

一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

加拿大 CA

2002/05/16

2,386,646

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明（1）

技術領域

本發明涉及一種用於減小和/或隔離由機械裝置產生的振動的製品，所述製品包含至少一種可用過氧化物硫化的膠料，該膠料包含基本無凝膠的丁基聚合物。在另一方面，本發明涉及一種基本無凝膠的膠料，其包含具有得自至少一種異單烯烴單體、至少一種多烯烴單體或 β -蒎烯、至少一種多烯烴交聯劑和至少一種鏈轉移劑的重複單元的至少一種聚合物，至少一種填料和過氧化物硫化體系。

背景技術

10 諸如汽車、卡車或噴氣發動機、壓縮機和工業空調機、汽車排氣系統和類似的動態設備等機械在執行過程中產生明顯的振動。該振動直接傳遞到裝設該動態設備或與其相關的支撐結構，例如汽車或飛行器架、壓縮機機架、或地板或屋頂。為了使振動從操作中的動態設備到相關支撐結構的傳遞最小化，即隔振，常見的是在動態設備和相關的支撐結構之間插入減振和/或隔振裝置。這樣的減振和/或隔振裝置的實例可以是放在用來把發動機固定到相關的汽車或卡車車架上的托架之間的振動吸收性彈性汽車或卡車發動機機座、排氣懸掛器、插在空調機或壓縮機與
15 機架或地板之間的墊等。
20

減振是重要的另一個領域是在電子工業中，例如音響、電腦相關的設備和遊戲設備。來自電動裝置的噪音常常以可聽見的噪音形式從物體中傳播出來，並且潛在地降低性能或者損壞儀器。大多數便攜的電子產品、CD 磁碟

五、發明說明（2）

機和車載電子產品對振動和衝擊尤其敏感並且必須與振動能量進行隔離，以保證合適的性能。

隔振機座通過在其之間提供彈性連接減小從一個物體到另一個物體的能量傳遞。但是，對於一種用途選擇不合
5 適的機座可能使問題更糟。不合適的機座可能減小高頻振動，但是在低頻下的共振條件可能實際上放大感應的振動。在衝擊過程中，機座通過回彈反射和返回一些能量。防止該能量返回可能延長產品壽命並防止性能問題，例如在 CD 磁碟機中的跳動和硬碟上讀/寫錯誤。

10 向彈性機座添加阻尼大大改善其響應。阻尼通過把一部分能量轉變成低級熱量而減小諧振的振幅。阻尼還耗散衝擊過程中的衝擊能。

本領域中已知的減振和/或隔振材料包括用硫化橡膠製造的各種形狀的硫化製品，例如正方形、矩形或圓柱形。
15 這些減振和/或隔振裝置可以是實心橡膠、泡沫橡膠或包圍含流體空腔的實心橡膠。已經用於這些用途中的合適的橡膠包括鹵化和非鹵化的丁基橡膠、天然橡膠和丁二烯的合成彈性聚合物及共聚物。

丁基橡膠的高阻尼性質已經眾所周知並且被利用。沿
20 著橡膠的大分子鏈的大量甲基在力學上相互干擾並減小分子對變形的響應速度。

在其許多應用中，丁基橡膠以硫化的膠料形式使用。通常用於丁基橡膠的硫化體系包括硫、醌型化合物、樹脂、給硫體和低硫高性能硫化促進劑。但是，在膠料中的

五、發明說明 (3)

硫殘餘物通常是不希望的，例如它們促進與該膠料接觸的部分的腐蝕。

優選的硫化體系基於過氧化物，因為這產生不含有害殘餘物的製品。此外，與硫磺硫化的材料相比，過氧化物硫化的膠料提供更高的耐熱性。例如，與數據機相關的發動機機座必須能在 1,000 - 5,000 小時期間承受高達 150°C 的溫度，而沒有動態特性的明顯損失，以滿足目前和預期的汽車工業標準。(例如參見 US-6,197,885-B1 和 US-5,904,220)。但是應該認識到，硫磺硫化的丁基橡膠體系具有最高 120°C 的熱穩定性，而過氧化物硫化的丁基化合物基聚合物的熱穩定性為 150 °C (例如 JP-A-172547/1994)。

如果過氧化物用於傳統丁基橡膠的交聯和硫化，則橡膠的主鏈降解並且不能獲得令人滿意地硫化的產品。作為替代，預交聯的丁基橡膠如市售的 Bayer® XL-10000(或以前為 XL-20 和 XL-50)可以用過氧化物交聯，例如參見 Walker 等人的“Journal of the Institute of the Rubber Industry”, 8(2), 1974, 64 - 68。這種特殊橡膠在通過陽離子機理進行的聚合階段中用二乙烯基苯部分交聯。

