



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201623418 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104135394

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : *C08L47/00 (2006.01)* *C08F36/22 (2006.01)*
C09K3/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/28 日本 2014-219526

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

艾密利斯股份有限公司 (美國) AMYRIS, INC. (US)

美國

(72)發明人：神原浩 KANBARA, HIROSHI (JP)；平田惠 HIRATA, KEI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

密封材料組成物

(57)摘要

一種密封材料組成物，其相對於相對於 100 質量份的菌綠烯之聚合物(A)，含有 1~4,000 質量份的填充劑(B)。

發明摘要

※ 申請案號： 104135394

※ 申請日： 104.10.28

※IPC 分類：

C08L 47/00 (2006.01)

C08F 36/22 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

密封材料組成物

【中文】

一種密封材料組成物，其相對於相對於 100 質量份的菌綠烯之聚合物(A)，含有 1~4,000 質量份的填充劑(B)。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

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，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

密封材料組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於密封材料組成物。

【先前技術】

【0002】就將汽車車體用的密封材料填充至安裝位置之方法而言，可舉出：將密封材料用的組成物藉由擠出成形等成形為帶狀後，以人工貼合於車體上，藉由塗裝後之焙烤步驟中的而熱使該組成物硫化、發泡並填充之方法。但是，此方法因以人工進行，會有發生填充不良的情形。

於是，有提案藉由將密封材料用的組成物製成膏狀而機械性地塗布，而使填充精度或加工性提升的方法。

例如，專利文獻 1 中係記載一種含有具特定黏度之低分子量橡膠及硫化劑的硫化密封材料，專利文獻 2 中記載一種含有特定之改性低分子量聚異戊二烯橡膠、交聯劑及填充劑的密封材料組成物。

又，專利文獻 3 中記載一種含有液體橡膠、未硫化橡膠、硫化劑、硫化促進劑、軟化劑、發泡劑及發泡助劑的膏式加熱發泡填充材料，專利文獻 4 中提案一種含有二烯環氧化物系橡膠、固體橡膠、填充劑及交聯劑的交聯性橡膠組成物。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】

專利文獻 1 日本特開昭 55-038856 號公報

專利文獻 2 日本特開昭 55-133473 號公報

專利文獻 3 日本特開平 5-59345 號公報

專利文獻 4 日本特開 2005-248022 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0004】專利文獻 1~4 中所記載的密封材料用組成物由於黏度被抑制為低黏度，而在加工性優良之同時，具有容易硬化之性質，又雖為某程度上接著性優良者，然而關於接著性還有進一步改良的空間。

本發明係有鑑於過去的問題而進行者，係提供一種密封材料組成物，其係黏度低而加工性優良，並同時具有容易硬化之性質，且對於密封材料的被黏著部分之接著性優良。

用以解決課題之手段

【0005】本案發明人們進行戮力研究的結果，發現使用菌綠烯的聚合物作為液體橡膠之密封材料組成物係前述各性能優良，適於密封材料用途，而完成本發明。

亦即，本發明係關於一種密封材料組成物，其相對於 100 質量份的菌綠烯之聚合物(A)，含有 1~4,000 質量份的填充劑(B)。

發明之效果

【0006】如依據本發明，則可提供一種密封材料組成物，其係黏度低而加工性優良，並同時具有容易硬化之性質，且對於密封材料的被黏著部分之接著性優良。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[密封材料組成物]

【0007】本發明之密封材料組成物係相對於 100 質量份的菌綠烯之聚合物(A)而含有 1~4,000 質量份的填充劑(B)者，黏度低而加工性優良，並同時具有容易硬化之性質(以下也稱為「硬化性」)，且對於密封材料的被黏著部分之接著性優良。

