0077] 《加工助剂》

[0078] 作为上述加工助剂,例如可列举脂肪酸金属系、脂肪酸金属盐系、脂肪酸酯系等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0079] 上述加工助剂的配合量相对于上述二烯系橡胶(A成分)100份优选为0.5~10份的范围,特别优选为1~5份的范围。

[0080] 本发明的防振橡胶组合物例如可以如下进行制备。即,将上述二烯系橡胶(A成分)、特定的前处理二氧化硅(B成分)、和根据需要添加的硫化助剂、抗老化剂、操作油等适当配合,使用班伯里密炼机等将其从约50℃的温度开始混炼,在100~160℃下进行3~5分钟左右的混炼。接着,在其中适当配合硫(C成分)、硫化促进剂等,使用开炼机在规定条件(例

如 50℃ ×4 分钟)下混炼,从而制备防振橡胶组合物。然后,将得到的防振橡胶组合物在高温(150~170℃)下进行 5~30 分钟硫化,从而制造防振橡胶。

[0081] 本发明的防振橡胶组合物通常具有下述的硫化物特性。

[0082] [压缩永久变形]

[0083] 将防振橡胶组合物在 160℃ ×30 分钟条件下加压硫化成形,制作试验片。接着,按照 JIS K6262,在使上述试验片压缩 25% 的状态下测定 85℃ ×72 小时后的压缩永久变形(%)。

[0084] 压缩永久变形优选为 45% 以下,特别优选为 40% 以下。

[0085] 实施例

[0086] 接着,对实施例与比较例一起进行说明。但是,本发明不限于这些实施例。

[0087] 首先,在实施例及比较例之前,准备下述所示的材料。

[0088] [二烯系橡胶(A成分)]

[0089] 天然橡胶(RSS#3)

[0090] [前处理二氧化硅(B成分)]

[0091] <前处理二氧化硅 A~E(实施例用)、前处理二氧化硅 b、c(比较例用)>

[0092] 如下所述,制备各前处理二氧化硅。即,将二氧化硅(Tosoh Silica Corporation 制、VN3、BET 比表面积:180~230m<sup>2</sup>/g)以硅烷偶联剂(Evonik Degussa Japan Co.,Ltd. 制、Si69)进行表面处理制备成控制了硅烷偶联剂的反应量及未反应量的前处理二氧化硅。

[0093] 各二氧化硅的硅烷偶联剂的投入量(%)、前处理温度(℃)、前处理时间(分钟)、硅烷偶联剂的反应量(%)、未反应量(%)如下述的表 1 及表 2 所示。

[0094] 予以说明,上述硅烷偶联剂的反应量及未反应量是使用差热分析计(TG-DTA)(SII NanoTechnology Inc. 制)在氮气气氛中、温度为 RT(20℃)→600℃(20℃/分钟)、试料量约 5mg 的条件下进行测定的。

[0095] <前处理二氧化硅 a(比较例用)>

[0096] Evonik Degussa Japan Co.,Ltd. 制、カプシール 8113

[0097] [二氧化硅]

[0098] Tosoh Silica Corporation 制、VN3(BET 比表面积:180~230m<sup>2</sup>/g)

[0099] [硅烷偶联剂]

[0100] Evonik Degussa Japan Co.,Ltd. 制、Si69

[0101] [氧化锌]

[0102] Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 制、氧化锌第 2 种

[0103] [硬脂酸]

[0104] Kao Corporation 制、ルーナック S30

[0105] [抗氧化剂]

[0106] Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd. 制、ノクラック 6C

[0107] [石蜡]

[0108] Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd. 制、サンノック

[0109] [环烷系油]

[0110] Fujikoson Co.,Ltd. 制、フツコール FLEX#1150



[0111] [硫化促进剂]

[0112] Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd. 制、ノクセラー CZ-G

[0113] [硫(C成分)]

[0114] 硫(硫化剂)(鹤见化学工业社制、粉末硫)

[0115] [实施例 1]

[0116] 如下述的表 1 所示,配合作为二烯系橡胶(A成分)的天然橡胶 100 份、前处理二氧化硅 A35 份、氧化锌 5 份、硬脂酸 1 份、抗老化剂 3 份、石蜡 2 份和环烷系油 5 份,使用班伯里密炼机将其从约 50℃ 的温度开始混炼,在最高温度(150℃)下进行 4 分钟混炼。接着,在其中配合硫化促进剂 1 份、硫(硫化剂)2.5 份,使用开炼机在约 50℃ 下进行 4 分钟混炼,从而制备橡胶组合物。

[0117] [实施例 2~7、比较例 1~4]

[0118] 除各成分的种类及配合比例变为如下述的表 1 及表 2 所示以外,与实施例 1 相同地制作橡胶组合物。

[0119] [表 1]

[0120] (重量份)

[0121]