雖然所述商品預交聯聚合物在其中應用它們的許多用途中表現出優異的性能，但它們的凝膠含量至少為 50%，這有時使得在硫化過程中常用的填料和硫化劑的均勻分散困難。這增大了橡膠製品內欠硫化和過硫化的區域的可能性。使其物理性能更差並且不可預測。同時該橡膠的

五、發明說明 (4)

Mooney 粘度高，通常為 60 - 70 單位 ML(1+8，在 125 °C)，這可能導致明顯的加工困難，特別是在混煉和壓片階段。為了克服這一問題，通常向預交聯丁基橡膠中加入改善加工性能的聚合物。這樣的聚合物對於改善橡膠組合物的混煉或捏煉性質是特別有用的。它們包括天然橡膠、合成橡膠(例如 IR、BR、SBR、CR、NBR、IIR、EPM、EPDM、丙烯酸橡膠、EVA、聚胺酯橡膠、矽橡膠和氟橡膠)和熱塑性彈性體(例如苯乙烯、烯烴、氯乙烯、酯、醯胺和聚胺酯系列的彈性體)。這些改善加工性能的聚合物可以按每 100 重量份部分交聯的丁基橡膠中最多 100 重量份，優選最多 50 重量份，最優選最多 30 重量份的用量使用。但是其它橡膠的存在減弱了丁基橡膠的所述希望性能。

在一些特殊用途中，希望的是有非常低硬度的減振材料。為了降低製品的硬度，向配方中加入大量填充劑(extender)組分(50 - 200 份)如石蠟工藝用油。填充劑的減振特性不如橡膠本身好，或者填充劑向最終產品中轉載入其本身的不希望特性(例如油的滲出)。

共同未決加拿大申請 CA-2,316,741 公開了異丁烯、異戊二烯、二乙烯基苯(DVB)和鏈轉移劑如二異丁烯的聚合物，該聚合物基本沒有凝膠並且具有改善的加工性能。但是，關於過氧化物硫化和減振性能沒有記載。

用在本發明中的橡膠呈現明顯更低的 Mooney 粘度(甚至低於 10 單位)和非常高的溶解度，包括完全可溶的材

五、發明說明 (5)

料。由於這些特性，與商品預交聯丁基聚合物(ML 約 60 - 70 單位，溶解度<50 重量%)相比，它們的加工性能得到改善。同時，用鏈轉移劑修飾的這種橡膠是過氧化物可硫化的並且賦予這些膠料以過氧化物硫化體系較之硫磺硫化體系 5 的優點。

發明內容

發明總論

本發明提供一種膠料，其包含：

- a. 至少一種彈性聚合物，其包含得自至少一種 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、至少一種 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯、至少一種多烯烴交聯劑和至少一種鏈轉移劑的重複單元，所述聚合物含有小於 15 重量%的在 60 分鐘內不溶於在回流條件下沸騰的環己烷的固體物質，
- b. 至少一種填料和
- 15 c. 過氧化物硫化體系。

本發明的另一個方面是一種硫化橡膠部件，用來減小和/或分隔由機械設備產生的振動，其包含所述基本無凝膠的過氧化物可硫化膠料。

- 本發明的另一個方面是一種機械設備，其包含產生熱
- 20 量和/或振動的動態裝置和支撐所述動態裝置的靜態結構，所述靜態結構連接到所述動態裝置，並且在所述動態裝置和所述靜態結構之間在所述連接點處插入包含所述基本無凝膠的過氧化物可硫化膠料的硫化橡膠部件。

本發明還有另一個方面是一種電動機或發動機機座，

五、發明說明（6）

其包含所述基本無凝膠的過氧化物可硫化的膠料。

發明詳細說明

本發明涉及丁基橡膠聚合物。術語“丁基橡膠”、“丁基聚合物”和“丁基橡膠聚合物”在本敘述中可以互換使用。雖然使用丁基橡膠的現有技術提及通過使包含 5 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體和 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯的單體混合物反應製造的聚合物，但是，本發明具體涉及包含得自至少一種 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、至少一種 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯、至少一種多烯烴交聯劑和至少一種鏈 10 轉移劑的重複單元的彈性聚合物。本發明的丁基聚合物可以是鹵化或非鹵化的。

關於本發明，術語“基本無凝膠”應當理解為表示含有小於 15 重量%，優選小於 10 重量%，特別是小於 5 重量%的在 60 分鐘內不溶於在回流條件下沸騰的環己烷的 15 固體物質的聚合物。

本發明不限於任何特定的 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體。優選的 $C_4 - C_7$ 單烯烴是異丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、4-甲基-1-戊烯及其混合物。最優選的 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體是異丁烯。