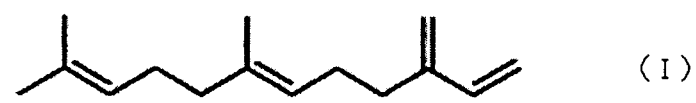
以下詳細地進行說明。

<菌綠烯之聚合物(A)>

【0008】本發明之密封材料組成物含有菌綠烯的聚合物(A)(以下也稱為「聚合物(A)」)。

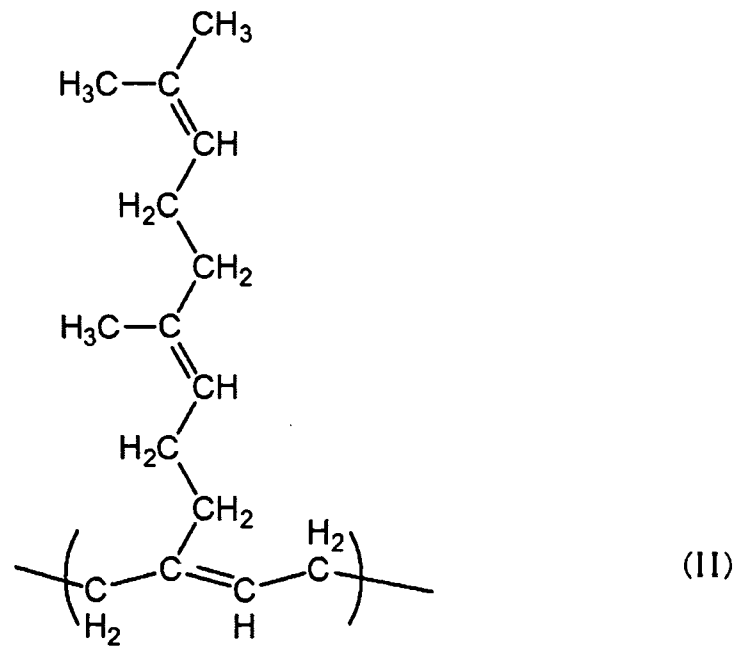
就構成本發明中之聚合物(A)的單體而言，能使用 α -菌綠烯及下式(I)所示之 β -菌綠烯之至少 1 種。其中，又較佳為以後述方法將 β -菌綠烯聚合所得到的聚合物，從製造容易性的觀點，及使加工性、硬化性、接著性提升的觀點來看，更佳為 β -菌綠烯的均聚物及含有源自 β -菌綠烯之單體單元的共聚物，更進一步較佳為 β -菌綠烯的均聚物。

【0009】



【0010】再者，於本說明書中，包含源自 β-菌綠烯之單體單元的聚合物(A)中之 1,4 鍵結，係指式(II)所示的鍵結形式。又，於本說明書中，乙烯基含量係所有源自 β-菌綠烯的單體單元之中，1,4 鍵結除外的鍵結形式之含量，能藉由使用 ¹H-NMR 之方法來測定。

【0011】



【0012】聚合物(A)也可為含有源自 β-菌綠烯的單體單元(a)與源自 β-菌綠烯以外的單體之單體單元(b)的共聚物。

聚合物(A)為共聚物之情形，就源自 β-菌綠烯以外的單體之單體單元(b)而言，可舉出例如：源自碳數 12 以下的共軛二烯及芳香族乙烯基化合物之單體單元等。

就碳數 12 以下的共軛二烯而言，可列舉出例如：丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-丁二烯、2-苯基-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、月桂油烯、氯丁二烯等。這些之中，更佳為丁二烯、異戊二烯、月桂油烯。這些共軛二烯能單獨 1 種使用，也能併用 2 種以上。

【0013】就芳香族乙烯基化合物而言，可列舉出例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-胺乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、二乙烯基苯等芳香族乙烯基化合物等。這些之中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯。

【0014】共聚物中之單體單元(b)相對於源自 β -菌綠烯的單體單元(a)及源自 β -菌綠烯以外的單體之單體單元(b)的合計之比例，從使加工性、硬化性、接著性提升的觀點來看，較佳為 1~99 質量%，更佳為 1~80 質量%，進一步較佳為 1~70 質量%，更進一步較佳為 1~55 質量%。又，聚合物(A)為共聚物之情形，其連結形式可為無規物、嵌段物、其他連結形式中的任一種。

【0015】聚合物(A)的重量平均分子量(Mw)較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，進一步較佳為 5,000 以上，更進一步較佳為 15,000 以上，更進一步較佳為 25,000 以上，更進一步較佳為 30,000 以上，更進一步較佳為 35,000 以上，而較佳為 500,000 以下，更佳為 400,000 以下，進一步較佳為 200,000 以下，更進一步較佳為 150,000 以下，更進一步較佳為 140,000 以下。

更具體的聚合物(A)之重量平均分子量(Mw)係較佳為 1,000~500,000，更佳為 2,000~400,000，進一步較佳為 5,000~200,000，更進一步較佳為 15,000~200,000，更進一步較佳為 25,000~200,000。