	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
天然橡胶	100	100	100	100	100	100	100
前处理二氧化硅 (种类)	35 A	35 B	35 C	35 D	35 E	20 B	60 B
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1
抗老化剂	3	3	3	3	3	3	3
石蜡	2	2	2	2	2	2	2
环烷系油	5	5	5	5	5	5	5
硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1
硫	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硅烷偶联剂的投入量(%)	13	13	8	18	13	13	13
前处理温度(℃)	120	120	120	120	100	120	120
前处理时间(分钟)	15	30	30	30	15	30	30
反应量(%)	6.7	7.6	6.6	8.1	6.5	7.6	7.6
未反应量(%)	1.5	1.1	0.5	2.5	1.7	1.1	1.1
压缩永久变形(%) (评价)	40 ○	37 ○	33 ○	44 ○	41 ○	36 ○	38 ○
静态弹簧常数(N/mm)	453	524	451	534	448	373	712
耐久性评价	34 ○	42 ○	35 ○	45 ○	36 ○	61 ○	11 ○

[0122] [表 2]

[0123] (重量份)

[0124]

	比较例			
	1	2	3	4
天然橡胶	100	100	100	100
前处理二氧化硅 (种类)	35 a	35 b	35 c	-
二氧化硅	-	-	-	30.45
硅烷偶联剂	-	-	-	4.55
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
抗老化剂	3	3	3	3
石蜡	2	2	2	2
芳香系油	5	5	5	5
硫化促进剂	1	1	1	1
硫	2.5	2.5	2.5	2.5
硅烷偶联剂的投入量 (%)	13	13	20	-
前处理温度(°C)	市售品	80	120	-
前处理时间(分钟)	市售品	15	15	-
反应量(%)	7.0	5.8	7.0	-
未反应量(%)	0.1	2.2	3.2	-
压缩永久变形(%) (评价)	33 ○	43 ○	47 ×	50 ×
静态弹簧常数(N/mm)	468	381	504	500
耐久性评价	31 ×	24 ×	37 ○	40 ○

[0125] 按照下述基准,使用这样得到的实施例及比较例的各橡胶组合物进行各特性的评价。其结果一并表示在上述表1及表2中。

[0126] [压缩永久变形]

[0127] 将各橡胶组合物在160°C×30分钟条件下加压硫化成形,制作试验片。接着,按照JIS K6262,在使上述试验片压缩25%的状态下测定85°C×72小时后的压缩永久变形(%)。

[0128] 将压缩永久变形为45以下的评价为○,超过45的评价为×

[0129] [耐久性评价]

[0130] 使用各橡胶组合物在150°C×20分钟下加压硫化,制作120mm×120mm×厚度2mm的橡胶试验片。并且,使用该橡胶试验片,冲压为JIS-3号哑铃型,反复进行0~100%的拉伸至断裂,评价其耐久性。

[0131] 耐久性评价中,将超过下述公式(1)所示的值(X)的评价为○,在公式(1)所示的值(X)以下示为×

[0132] 予以说明,公式(1)中的静态弹簧常数(Ks)如下进行测定。

[0133] <静态弹簧常数(Ks)>

[0134] 使用各橡胶组合物,利用圆板状金属配件(直径60mm、厚度6mm)对橡胶片(直径

50mm、高度 25mm)的上下表面以 170°C × 30 分钟的硫化条件进行加压,制作硫化附着的试验片。接着,使上述试验片沿圆柱轴方向压缩 7mm,从第二次往复的载荷挠度曲线读取 1.5mm 和 3.5mm 挠曲时的荷重,算出静态弹簧常数(Ks) (N/mm)。

[0135] [公式 1]

$$[0136] \quad X = 3.4E+0 \ 6e^{-5.1E-0 \ 3 \times Ks} \quad \dots (1)$$

[0137] (式中, Ks 表示静态弹簧常数。)

[0138] 从上述表 1 及表 2 的结果可知,实施例品因为使用了反应量及未反应量调整为特定的范围的前处理二氧化硅,所以可以兼有耐久性和压缩永久变形特性。

[0139] 与此相对,比较例 1 品因为使用了未反应量过小的前处理二氧化硅 a,所以耐久性劣化。

[0140] 比较例 2 品因为使用了反应量过小的前处理二氧化硅 b,所以耐久性劣化。

[0141] 比较例 3 品因为使用了未反应量过高的前处理二氧化硅 c,所以压缩永久变形特性劣化。

[0142] 比较例 4 品只是组合使用了硅烷偶联剂和二氧化硅,其只不过是使用了未经硅烷偶联剂前处理的通常的二氧化硅,所以压缩永久变形特性劣化。

[0143] 予以说明,上述实施例中虽然记载了本发明的具体形态,但是上述实施例只不过是简单的例示,并不能限定性地解释。另外,属于权利要求书的均等范围的变更均在本发明的范围内。

[0144] 产业上的可利用性

[0145] 本发明的防振橡胶组合物除可以在不要求那么高耐热性的用途(例如车辆悬挂部件、侧发动机支承(side engine mount)、构件支承等)中使用以外,还可在要求高耐热性的用途(例如发动机支座、扭转杆(torque rod)等)中使用。