20 此外，本發明不限於任何特定的 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴。但是，共軛或非共軛的 $C_4 - C_{14}$ 二烯烴是特別有用的。優選的 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體是異戊二烯、丁二烯、2-甲基丁二烯、2,4-二甲基丁二烯、戊間二烯(piperylene)、3-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、2-新戊基丁二烯、2-甲基-1,5-己二

五、發明說明(7)

烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、2-甲基-1,6-庚二烯、環戊二烯、甲基環戊二烯、環己二烯、1-乙炔基-環己二烯或其混合物。最優選的 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體是異戊二烯。

- 5 本發明還不限於任何特定的多烯烴交聯劑。優選地，多烯烴交聯劑是多烯鍵的烴化合物。其實例是降冰片二烯、2-異丙烯基降冰片烯、5-乙炔基-2-降冰片烯、1,3,5-己三烯、2-苯基-1,3-丁二烯、二乙炔基苯、二異丙烯基苯、二乙炔基甲苯、二乙炔基二甲苯或上述化合物的 $C_1 - C_{20}$
- 10 烷基取代衍生物。更優選地，多烯烴交聯劑是二乙炔基苯、二異丙烯基苯、二乙炔基甲苯、二乙炔基二甲苯或所述化合物的 $C_1 - C_{20}$ 烷基取代衍生物。最優選地，多烯烴交聯劑是二乙炔基苯或二異丙烯基苯。

- 正如本領域技術人員應當清楚的，優選的多烯烴單體
- 15 和多烯烴交聯劑的化學分子式相互重疊。本領域技術人員應當理解，這些化合物之間的差異是功能上的差異。單體容易在一維上增長，而交聯劑容易以兩個或多個鏈反應。如果化合物在給定條件下反應，作為交聯劑還是作為單體通過一些非常有限的初步實驗可以容易地、明白無誤地直接獲得。雖然交聯劑濃度增大將導致聚合物內交聯密度的
- 20 直接相關的增大，但是單體濃度的增大通常不會以相同方式影響交聯密度。如果在反應混合物中按最多 5 莫耳%的量存在，優選的多烯烴單體將不會導致交聯。

進而，本發明還不限於任何特定的鏈轉移劑。但是，

五、發明說明 (8)

鏈轉移劑優選應該是強鏈轉移劑，即它應該能與不斷增長的聚合物鏈反應，停止其進一步增長並且隨後引發新的聚合物鏈。鏈轉移劑的種類和用量取決於交聯劑的用量。在低交聯劑濃度下，可以採用低的鏈轉移劑量和/或弱的鏈轉移劑。但是隨著交聯劑濃度增大，鏈轉移劑濃度應該增大和/或應該選擇更強的鏈轉移劑。應該避免使用弱鏈轉移劑，因為太多可能降低溶劑混合物的極性並且還使得所述方法不經濟。鏈轉移劑的強度可以按傳統確定，例如參見 J. Macromol. Sci.-Chem., A1(6) 第 995 - 1004 頁 (1967)。稱為轉移常數的數表示其強度。根據在該文章中公開的值，1-丁烯的轉移常數為 0。優選地，鏈轉移劑的轉移係數為至少 10，更優選至少 50。有用的鏈轉移劑的非限制性實施例是戊間二烯、1-甲基環庚烯、1-甲基-1-環戊烯、2-乙基-1-己烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、茚和它們的混合物。最優選的鏈轉移劑是 2,4,4-三甲基-1-戊烯。

優選地，待聚合的單體混合物包含 65 - 98.98 重量%的至少一種 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、1.0 - 20 重量%的至少一種 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯、0.01 - 15 重量%的多官能交聯劑和 0.01 - 10 重量%的鏈轉移劑。更優選地，該單體混合物包含 70 - 98.89 重量%的 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、1.0 - 10 重量%的 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯、0.05 - 10 重量%的多官能交聯劑和 0.05 - 10 重量%的鏈轉移劑。最優選地，該單體混合物包含 85 - 98.85 重量%的 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、1.0 - 5 重量%的 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單

五、發明說明(9)

體或 β -蒎烯、0.1 - 5 重量%的多官能交聯劑和 0.05 - 5 重量%的鏈轉移劑。很明顯，對於本領域技術人員來說，所有單體的總量將達到 100 重量%。

所述單體混合物可以含有少量的一種或多種附加的可
5 聚合共聚單體。例如，該單體混合物可以含有少量苯乙烯系單體。優選的苯乙烯系單體是對甲基苯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、茚(包括茚的衍生物)及其混合物。如果存在，優選的是使用最多為單體混合物重量的 5.0%的苯乙烯系單體。 $C_4 - C_7$ 異單
10 烯烴單體和/或 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體的值必須因此調節，以再得到 100 重量%的總量。