若聚合物(A)的 Mw 在上述範圍內，則所得到的密封材料組成物之加工性、硬化性、接著性提升。其中，於本說明書中，聚合物(A)的 Mw 係以後述實施例記載的方法求得之值。

於本發明中，也可併用 Mw 不同的 2 種聚合物(A)。

【0016】聚合物(A)之在 38℃ 的熔融黏度係較佳為 0.1Pa·s 以上，更佳為 1Pa·s 以上，進一步較佳為 1.5Pa·s 以上，更進一步較佳為 2Pa·s 以上，更進一步較佳為 3Pa·s 以上，更進一步較佳為 4Pa·s 以上，更進一步較佳為 5Pa·s 以上，更進一步較佳為 6Pa·s 以上，更進一步較佳為 7Pa·s 以上，更進一步較佳為 8Pa·s 以上，更進一步較佳為 9Pa·s 以上，更進一步較佳為 10Pa·s 以上，而較佳為 3,000Pa·s 以下，更佳為 2,500Pa·s 以下，進一步較佳為 2,000Pa·s 以下，更進一步較佳為 1,500Pa·s 以

下，更進一步較佳為 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更進一步較佳為 $600\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更進一步較佳為 $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更進一步較佳為 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更進一步較佳為 $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更進一步較佳為 $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

更具體的聚合物(A)之在 38°C 的熔融黏度係較佳為 $0.1\sim3,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $1\sim3,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，進一步較佳為 $1.5\sim2,500\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更進一步較佳為 $2\sim2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更進一步較佳為 $2\sim1,500\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更進一步較佳為 $2\sim1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更進一步較佳為 $2\sim600\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更進一步較佳為 $2\sim200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

若聚合物(A)的熔融黏度在前述範圍內，則所得到的密封材料組成物之加工性、硬化性、接著性提升。其中，本說明書中，聚合物(A)的熔融黏度係以後述實施例記載的方法求得之值。

【0017】聚合物(A)的分子量分布(M_w/M_n)較佳為 $1.0\sim8.0$ ，更佳為 $1.0\sim5.0$ ，進一步較佳為 $1.0\sim3.0$ 。若 M_w/M_n 在前述範圍內，則所得到的聚合物(A)之黏度的偏差小而更佳。

【0018】聚合物(A)的玻璃轉移溫度係依乙烯基含量與使用的單體之含量而變化，較佳為 -100°C 以上，更佳為 -90°C 以上，進一步較佳為 -80°C 以上，更進一步較佳為 -75°C 以上，而較佳為 30°C 以下，更佳為 20°C 以下，進一步較佳為 10°C 以下，更進一步較佳為 0°C 以下，更進一步較佳為 -10°C 以下，更進一步較佳為 -20°C 以下，更進一步較佳為 -30°C 以下，更進一步較佳為 -40°C 以下。

更具體的聚合物(A)之玻璃轉移溫度較佳為 $-100\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-100\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $-100\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，更進一步較佳為 $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，更進一步較佳為 $-90\sim -10^{\circ}\text{C}$ 。若前述玻璃轉移溫度在前述範圍內，則所得到的密封材料組成物之加工性、硬化性、接著性、柔軟性提升。

【0019】本發明中，密封材料組成物中的聚合物(A)之含量較佳為1質量%以上，更佳為2質量%以上，進一步較佳為3質量%以上，更進一步較佳為5質量%以上，更進一步較佳為7質量%以上，更進一步較佳為9質量%以上，更進一步較佳為11質量%以上，更進一步較佳為13質量%以上，更進一步較佳為15質量%以上，而較佳為99質量%以下，更佳為80質量%以下，進一步較佳為70質量%以下，更進一步較佳為60質量%以下，更進一步較佳為50質量%以下，更進一步較佳為40質量%以下，更進一步較佳為35質量%以下，更進一步較佳為30質量%以下。

具體的密封材料組成物中的聚合物(A)之含量，較佳為1~99質量%，更佳為2~80質量%，進一步較佳為3~70質量%。若聚合物(A)的含量在前述範圍內，則所得到的密封材料組成物之加工性、硬化性、接著性提升。

【0020】聚合物(A)係可藉由整體聚合法、乳化聚合法、或國際公開第2010/027463號、國際公開第2010/027464號中記載的方法等來製造。其中，又較佳為整體聚合法、乳化聚合法或溶液聚合法，更佳為溶液聚合法。

(整體聚合法)

