(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101426849 B
(45)授权公告日 2011.05.18

(21)申请号 200780014561.5

(22)申请日 2007.04.19

(30)优先权数据
122674/2006 2006.04.26 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.10.23

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/058563 2007.04.19

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/125819 JA 2007.11.08

(73)专利权人 NOK株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 横田敦 小岛好文

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蒋亭 苗堃

(51)Int.Cl.
C08L 23/16(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08K 3/00(2006.01)
F16J 15/10(2006.01)

(56)对比文件
US 5690768 A,1997.11.25, 说明书第5-6的表格.
JP 2003301072 A,2003.10.21, 实施例5.
US 5407989 A,1995.04.18, 比较例,表I-II.
CN 1084531 A,1994.03.30, 表3.
CN 1084531 A,1994.03.30, 表3.
US 5407989 A,1995.04.18, 比较例,表I-II.

审查员 樊耀峰

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

EPDM组合物

(57)摘要

本发明提供一种EPDM组合物,其特征在于,以乙烯/丙烯/非共轭二烯3元共聚物(EPDM)聚合物为主要成分,相对于100重量份EPDM聚合物,含有增塑剂50～200重量份、填充剂100～450重量份、硫化剂1～10重量份,优选相对于100重量份EPDM聚合物,含有增塑剂50～200重量份、作为填充剂的热解炭黑100～450重量份、硫化剂1～10重量份。即使大量配合增塑剂,也可以由该EPDM组合物得到在低脱气性和低气体透过性(低水蒸气透过性)方面优异的成型材料。

CN 101426849 B

1. 一种 EPDM 组合物，其特征在于，相对于乙烯 / 丙烯 / 非共轭二烯 3 元共聚物聚合物即 EPDM 聚合物 100 重量份，含有增塑剂 100 ～ 140 重量份、作为填充剂的热解炭黑 200 ～ 400 重量份、硫化剂 1 ～ 10 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的 EPDM 组合物，其特征在于，在安装于以电子产业为主的忌避脱气的制品的垫圈中使用。

3. 根据权利要求 2 所述的 EPDM 组合物，其特征在于，在硬盘用连接垫圈中使用。

4. 一种成型材料，其特征在于，将权利要求 1 所述的 EPDM 组合物交联而得到。

5. 根据权利要求 4 所述的成型材料，其特征在于，所述成型材料的总脱气量为 10μg/g 以下。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的成型材料，其特征在于，所述成型材料的基于湿度透过性试验的水蒸气透过系数小于 1×10^{-3}g·mm/cm^{2}24H。

EPDM 组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及 EPDM 组合物，详细而言，涉及适合作为安装在防止水分、尘埃的侵入且要求低脱气性的电子机器（例如 HDD 等的精密机器）的垫圈的成型材料等使用的 EPDM 组合物。

背景技术

[0002] 以往，已知使用 EPDM 组合物作为在 HDD 等精密机器那样的电子机器上安装的垫圈等的成型材料的技术，例如，在专利文献 1 中，对于 EPDM 材料，如果可以充分确保低脱气性（由有机材料等释放的气体量少）和低气体透过性（低水蒸气透过性），则认为可以成为作为硬盘驱动器用垫圈而值得期待的材料，提出了在 EPDM 聚合物中，不含有操作油等的增塑剂，而适合用作硬盘驱动器用垫圈的成型材料等的 EPDM 组合物。如果低脱气性差，则引起下述问题：使电子机器内部的金属部件等氧化，或使其生锈，或使其腐蚀，或使元件等劣化，给制品带来不良影响，使电子部件等的可靠性降低。另外，如果低气体透过性（低水蒸气透过性）差，则有下述危险性：例如，在硬盘驱动器等中，因水分的侵入而诱发配线短路等故障，使其不能发挥功能，因硅氧烷气体（silicone gas）等的侵入而在磁盘表面生成污染层，产生不能读入的故障。

[0003] 专利文献 1：特开 2005-255924 号公报

发明内容

[0004] 在专利文献 1 的技术中，考虑到脱气的发生及气体透过性（水蒸气透过性），而避免配合增塑剂，但作为脱气成分的烃系气体也在聚合物中含有，即使使用脱气发生少的聚合物，也不能成为根本的对策。另外，由于加工中的剪切等导致分子链切断等，有可能生成成为脱气发生的原因的低分子成分。进而由于作为垫圈要求低硬度，因而对填充剂的配合量也产生限制。

[0005] 在上述的专利文献 1 的技术中，由于是依赖于聚合物特性的配合，因而残留如下需要解决的课题：聚合物的种类受限，复合物中烃的分率高，由于低硬度化而在填充剂的配合量方面产生限制。