甚至在單體混合物中使用其它單體是可能的，當然，條件是它們可以與單體混合物中的其它單體共聚。

本發明不限於製造/聚合該單體混合物的特定過程。這
15 種聚合對於本領域技術人員是熟知的，並且通常包括使上述反應混合物與催化劑體系接觸。優選地，聚合反應在丁基聚合物生產中傳統的溫度下進行，例如 $-100^{\circ}\text{C} - +50^{\circ}\text{C}$ 。可以藉在溶液中聚合或者藉淤漿聚合法生產所述聚合物。聚合優選的是在懸浮液(漿料法)中進行，例如參見
20 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, 卷 A23; 編者 Elvers 等，290 - 292 頁)。

本發明的聚合物優選具有 5 - 40 單位的 Mooney 粘度 ML(1+8，在 125°C)，更優選為 7 - 35 單位。

五、發明說明（10）

作為一個實例，在一個實施方案中，在惰性脂肪族烴稀釋劑（例如正己烷）和包含主要量(80 - 99 莫耳%)的二烷基鋁鹵化物(例如二乙基氯化鋁)、少量(1 - 20 莫耳%)單烷基鋁二鹵化物(例如異丁基二氯化鋁)和少量(0.01 - 10 ppm)的至少一種選自水、鋁氧烷(例如甲基鋁氧烷)及其混合物的成分的催化劑混合物存在下進行聚合。當然，傳統上用來生產丁基聚合物的其它催化劑體系可以用來生產用於本文中的丁基聚合物，例如參見 Joseph P. Kennedy 的“烯烴的陽離子聚合：一個重要發現”(John Wiley & Sons, Inc. © 1975, 10 - 12 頁)。

可以連續或間歇地進行聚合。在連續操作的情況下，該方法優選用以下三種進料流進行：

- I) 溶劑/稀釋劑+異單烯烴（優選異丁烯）
- II) 多烯烴(優選二烯、間戊二烯)，多官能交聯劑和鏈轉移劑
- III) 催化劑

在間歇操作的情況下，該方法例如可以如下進行：預冷卻到反應溫度的反應器中載入溶劑或稀釋劑和反應物。然後以稀溶液形式泵入引發劑，其送入方式使得聚合熱可以毫無問題地耗散。反應過程可以利用熱的產生來監控。

該聚合物可以被鹵化。優選地，鹵化的丁基聚合物是溴化或氯化的。優選地，鹵素量為聚合物重量的 0.1 - 8%，更優選為 0.5 - 4%，最優選為 1.0 - 3.0%。鹵化的四元聚合物通常通過鹵化預先生產的得自上述單體混合物的

五、發明說明 (11)

- 四元聚合物產生。但是，其它可能性對於本領域技術人員是已知的。生產鹵化四元聚合物的一種方法公開在美國專利 5,886,106 中。因此，通過用鹵化劑如氯或溴處理細分散的丁基橡膠或者通過在混煉設備中強烈混煉溴化劑如
- 5 N-溴代琥珀醯亞胺和預先製造的丁基橡膠來生產溴化的丁基橡膠，可以生產鹵化的丁基橡膠。另外，通過用相應的溴化劑處理預先製造的丁基聚合物在合適的有機溶劑中的溶液或分散體，可以生產鹵化的丁基橡膠。更詳細地參見
- 10 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, 卷 A23; 編者 Elvers 等人，314, 316 - 317 頁)。在該過程中的鹵化量可以控制，使得最終聚合物具有上文所述的優選鹵素量。

所述膠料還包含至少一種活性或非活性的填料。填料優選的是：

- 15 - 高度分散的二氧化矽，例如通過矽酸鹽溶液的沉澱或鹵化矽的火燄水解製造的，其比表面積為 5 - 1000 m²/g，一次顆粒尺寸為 10 - 400 nm；二氧化矽任選地還可以與其它金屬氧化物如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr 和 Ti 的氧化物的混合氧化物形式存在；
- 20 - 合成矽酸鹽，如矽酸鋁和鹼土金屬矽酸鹽如矽酸鎂或矽酸鈣，BET 比表面積為 20 - 400 m²/g，一次顆粒直徑為 10 - 400 nm；
- 天然矽酸鹽，如高嶺土和其它天然出產的二氧化矽；

五、發明說明 (12)

- 玻璃纖維和玻璃纖維製品(編織品、壓出物)或玻璃微珠；

- 金屬氧化物，如氧化鋅、氧化鈣、氧化鎂和氧化鋁；

5 - 金屬碳酸鹽，如碳酸鎂、碳酸鈣和碳酸鋅；

- 金屬氫氧化物，例如氫氧化鋁和氫氧化鎂；

- 炭黑；這裏使用的炭黑通過燈炭黑、爐黑或天然氣炭黑法製造，並且優選的是 BET(DIN 66 131)比表面積為 20 - 200 m²/g，例如 SAF、ISAF、HAF、FEF 或 GPF 炭
10 黑；