【0021】就整體聚合法而言，能適用眾所皆知的方法。例如：能藉由將菌綠烯單體，及視需要的芳香族乙烯基化合物、共軛二烯等菌綠烯以外的其他單體攪拌混合，藉由自由基聚合起始劑而在溶媒不存在下聚合來進行。

就自由基聚合起始劑而言，可列舉出例如：偶氮系化合物、過氧化物系化合物、氧化還原系化合物，特佳為：偶氮雙異丁腈、過氧異丁酸三級丁酯、過氧化二(三級丁基)、過氧化異丁醯、過氧化月桂醯、過氧化丁二酸、過氧化二桂皮基、過氧二碳酸二正丙酯、單過氧碳酸-O-烯丙酯-OO-三級丁酯、過氧化苯甲醯、過氧化氫及過硫酸銨等。

聚合溫度係依據使用的自由基聚合起始劑之種類而可適當選擇，通常較佳為 0~200℃，更佳為 0~120℃。聚合形式為連續聚合、批次聚合中的任一種均可。聚合反應係藉由添加聚合終止劑而可終止。

就聚合終止劑而言，可列舉出例如：異丙基羥胺、二乙基羥胺及羥胺等的胺化合物，氫醌與苯醌等的醌系化合物、亞硝酸鈉等。

就自所得到的共聚物除去殘存單體之方法而言，可舉出再沉澱、於減壓下加熱蒸餾等方法。

(乳化聚合法)

【0022】就用以得到聚合物(A)之乳化聚合法而言，能適用眾所皆知的方法。例如：將菌綠烯單體及視需要的

芳香族乙烯基化合物、共軛二烯等菌綠烯以外的其他單體在乳化劑的存在下乳化分散，藉由自由基聚合起始劑來乳化聚合。

就乳化劑而言，可使用例如碳數 10 以上的長鏈脂肪酸鹽或松香酸鹽。就具體例而言，可列舉出：癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、9-十八烯酸、十八酸等脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽。

就分散介質而言，通常使用水，在不妨害聚合時的穩定性之範圍內，也可含有甲醇、乙醇等的水溶性有機溶媒。

就自由基聚合起始劑而言，可列舉出例如：如過硫酸銨與過硫酸鉀的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

爲了調整所得到的聚合物(A)之分子量，亦可使用鏈轉移劑。就鏈轉移劑而言，可列舉出例如：三級十二基硫醇、正十二基硫醇等的硫醇類；四氯化碳、硫乙醇酸、二萘、 δ -萘品烯、 γ -萘品烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

乳化聚合溫度係依據使用的自由基聚合起始劑之種類而可適當選擇，但通常較佳爲 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更佳爲 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。聚合形式爲連續聚合、批次聚合中的任一種均可。聚合反應係藉由添加聚合終止劑而可終止。

就聚合終止劑而言，可列舉出例如：異丙基羥胺、二乙基羥胺、羥胺等的胺化合物，氫醌與苯醌等的醌系化合物、亞硝酸鈉等。

聚合反應停止後，也可視需要添加抗老化劑。聚合反應停止後，視需要而自所得到的乳膠除去未反應單體，接下來以氯化鈉、氯化鈣、綠化鉀等鹽為凝聚劑，一邊視需要添加硝酸、硫酸等酸而將凝聚系統的 pH 調整為既定值，一邊使聚合物(A)凝聚後，將分散介質分離以回收聚合物(A)。接下來藉由水洗、及脫水後，進行乾燥，而可得到聚合物(A)。此外，於凝聚之際，也可視需要預先將乳膠與已做成乳化分散液的填充油(extender oil)混合，作為充油的(oil-extended)聚合物(A)而回收。

(溶液聚合法)

【0023】就用來得到聚合物(A)之溶液聚合法而言，能使用眾所皆知的方法。例如，在溶媒中使用齊格勒系觸媒、茂金屬系觸媒、能陰離子聚合之活性金屬，依期望在極性化合物的存在下，將菌綠烯單體及視需要的芳香族乙烯基化合物、共軛二烯等菌綠烯以外的其他單體聚合。

就能陰離子聚合之活性金屬而言，可列舉出例如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鋇、鋇等鹼土金屬；鐳、釷等鐳系稀土類金屬。其中較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。鹼金屬較佳作為有機鹼金屬化合物來使用。