[0006] 因此，本发明人为解决上述残留的课题而继续研究，结果发现，不抑制增塑剂的投入，完全相反地通过配合大量增塑剂，使填充剂的大量配合成为可能，结果是，EPDM 组合物中的烃重量分率降低，可以使脱气降低，从而完成本发明。

[0007] 即，本发明的课题在于，提供一种 EPDM 组合物：即使大量配合增塑剂，也可以得到在低脱气性和低气体透过性（低水蒸气透过性）方面优异的成型材料。

[0008] 本发明的其它课题根据以下记载而明确。

[0009] 上述课题通过以下的各发明而得到解决。

[0010] 第 1 项发明为，一种 EPDM 组合物，其特征在于，以乙烯 / 丙烯 / 非共轭二烯 3 元共聚物（EPDM）聚合物为主要成分，相对于 100 重量份 EPDM 聚合物，含有增塑剂 50 ～ 200 重

量份、填充剂 100 ～ 450 重量份、硫化剂 1 ～ 10 重量份。

[0011] 第 2 项发明为，根据第 1 项所述的 EPDM 组合物，其特征在于，相对于 100 重量份 EPDM 聚合物，含有增塑剂 50 ～ 200 重量份、作为填充剂的热解炭黑 100 ～ 450 重量份、硫化剂 1 ～ 10 重量份。

[0012] 第 3 项发明为，根据第 1 或 2 项所述的 EPDM 组合物，其特征在于，相对于 100 重量份 EPDM 聚合物，含有增塑剂 100 ～ 140 重量份、作为填充剂的热解炭黑 200 ～ 400 重量份、硫化剂 1 ～ 10 重量份。

[0013] 第 4 项发明为，根据第 1 ～ 3 项中任一项所述的 EPDM 组合物，其特征在于，在安装于以电子产业为主的忌避脱气的制品的垫圈中使用。

[0014] 第 5 项发明为，根据第 4 项所述的 EPDM 组合物，其特征在于，在硬盘用连接垫圈中使用。

[0015] 第 6 项发明为，一种成型材料，其特征在于，将第 1 ～ 3 项中任一项所述的 EPDM 组合物交联而得到。

[0016] 第 7 项发明，根据第 6 项所述的成型材料，其特征在于，所述成型材料的总脱气量为 10μg/g 以下。

[0017] 第 8 项发明，根据第 6 或 7 项所述的成型材料，其特征在于，所述成型材料的基于湿度透过性试验的水蒸气透过系数小于 1×10^{-3}(g·mm/cm^{2}24H)。

[0018] 根据本发明，可以提供如下 EPDM 组合物：即使大量配合增塑剂，也可以得到在低脱气性和低气体透过性（低水蒸气透过性）方面优异的成型材料。

[0019] 另外，根据本发明，由本发明的 EPDM 组合物得到的垫圈，从其原材料性能方面来说，具有密封性、低气体透过性（低水蒸气透过性）、低脱气性等的特性，因而适于硬盘等的防尘。另外，由于可以防止水分、硅氧烷气体向硬盘驱动器内部侵入，因而可以提高垫圈的性能、品质。

具体实施方式

[0020] <EPDM>

[0021] 本发明中使用的 EPDM 聚合物是以乙烯 / 丙烯 / 非共轭二烯 3 元共聚物聚合物为主要成分的，其中，优选乙烯含量在 45 ～ 80 重量％的范围。

[0022] 作为非共轭二烯，可以使用二环戊二烯 (DCPD)、1,4- 己二烯 (1,4-HD)、二环辛二烯 (DCOD)、亚甲基降冰片烯、亚乙基降冰片烯 (ENB) 等。

[0023] 本发明中使用的 EPDM 聚合物可以仅是高分子 EPDM 聚合物，也可以是配合了低粘度 EPDM 聚合物（低分子聚合物）的物质。

[0024] 作为在本发明中使用的 EPDM 聚合物的市售品，可以例举出三井化学社制“EPT”系列等。

[0025] < 增塑剂 >

[0026] 作为在本发明的 EPDM 组合物中配合的增塑剂，可以使用在通常的橡胶、热塑性弹性体中所使用的物质。作为增塑剂的例子，可以例举出操作油、润滑油、石蜡系油等的石油系软化剂，蓖麻油、亚麻仁油、菜籽油、椰子油等的脂肪油系软化剂，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯等的酯系增塑剂，烃系寡聚物等，特别是作