- 橡膠凝膠，尤其是基於聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物和聚氯丁烯者；

或它們的混合物。

優選的礦物填料包括二氧化矽、矽酸鹽、粘土如膨潤
15 土、石膏、氧化鋁、二氧化鈦、滑石、它們的混合物等。
這些礦物顆粒在其表面上具有羥基，使它們是親水且疏油的。這加劇了獲得在填料顆粒與四元聚合物之間的良好相互作用的難度。由於許多目的，優選的礦物是二氧化矽，尤其是矽酸鈉的二氧化碳沉澱法製造的二氧化矽。適用於
20 本發明的用途的乾燥無定形二氧化矽顆粒可以具有 1 - 100 微米的平均團聚顆粒尺寸，優選為 10 - 50 微米，最優選為 10 - 25 微米。優選的是小於 10 體積%的團聚顆粒的尺寸小於 5 微米或大於 50 微米。合適的無定形乾燥二氧化矽通常具有 50 - 450 平方米/克的根據 DIN(Deutsche

五、發明說明 (13)

Industrie Norm) 66131 測定的 BET 表面積，和 150 - 400 克/100 克二氧化矽的根據 DIN53601 測定的 DBP 吸收率，以及 0 - 10 重量%的根據 ISO 787/11 測定的乾燥損失。合適的二氧化矽填料可以按商品名 HiSil[®] 210、HiSil[®] 233 和 5 HiSil[®] 243 從 PPG Industries Inc.獲得。同樣合適的是得自 Bayer AG 的 Vulkasil[®] S 和 Vulkasil[®] N。

在本發明膠料中使用炭黑和礦物填料的組合可能是有利的。在這種組合中，礦物填料與炭黑的比例通常在 0.05 - 20 範圍內，優選為 0.1 - 10。對於本發明的橡膠組
10 合物，按 20 - 200 重量份，優選 30 - 150 重量份，更優選 40 - 100 重量份的用量含有炭黑通常是有利的。

所述膠料還包含至少一種過氧化物硫化體系。本發明不限於特定的過氧化物硫化體系。例如，無機或有機過氧化物是合適的。優選的是有機過氧化物如二烷基過氧化
15 物、酮縮醇過氧化物、芳烷基過氧化物、過氧化物醚、過氧化物酯，例如二第三丁基過氧化物、雙-(第三丁基過氧異丙基)-苯、二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)-己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)-己烯-(3)、1,1-雙-(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過
20 氧化苯甲醯、第三丁基枯基過氧化物和第三丁基過苯甲酸酯。通常，膠料中的過氧化物量為 1 - 10 phr(每 100 橡膠)，優選為 1 - 5 phr。隨後的硫化通常在 100 - 200°C，優選為 130 - 180°C 的溫度下進行。過氧化物可以按聚合物結合 (bound) 形式有利地應用。合適的體系是可以購得

五、發明說明 (14)

的，如得自 Rhein Chemie Rheinau GmbH, D 的 Polydispersion T(VC)D-40(=聚合物結合的二第三丁基過氧基-異丙基苯)。

即使不是優選的，所述膠料也可以進一步包含其它天然或合成橡膠，如 BR(聚丁二烯)、ABR(丁二烯/丙烯酸-C₁-C₄ 烷基酯-共聚物)、CR(聚氯丁烯)、IR(聚異戊二烯)、苯乙烯含量為 1 - 60 重量%的 SBR(苯乙烯/丁二烯共聚物)、NBR(丙烯腈含量為 5 - 60 重量%的丁二烯/丙烯腈共聚物)、HNBR(部分或全部鹵化的 NBR 橡膠)、EPDM(乙烯/丙烯/二烯共聚物)、FKM(含氟聚合物或氟橡膠)以及所給出的聚合物的混合物。

本發明的橡膠組合物可以進一步含有用於橡膠的輔助產物，如反應促進劑、硫化促進劑、硫化促進助劑、抗氧化劑、發泡劑、抗老化劑、熱穩定劑、光穩定劑、臭氧穩定劑、加工助劑、增塑劑、增粘劑、起泡劑、染料、顏料、蠟、填充劑、有機酸、抑制劑、金屬氧化物、和活化劑如三乙醇胺、聚乙二醇、己三醇等，這些對橡膠工業是已知的。按傳統量應用橡膠助劑，其尤其取決於預定的用途。傳統的用量是 0.1 - 50 重量%，以橡膠為基準計。優選地，該組合物還包含 0.1 - 20 phr 的有機脂肪酸，優選的是在分子中具有一個、兩個或多個碳雙鍵的不飽和脂肪酸，其更優選包含 10 重量%或更多在其分子中具有至少一個共軛碳-碳雙鍵的共軛二烯酸。優選地，這些脂肪酸有 8 - 22 個碳原子，更優選 12 - 18 個碳原子。實施例包