就溶媒而言，可列舉出例如：正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴等。

就有機鹼金屬化合物而言，可列舉出例如：甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、苯基鋰、二苯乙烯鋰等有機單鋰化合物；二鋰甲烷、二鋰萘、1,4-二鋰丁烷、1,4-二鋰-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。其中又較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。有機鹼金屬化合物的使用量係依照所要求的聚合物(A)之分子量來適當決定，較佳為相對於單體 100 質量份為 0.01~3 質量份。

有機鹼金屬化合物還可與二丁基胺、二己基胺、二苯甲基胺等 2 級胺反應，而作為有機鹼金屬鹽胺使用。

極性化合物在陰離子聚合中不會使反應去活化，被使用來調整菌綠烯部位的微結構，可列舉出例如：二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等 3 級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。極性化合物，相對於有機鹼金屬化合物，而較佳為在 0.01~1000 莫耳當量之範圍中使用。

【0024】聚合反應的溫度通常為 -80~150℃，較佳為 0~100℃，更佳為 10~90℃之範圍。聚合形式為批次式或連續式中的任一種均可。

聚合反應係添加作為聚合終止劑的甲醇、異丙醇等醇類，而可終止反應。將所得到的聚合反應液倒入甲醇等不良溶媒使聚合物(A)析出；或是以水清洗聚合反應液，分離後，藉由乾燥而將可分離聚合物(A)。

(改性聚合物)

【0025】前述聚合物(A)也能藉由具有官能基的改性劑來改性而使用。就官能基而言，可列舉出例如：胺基、醯胺基、亞胺基、咪唑基、脲基、烷氧基矽基、羥基、環氧基、醚基、羧基、羰基、巯基、異氰酸酯基、腈基、酸酐基等。

就改性聚合物的製造方法而言，可舉出例如：在添加聚合終止劑之前，添加能與聚合活性末端反應之四氯化錫、氯化二丁基錫、四氯化矽、二甲基二氯矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺甲基環己烷、2,4-二異氰酸甲苯等偶合劑，或 4,4'雙(二乙胺基)二苯基酮、N-乙基吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、4-二甲胺基亞苳苳胺、二甲基咪唑啉酮等聚合末端改性劑，或是日本特開 2011-132298 號公報中記載的其他改性劑之方法。又，也能對分離後的聚合物(A)將順丁烯二酸酐等接枝而使用。

於此改性聚合物中，關於被導入官能基之聚合物的位置，係可為聚合末端，也可為聚合物鏈的側鏈。而前述官能基可為 1 種或組合 2 種以上使用。前述改性劑係相對於有機鹼金屬化合物，而較佳為在 0.01~100 莫耳當量之範圍使用。

<填充劑(B)>

【0026】本發明之密封材料組成物，係以所得到的密封材料之機械強度的提升、耐熱性或耐候性等的提升、

硬度的調整、組成物的增量等為目的，而含有填充劑(B)。就填充劑(B)而言，可列舉出例如：槽黑、爐黑、乙炔黑、熱碳黑等碳黑；

乾式法白碳、濕式法白碳、合成矽酸鹽系白碳、膠體二氧化矽、沉澱二氧化矽等二氧化矽；

黏土、滑石、矽藻土、雲母、碳酸鈣、氫氧化鎂、硫酸鋇、硫酸鋁、硫酸鈣、石墨、玻璃纖維等無機填充劑。這些填充劑能單獨使用 1 種，也可組合 2 種以上使用。

其中，就填充劑(B)而言，又較佳為二氧化矽及無機填充劑，進一步較佳為無機填充劑，更進一步較佳為碳酸鈣。碳酸鈣係因即使是大量含有而黏度上升亦小，所以能使其含量增加，又，其結果可使所得到的密封材料之耐熱性與耐候性更為提升。就碳酸鈣而言，能使用輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣等作為密封材料組成物用途之一般者。

【0027】相對於 100 質量份的菌綠烯之聚合物(A)的填充劑(B)之含量為 1~4,000 質量份。若填充劑(B)之含量在前述範圍內，則黏度低且加工性提升，同時所得到的密封材料之機械強度提升。又，能得到具有優良的硬化性，且對被接著部分的接著性優良之密封材料組成物。

於本發明中，不含後述固體橡膠(C)的情形之填充劑(B)的量，從使加工性及機械強度提升的觀點來看，相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 1 質量份以上，更佳為 5 質量份以上，進一步較佳為 10 質量份以上，更進