为低脱气性优异的耐热增塑剂，可以举出脂肪酸酯、精制石蜡系操作油等，其中，优选分子量 Mw ＝ 500 以上的高分子量的操作油 PW380（出光兴产社制）等。

[0027] 在本发明中，相对于 100 重量份 EPDM 聚合物，增塑剂的配合量为 50 ～ 200 重量份的范围，优选 100 ～ 140 重量份的范围。

[0028] ＜填充剂＞

[0029] 作为在本发明的 EPDM 组合物中配合的填充剂，可以使用在通常橡胶中配合那样的炭黑、无机填充剂、有机填充剂等。作为炭黑，可以举出 HAF 炭黑、MAF 炭黑、FEF 炭黑、SRF 炭黑、GPF 炭黑等的炉法炭黑，FT(Fine Thermal) 炭黑、MT(Medium Thermal) 炭黑等的热解炭黑等，优选热解炭黑，其中，优选不含有硫化物、氯化物且吸油量为 0.25ml/g 以上的热解炭黑。在热解炭黑中，优选 MT 炭黑。

[0030] 在本发明中，相对于 100 重量份 EPDM 聚合物，填充剂的配合量为 100 ～ 450 重量份的范围，优选 200 ～ 400 重量份的范围。

[0031] 在本发明中，填充剂和增塑剂的配合量在发挥本发明的效果方面很重要，例如如果不含增塑剂，填充剂小于 100 重量份，则不能实现脱气量的降低（比较例 1）。如果以 50 ～ 200 重量份的范围配合增塑剂，填充剂小于 100 重量份，则硬度不充分，且不能发挥密封性、低气体透过性（低水蒸气透过性）及低脱气性中的任一种效果（比较例 2），而如果将填充剂设在 100 ～ 450 重量份的范围，则硬度、密封性、低气体透过性（低水蒸气透过性）及低脱气性中的任一种特性均良好（实施例 1,2）。另外，即使将增塑剂以 50 ～ 200 重量份的范围进行配合，如果填充剂超过 450 重量份，则变得比作为垫圈所希望的硬度硬，密封性差（比较例 3）。进而，如果将增塑剂设为小于 50 重量份，则填充剂只要小于 100 重量份则低气体透过性（低水蒸气透过性）及低脱气性中的任一种特性差（比较例 4），即使将填充剂设为 100 ～ 450 重量份的范围，也变得比作为垫圈所希望的硬度硬，密封性差（比较例 5）。

[0032] ＜硫化剂（交联剂）＞

[0033] 作为在本发明的 EPDM 组合物中配合的硫化剂，主要优选有机过氧化物，有例如二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷等。

[0034] 在本发明中，相对于 100 重量份 EPDM 聚合物，硫化剂的配合量在充分发挥交联效果方面讲 1 ～ 10 重量份的范围是适当的。

[0035] ＜交联橡胶的制法＞

[0036] 以上各成分使用混炼机，例如辊、班伯里混合机、Brabender（プラベンダ）、捏合机、高剪切型混合机、单轴挤出机、双轴挤出机等进行混炼。在混炼时，同时添加交联剂、交联助剂、胺 - 酮系或咪唑类，例如 2,2,4- 三甲基 -1,2- 二氢喹啉聚合物等的防老剂或氧化锌、水滑石等的酸接受剂等必要成分来进行混合、混炼。

[0037] 接着，通过例如注射成型、挤出成型、压缩成型、FIPG 方式分散成型 (dispenser molding) 等公知的方法成型为所希望的形状。

[0038] 接着，在过氧化物交联的情况下，在约 150 ～ 220℃下加热约 1 ～ 30 分钟左右。另外，根据需要，也可以在约 100 ～ 200℃下进行约 0.5 ～ 15 小时左右的二次交联。

[0039] 这样，垫圈成型材料必须通过化学交联或电子束、紫外线等的物理交联方法来进行交联。

[0040] ＜交联橡胶特性＞

[0041] 如上述被交联而调整的成型材料（交联橡胶）优选硬度在 20 ～ 70° (JIS Durometer type A) 的范围。这是为了在作为垫圈材料使用时实现垫圈的密封特性。优选的硬度为 30 ～ 60° 的范围。

[0042] 另外，总脱气量优选 10μg/g 以下。脱气量是将试件在 85℃进行 3 小时热抽提，测定该时的脱气量（μg/g）而求出的量。优选总脱气量小于 6μg/g。