五、發明說明 (15)

括硬脂酸、棕櫚酸和油酸以及它們的鈣-、鋅-、鎂-、鉀-和銨鹽。

在 25 - 200°C 的升高的溫度下，把最終的膠料的成分適當地混煉在一起。通常混煉時間不超過 1 小時，並且
5 2 - 30 分鐘的時間通常是足夠的。該混煉在密煉機如 Banbury 密煉機、Haake 或 Brabender 小型密煉機中合適地進行。雙輥開煉機還提供添加劑在彈性體內的良好分散。擠出機也提供良好的混煉，並使混煉時間縮短。可以分兩個或多個階段進行混煉，並且可以在不同設備中進行混
10 煉，例如一個階段在密煉機中進行，一個階段在擠出機中進行。但是，應該注意，在混煉階段沒有不希望預交聯 (= 過早硫化) 發生。對於混煉和硫化，還參見：Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, 第 66 頁及之後的部分(混煉)和 Vol. 17, 第 666 頁及之後的
15 部分(硫化)。

此外，本發明提供成型的橡膠部件，或者是實心的、泡沫的或流體填充的，用於分隔和減小機械設備產生的振動，其包含本發明的膠料。更具體地，本發明提供包含產生熱和/或振動的動態裝置如汽車發動機和電動機以及支
20 撐所述動態裝置的靜態結構如汽車車架的機械設備，所述靜態裝置例如藉由把連接到車架的托架和發動機固定在一起連接到所述動態裝置上，並且在所述動態裝置和所述靜態結構之間在所述連接點處插入硫化橡膠振動分隔和/或減振部件，例如夾在發動機和車架托架之間的一個或多個

五、發明說明 (16)

圓盤形橡膠部件。本發明提供的改進包括利用成型的硫化組合物作為所述橡膠部件，所述硫化組合物包含所述過氧化物可硫化的膠料。成型製品如發動機機座的硫化可以在加熱的壓制機中在本領域技術人員公知的條件下進行。硫化時間受製品厚度和硫化劑的濃度和種類以及在使用鹵化聚合物時鹵化聚合物的初始鹵素含量影響。但是，硫化參數可以容易地用少數實驗確定，例如利用本領域熟知的實驗室表征裝置，Monsanto Oscillating Disc Cure Rheometer (詳細描述在 American Society for Testing and Materials, Standard ASTM D2084 中)。另外，所述可硫化組合物可以注塑成型，以形成成型製品，並在模具中保持足夠的時間以形成硫化的成型製品。

本發明的組合物可以用於生產減振和/或隔振部件，其用來分隔或減小來自電動機、發動機等的振動的影響。其特別適合用來生產控制振動的彈性機架，如汽車車身和發動機機架；汽車排氣懸掛裝置；減震器(緩衝器)；襯套；汽車懸掛減震器等。

這些組合物特別用於汽車發動機機架的組裝，其可以承受最高約 150°C 的高操作溫度。在這樣的應用中，圓盤形的模塑製品置於發動機和汽車車架托架之間，然後把車架固定在一起以便把發動機固定在車架上。對於 hydromounts 的高品質隔振用途，即包封流體的橡膠是希望的。所包封的液體一般是高沸點的。該液體通常選自二元醇如乙二醇和丙二醇。該組合物還可以用作承受振動和

五、發明說明（17）

最高約 150°C 的高操作溫度的包含電子裝置系統的部件，
例如在車載電子裝置中。

通過以下實施例進一步敘述本發明。

實施例

- 5 藉由冷凝蒸氣相把用作聚合稀釋劑的氯甲烷(Dow Chemical)和異丁烯單體(Matheson, 99%)轉移到反應器中。氯化鋁(99.99%)、異戊二烯(99%)和 2,4,4-三甲基-1-戊烯(97%)得自 Aldrich。藉使用得自 Aldrich 的抑制劑排出一
10 64%)得自 Dow Chemical。

使用得自 C. W. Brabender 的由驅動單元(Plasticorder[®] 型 PL-V151)和數據接口模件組成的小型封閉式混合機 (Brabender MIM)進行膠料與炭黑(IRB#7)和過氧化物 (DI-CUP 40C, Struktol Canada Ltd.) 的混煉。

- 15 在 Monsanto MV 2000 Mooney Viscometer ML(1+8，在 125°C)上根據 ASTM 標準 D-1646 進行 Mooney 粘度測定。

- 在 Monsanto MDR 2000(E)上根據 ASTM 標準 D-5289 進行 Moving Die Rheometer (MDR)測定。上口模通過 1 度
20 的小弧振蕩。

在樣品於環己烷中回流 60 分鐘後測定聚合物的溶解度。

使用裝有 Allan-Bradley Programmable Controller 的 Electric Press (電動壓制機) 硫化。

五、發明說明 (18)