一步較佳為 20 質量份以上，更進一步較佳為 50 質量份以上，更進一步較佳為 70 質量份以上，更進一步較佳為 90 質量份以上，更進一步較佳為 110 質量份以上，而較佳為 1,500 質量份以下，更佳為 1,000 質量份以下，進一步較佳為 800 質量份以下，更進一步較佳為 500 質量份以下，更進一步較佳為 350 質量份以下，更進一步較佳為 250 質量份以下，更進一步較佳為 200 質量份以下，更進一步較佳為 180 質量份以下，具體來說較佳為 1~1,500 質量份，更佳為 1~1,000 質量份，進一步較佳為 5~800 質量份，更進一步較佳為 10~500 質量份，更進一步較佳為 20~350 質量份。

【0028】另一方面，於本發明中，包含後述固體橡膠(C)的情形之填充劑(B)的量，從使加工性及機械強度提升的觀點來看，相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 1 質量份以上，更佳為 5 質量份以上，進一步較佳為 10 質量份以上，更進一步較佳為 50 質量份以上，更進一步較佳為 150 質量份以上，更進一步較佳為 250 質量份以上，更進一步較佳為 350 質量份以上，更進一步較佳為 400 質量份以上，更進一步較佳為 450 質量份以上，而較佳為 4,000 質量份以下，更佳為 3,000 質量份以下，進一步較佳為 2,500 質量份以下，更進一步較佳為 1,500 質量份以下，更進一步較佳為 1,000 質量份以下，更進一步較佳為 800 質量份以下，更進一步較佳為 600 質量份以下，具體來說，較佳為 1~4,000 質量份，更佳為 1~3,000 質量份，進一步較佳為 5~2,500 質量份，更進一步較佳為 10~1,500 質量份。

<固體橡膠(C)>

【0029】本發明之密封材料組成物也可含有固體橡膠。若本發明之密封材料組成物含有固體橡膠，則硬度之調整係容易，且可使耐熱性、機械強度更為提升。

此外，本發明中的固體橡膠係在常溫下不是液狀之固體的橡膠，通常係指於 100℃ 的孟納黏度 (ML₁₊₄) 為 20~200 之橡膠。

就能使用於本發明的固體橡膠而言，較佳為選自天然橡膠、聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠、苯乙烯-異戊二烯共聚物橡膠、丙烯腈-丁二烯共聚物橡膠、氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠及丁基橡膠中的至少 1 種，其中，又更佳為聚丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠。

【0030】含有固體橡膠(C)的情形，其含量係相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 1 質量份以上，更佳為 10 質量份以上，進一步較佳為 20 質量份以上，更進一步較佳為 30 質量份以上，更進一步較佳為 40 質量份以上，更進一步較佳為 50 質量份以上，而較佳為 900 質量份以下，更佳為 400 質量份以下，進一步較佳為 300 質量份以下，更進一步較佳為 200 質量份以下，更進一步較佳為 100 質量份以下，更進一步較佳為 80 質量份以下，而較佳為 1~900 質量份，更佳為 10~400 質量份，進一步較佳為 20~300 質量份，更進一步較佳為 20~200 質量份。若固體橡膠(C)的含量在前述範圍內，則能抑制密封材料組成物之黏度的上升，加工性提升。

<軟化劑(D)>

【0031】本發明之密封材料組成物，係以改良加工性、加工性、流動性等為目的，較佳含有軟化劑。就軟化劑(D)而言，可列舉出：礦物油、植物油、合成油等。

就礦物油而言，可列舉出例如：石蠟系油、環烷系油、芳香族系油等。

就植物油而言，可列舉出例如：蓖麻油、棉籽油、亞麻仁油、菜籽油、大豆油、棕櫚油、椰子油、花生油等。

就合成油而言，可列舉出例如：乙烯· α -烯烴寡聚物、液體石蠟等。

這些軟化劑(D)可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。其中，從與聚合物(A)的相溶性來看，又更佳為石蠟系油、環烷系油、芳香族系油，進一步較佳為環烷系油。

本發明之密封材料組成物含有軟化劑(D)的情形，其含量係相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 1~2,000 質量份，更佳為 5~1,000 質量份，進一步較佳為 10~500 質量份。

<交聯劑>

【0032】本發明之密封材料組成物較佳為含有交聯劑。就能使用於本發明的交聯劑而言，可列舉出例如：硫、二硫二味啉、二硫化烷基酚等硫交聯劑；過氧化環己酮、過氧化乙醯乙酸甲酯、過氧化異丁酸三級丁酯、過氧化苯甲酸三級丁酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯基、過氧化二異丙苯、過氧化二(三級丁基)、1,3-雙(三