[0043] 进而水蒸气透过系数在防止电子机器内的生锈等方面是重要的特性，水蒸气透过系数是基于湿度透过性试验而求出的。在本发明中，优选水蒸气透过系数小于 1×10^{-3}(g·mm/cm^{2}24H)。湿度透过性试验为，在圆筒状的 SUS 容器中加入蒸馏水，夹住试件，用 SUS 制的空心盖进行固定，由 70℃、100 小时后的数据求出水蒸气透过系数 (g·mm/cm^{2}24H)。

[0044] 另外，由本发明的 EPDM 组合物得到的交联橡胶优选密封性优异，所述密封性为，在将与罩一体成型的垫圈安装于实物机器泄漏试验的状态下，进行 80℃ ×168Hr 的热处理后，回复到室温，从实验机内部连续施加 30 秒 5kPa 的正压，15 秒后检查有无泄漏，由于在垫圈成型材料的压缩永久变形性差时、垫圈形状有缺陷时发生泄漏，因此，优选无泄漏的。

[0045] 实施例

[0046] 以下，通过实施例例证本发明的效果。

[0047] 实施例 1

[0048] EPDM 聚合物（三井化学社制“EPT3095”） 100 重量份

[0049] 炭黑 (Huber 公司制“Thermal MT-CB”) 200 重量份

[0050] 石蜡油（出光兴产社制“操作油 PW380”） 120 重量份

[0051] 氧化锌（三保社制） 3 重量份

[0052] 防老剂（大内新兴社制“NOCRAC MB”） 1 重量份

[0053] TAIC（日本化成社制） 1 重量份

[0054] 二枯基过氧化物 3 重量份

[0055] 用 MORIYAMA 公司制捏合机将以上各成分进行混炼，得到未硫化坯料后，用压缩成型机在温度 180℃、压缩时间 6 分钟的条件下进行交联，进而用加热炉将其在 150℃施加 5 小时的热处理，将交联橡胶成型。

[0056] <评价方法>

[0057] (1) 硬度

[0058] 将 3 片厚度 2mm 的试验片重叠，按照 JIS K6253 进行测定。

[0059] (2) 密封性试验

[0060] 在将与罩一体成型的垫圈安装于实物机器泄漏试验的状态下，进行 80℃ ×168H 的热处理后，回复到室温，从实验机内部连续施加 30 秒 5kPa 的正压，15 秒后检查有无泄漏。

[0061] 在本试验中按照以下的评价基准进行判定。

[0062] 无泄漏 :○

[0063] 有泄漏 :×

[0064] 在垫圈成型材料的压缩永久变形性差时、垫圈形状有缺陷时发生泄漏。

[0065] (3) 湿度透过性试验

[0066] 在圆筒状的 SUS 容器（内径 27mm、深 50mm）中加入蒸馏水 10cc，夹住调整为直径

30mm、厚度 1mm 的试件，用 SUS 制的空心盖（开口部内径为 27mm）进行固定。由 70℃、100 小时后的数据求出水蒸气透过系数（g·mm/cm²24H）。

[0067] 在本试验中按照以下的评价基准进行判定。

[0068] 水蒸气透过系数小于 1×10^{-3}(g·mm/cm²24H)：○

[0069] 水蒸气透过系数为 1×10^{-3}(g·mm/cm²24H) 以上：×

[0070] (4) 脱气性试验

[0071] 将 50×3×2mm 的长条状的试件在 85℃进行 3 小时热抽提，测定该时的脱气量（μg/g）。

[0072] 在本试验中按照以下的评价基准进行判定。

[0073] 脱气量小于 6（μg/g）：○

[0074] 脱气量在 6（μg/g）以上：×

[0075] 脱气量显示为 6（μg/g）以上的，不优选作为硬盘用连接垫圈。

[0076] <评价结果>

[0077] 通过以上的评价方法，得到表 1 所示的结果。

[0078] 实施例 2、比较例 1-5

[0079] 在实施例 1 中，除了将配合量改为表 1 所示的以外，同样地制造交联橡胶，将同样评价的结果示于表 1 中。

[0080] 表 1

[0081] （重量份）

[0082]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
EPDM 三井 EPT3095	100	100	100	100	100	100	100
炭黑 Thermal MT－CB	200	300	50	50	500	50	200
石蜡油 操作油 PW380	120	120	0	120	120	20	20
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3
防老剂	1	1	1	1	1	1	1
TAIC	1	1	1	1	1	1	1
二枯基过氧化物	3	3	3	3	3	3	3
<评价结果>							
硬度	40	55	60	25	75	50	85
密封性	○	○	○	×	×	○	×
水蒸气透过系数	○	○	×	×	○	×	○
脱气量	○	○	×	×	○	×	○