使用 Instron Testmaster Automation System, Model 4464 進行應力-應變測試。

實施例 1

- 使用以下配方配製可溶部分含量為 25.2 重量%且
- 5 Mooney 粘度為 63.6 單位 ML(1+8, 在 125°C)的市售預交聯丁基聚合物(XL-10000):

聚合物: 100 phr

炭黑(IRB#7): 50 phr

過氧化物(DI-CUP 40C): 1.0phr

- 10 在 Brabender 密煉機(容量約 75 毫升)中進行混煉。起始溫度為 60°C 並且混煉速度為 50 rpm。進行以下步驟:

0 分鐘: 加入聚合物

1.5 分鐘: 加入炭黑, 按增量方式

7.0 分鐘: 加入過氧化物

- 15 8.0 分鐘: 排出混煉膠

所得的膠料通過小輥距開煉機(6"×12")6 次。

該膠料(膠料 1)隨後在 160°C 硫化並測試。Shore A2 硬度為 58 點, 扯斷伸長率為 152%。

實施例 2

- 20 向 50 mL 的 Erlenmeyer 燒瓶中加入 0.45 克 AlCl₃, 然後在 -30°C 加入 100mL 氯甲烷。所得的溶液在 -30°C 攪拌 30 分鐘, 然後冷卻到 -95°C, 因此形成催化劑溶液。

向裝有頂攪拌器的 2000 mL 玻璃反應器中, 在 -95°C 加入 900mL 氯甲烷, 然後在 -95°C 加入 100.0 mL 異丁烯,

五、發明說明 (19)

在室溫下加入 3.0 mL 異戊二烯，在室溫下加入 1.96 mL 商品 DVB，在室溫下加入 1.82 mL 的 2,4,4-三甲基-1-戊烯。使反應混合物冷卻到 -95°C，並加入 10.0 mL 催化劑溶液，開始反應。

- 5 在乾燥氮氣氣氛下，在 MBRAUN® 乾燥箱中進行反應。在 5 分鐘後，藉由向反應混合物中加入 10 mL 含有一些氫氧化鈉的乙醇來終止反應。

所得的聚合物在 6"×12" 開煉機上約 105°C 蒸氣凝固並乾燥，然後在 50°C 的真空烘箱中乾燥至恆重。橡膠的
10 Mooney 粘度為 8.1 單位(1'+8'，在 125°C)，並且在環己烷中的溶解度為 97.9 重量%。

使用在實施例 1 中的相同配方和方法混煉聚合物。該膠料(膠料 2)經過在 160°C 的硫化，並測試。Shore A2 硬度為 26 點，並且扯斷伸長率為 699%。

- 15 本實施例表明，與基於商品 XL-10000 者相比，基本無凝膠的聚合物可以用來獲得具有明顯更低硬度的過氧化物硫化的膠料。由於這種具有低 Mooney 粘度的聚合物在硫化時變成化學摻合的，所以，它可以用來代替工藝油而沒有與使用“傳統的”填充劑相關的滲出問題。

20 實施例 3

用與實施例 2 中所述的聚合物 2 相同的方法獲得聚合物 3，但是，在本情況下使用 4.0 mL 的 DVB 和 3.0 mL 的 2,4,4-三甲基-1-戊烯。橡膠的 Mooney 粘度為 7.5 單位(1'+8'，在 125°C)，並且在環己烷中的溶解度為 98.0 重量

五、發明說明 (20)

%。所以，對於聚合物#2 和聚合物#3，這兩種原料聚合物特徵實質上是相同的。

使用在實施例 1 中給出的相同配方和方法混煉聚合物 3。該膠料(膠料 3)經過在 160°C 的硫化，並測試。Shore 5 A2 硬度為 41 點，並且扯斷伸長率為 284%。

本實施例表明，雖然聚合物 3 的 Mooney 粘度和溶解度與聚合物 2 非常類似，但是硫化後的膠料非常不同。在本實施例情況下，Shore A2 硬度遠高於膠料#2，扯斷伸長率遠低於膠粘#2 相應的性質。所以，通過合適地調節反應 10 原料的組成(特別是 DVB 的含量和鏈轉移劑)，可以製造一些具有對具體用途設計的容易加工的、過氧化物可硫化的材料。

裝

討

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

用於振動阻尼裝置之橡膠摻合物

本發明提供一種基本無凝膠的膠料，其包含至少一種彈性聚合物，該聚合物包含得自至少一種 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、至少一種 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯、至少一種多烯烴交聯劑和至少一種鏈轉移劑的重複單元；至少一種填料和過氧化物硫化體系。本發明的另一個方面是一種硫化橡膠部件，用來減小和/或分隔由機械設備產生的振動，其包含所述基本無凝膠的過氧化物可硫化膠料。本發明的另一個方面是一種機械設備，其包含產生熱量和/或振動的動態裝置和支撐所述動態裝置的靜態結構，所述靜態結構連接到所述動態裝置，並且在所述動態裝置和所述靜態結構之間在所述連接位置處安置包含所述基本無凝膠的過氧化物可硫化膠料的硫化橡膠部件。