級丁過氧丙基)苯等有機過氧化物交聯劑等。這些交聯劑可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。

【0033】本發明之密封材料組成物含有交聯劑的情形，其含量係相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 0.1~100 質量份，更佳為 0.5~50 質量份，進一步較佳為 1~30 質量份。若交聯劑的含量在前述範圍內，則所得到的密封材料之機械強度及柔軟性提升。

<交聯促進劑>

【0034】本發明之密封材料組成物，亦可視需要而含有交聯促進劑。

就交聯促進劑而言，可列舉出例如：一硫化四甲胺硫甲醯基、二硫化四甲胺硫甲醯基、二硫化四乙胺硫甲醯基等胺硫甲醯系促進劑；

2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑基等噻唑系促進劑；

N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N-氧聯二亞乙基-2-苯并噻唑次磺醯胺等次磺醯胺系促進劑；

二苯基胍、二鄰甲苯基胍、1-鄰甲苯基二胍等胍系促進劑；

正丁醛-苯胺縮合物、丁醛-單丁胺縮合物等醛-胺系促進劑；

六亞甲基四胺等醛-氨系促進劑；

二苯硫脲等硫脲系促進劑等。

這些交聯促進劑能單獨 1 種使用，也可組合 2 種以上而使用。

本發明之密封材料組成物含有交聯促進劑的情形，其含量係相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 0.1~100 質量份，更佳為 0.5~50 質量份，更進一步較佳為 1.0~30 質量份。

<交聯助劑>

【0035】本發明之密封材料組成物，亦可視需要而含有交聯助劑。就交聯助劑而言，可列舉出：氧化鋅、氧化鎂等金屬氧化物；氫氧化鈣等金屬氫氧化物；

碳酸鋅、鹼式碳酸鋅等金屬碳酸鹽；

硬脂酸、油酸等脂肪酸；硬脂酸鋅、硬脂酸鎂等脂肪族金屬鹽；

二正丁胺、二環己胺等胺類；

乙二醇二甲基丙烯酸酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、N,N-間苯二順丁烯二醯亞胺、三聚異氰酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等。這些交聯助劑能單獨 1 種使用，也可組合 2 種以上而使用。

本發明之密封材料組成物含有交聯助劑的情形，其含量係相對於 100 質量份的聚合物(A)，而較佳為 0.1~100 質量份，更佳為 0.5~50 質量份，進一步較佳為 1.0~30 質量份。

<發泡劑>

【0036】本發明之密封材料組成物，亦可視需要而含有發泡劑。就發泡劑而言，可列舉出例如：碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸銨、碳酸氫銨、偶氮二甲醯胺、偶氮雙異丁腈、偶氮二羧酸鋇等。摻合這些發泡劑的情形，可單獨 1 種使用，也可組合 2 種以上而使用。

<其他成分>

【0037】本發明之密封材料組成物，可在不損害其特性的範圍內，進一步含有增黏樹脂、抗老化劑、抗氧化劑、抗焦劑、矽烷偶合劑、光穩定劑、抗菌劑、阻燃劑、顏料、分散劑等各種成分。

<密封材料組成物之製造方法>

【0038】本發明之密封材料組成物的製造方法，只要能均勻地混合上述各成分，即不特別被限定。就用於密封材料組成物之製造的裝置而言，可列舉出例如：KNEADER-RUDER、塑譜儀 (Brabender)、萬馬力機 (Banbury Mixer)、密閉混合機等接線式或咬合式密閉式捏合機、單軸擠出機、雙軸擠出機、混合輥、及滾輪等。上述混合能在減壓下或氮氣環境下進行。本發明之密封材料組成物較佳為藉由如此地均勻地混合各成分而獲得，且到使用為止被保存在密閉容器等。

可將本發明之密封材料組成物視需要而塗布於油面鋼板等基材等之後，藉由交聯而獲得交聯物。交聯條件係依其用途而可適當設定，較佳為例如 130℃~250℃、10分鐘~60分鐘。

例如，在汽車生產線使用本發明之密封材料組成物的情形，藉由將本發明之密封材料組成物塗布於各種構件之所期望的位置(例如多個框架構件的凸緣間的間隙)後，於在車體的電鍍塗裝步驟進行焙烤乾燥之際，藉由其產生的熱進行交聯，而在期望的位置可形成交聯物。