英文發明摘要（發明之名稱：

RUBBER COMPOUND FOR A VIBRATION DAMPENING DEVICE

The present invention provides a substantially gel-free compound comprising at least one elastomeric polymer comprising repeating units derived from at least one C_4 to C_7 isomonoolefin monomer, at least one C_4 to C_{14} multiolefin monomer or β -pinene, at least one multiolefin cross-linking agent and at least one chain transfer agent, at least one filler and a peroxide curing system. Another aspect of the invention is a vulcanized rubber part useful to dampen and/or isolate vibrations generated by mechanical devices comprising said substantially gel-free peroxide-curable compound. Yet another aspect of the invention is a mechanical device comprising a dynamic means which generates heat and/or vibrations and a static structure which supports said dynamic means and which is connected to said dynamic means and having a vulcanized rubber part comprising said substantially gel-free peroxide-curable compound interposed between said dynamic means and said static structure at said point of connection.

(一)、本案指定代表圖爲：第____圖 無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92113154

※ 申請日期：92.5.15

※IPC 分類：C08L 23/22

一、發明名稱：(中文/英文)

用於振動阻尼裝置之橡膠摻合物

RUBBER COMPOUND FOR A VIBRATION DAMPENING DEVICE

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛公司

LANXESS INC.

☐ 指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文)(簽章)

蔡君祥/CHOI, VICTOR KINGSLEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

加拿大安大略省沙尼亞市南維多街 1265 號

1265 VIDAL STREET SOUTH, SARNIA, ONTARIO N7T 7M2, CANADA

國籍：(中文/英文)

加拿大/CANADA

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 葛思基/GRONOWSKI, ADAM A.

2. 巴塔瑞/BHATTACHARJEE, SUSMITA

3. 凱撒斯/KASZAS, GABOR

國籍：(中文/英文)

1.3. 為加拿大/CANADA

2. 為印度/INDIA

(民國 98 年 04 月 07 日 送呈)
(Submitted on April 7, 2009)

六、申請專利範圍

1. 一種膠料，其包含：
 - a. 至少一種彈性體聚合物，該聚合物包含得自至少一種 $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體、至少一種 $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體或 β -蒎烯、至少一種多烯烴交聯劑和至少一種鏈轉移劑的重複單元，所述聚合物含有小於 15 重量 % 的在 60 分鐘內在回流條件下不溶於沸騰的環己烷的固體物質，及具有 Mooney 黏度 $ML(1+8@125^\circ C)$ 為 5 至 40 Mooney 單位，
 - b. 至少一種填料和
 - c. 過氧化物硫化體系。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的膠料，其中， $C_4 - C_7$ 異單烯烴單體選自異丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、4-甲基-1-戊烯及其混合物之組群。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項的膠料，其中， $C_4 - C_{14}$ 多烯烴單體選自異戊二烯、丁二烯、2-甲基丁二烯、2,4-二甲基丁二烯、戊間二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、2-新戊基丁二烯、2-甲基-1,5-己二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、2-甲基-1,6-庚二烯、環戊二烯、甲基環戊二烯、環己二烯、1-乙烯基-環己二烯及其混合物。
4. 根據申請專利範圍第 1 項的膠料，其中，多烯烴交聯劑選自降冰片二烯、2-異丙烯基降冰片烯、2-乙烯基降冰片烯、1,3,5-己三烯、2-苯基-1,3-丁二烯、二乙烯基

六、申請專利範圍

- 苯、二異丙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯或上述化合物的 $C_1 - C_{20}$ 烷基取代衍生物。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的膠料，其中，鏈轉移劑選自戊間二烯、1-甲基環庚烯、1-甲基-1-環戊烯、2-乙基-1-己烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、茚及其混合物。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的膠料，其中，過氧化物硫化體系是有機過氧化物。
7. 一種成型橡膠部件，其包含申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項的膠料。
- 10 8. 根據申請專利範圍第 7 項的橡膠部件，其中，所述橡膠部件是實心的、泡沫的或者流體充填的。
9. 根據申請專利範圍第 1 項的膠料，其用於減振裝置。
10. 根據申請專利範圍第 1 項的膠料，其用於隔振裝置。
11. 根據申請專利範圍第 9 項的膠料，其中該減振裝置是實心的，泡沫的或者流體充填的。
- 15 12. 根據申請專利範圍第 10 項的膠料，其中該隔振裝置是實心的，泡沫的或者流體填充的。