【0039】本發明之密封材料組成物係因為在塗布時的加工性優良，交聯後具有優良的硬化性、接著性、橡膠彈性，而能特別適合使用在汽車車體用、建材用密封材料等。

實施例

【0040】以下，藉由實施例而說明本發明，但本發明並非受限於這些實施例者。

於本實施例及比較例中使用的各成分係如下所述。

<聚合物(A)>

於後述製造例 1、2 製造之聚菌綠烯(A-1)、(A-2)

<聚異戊二烯及聚丁二烯(X)>

於後述比較製造例 1~3 製造之聚異戊二烯(X-1)、及聚丁二烯(X-2)、(X-3)

<填充劑(B)>

碳酸鈣(白石鈣(股)公司製 HAKUENKA CCR)

<固體橡膠(C)>

聚丁二烯橡膠(旭化成(股)公司製「Diene NF35R」)

於 100℃的孟納黏度(M_{L1+4})：35

<軟化劑(D)>

環烷油(日本太陽石油(股)公司製「SUNTHENE250」)

<其他成分>

【0041】

(交聯劑)

硫黃(微粉硫 200 目，鶴見化學工業(股)公司製)

(交聯促進劑)

交聯促進劑(1)：Nocceler DM (二硫化二-2-苯并噻唑基，大內新興化學工業(股)公司製)

交聯促進劑(2)：Nocceler BG (1-鄰甲苯基二胍，大內新興化學工業(股)公司製)

(交聯助劑)

【0042】

交聯助劑(1)：硬脂酸：LUNAC S-20 (花王(股)公司製)

交聯助劑(2)：氧化鋅：氧化鋅 1 種(堺化學工業(股)公司製)

(抗老化劑)

Nocrac NS-6(2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-三級丁基酚)，大內新興化學工業(股)公司製)

<製造例>

製造例 1：聚菌綠烯(A-1)之製造

【0043】於經氮氣取代並乾燥過的耐壓容器中，加入 203g 的己烷作為溶媒、7.7g 的正丁鋰(17 質量%己烷溶液)作為起始劑，升溫至 50℃之後，加入 342g 的 β-菌綠烯，聚合 1 小時。以甲醇處理所得到的聚合反應液，用水將聚合反應液洗淨。分離洗淨後的聚合反應液與水，在 70℃乾燥 12 小時，藉此而得到具有表 1 所示的物性之聚菌綠烯(A-1)。

製造例 2：聚菌綠烯(A-2)之製造

【0044】於經氮氣取代並乾燥過的耐壓容器中，加入 274g 的己烷作為溶媒、1.2g 的正丁鋰(17 質量%己烷溶液)作為起始劑，升溫至 50℃之後，加入 272g 的 β-菌綠烯，聚合 1 小時。以甲醇處理所得到的聚合反應液，用水將聚合反應液洗淨。分離洗淨後的聚合反應液與水，在 70℃乾燥 12 小時，藉此而得到具有表 1 所示的物性之聚菌綠烯(A-2)。

比較製造例 1：聚異戊二烯(X-1)之製造

【0045】於經氮氣取代並乾燥過的耐壓容器中，加入 600g 己烷、13.9g 正丁鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至 70℃之後，加入 1370g 的異戊二烯，聚合 1 小時。於所得到的聚合反應液中添加甲醇後，以水將聚合反應液洗淨。將水分離，將聚合反應液在 70℃乾燥 12 小時，藉此而得到具有表 1 所示的物性之聚異戊二烯(X-1)。

比較製造例 2：聚丁二烯(X-2)之製造

【0046】於經氮氣取代並乾燥過的耐壓容器中，加入 560g 己烷、14.6g 正丁鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至 70℃之後，加入 560g 的丁二烯，聚合 1 小時。於所得到的聚合反應液中添加甲醇後，以水將聚合反應液洗淨。將水分離，將聚合反應液在 70℃乾燥 12 小時，藉此而得到具有表 1 所示的物性之聚丁二烯(X-2)。

比較製造例 3：聚丁二烯(X-3)之製造

【0047】於經氮氣取代並乾燥過的耐壓容器中，加入 600g 己烷、11.0g 正丁鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至

70℃之後，加入 730g 的丁二烯，聚合 1 小時。於所得到的聚合反應液中添加甲醇後，以水將聚合反應液洗淨。將水分離，將聚合反應液在 70℃乾燥 12 小時，藉此而得到具有表 1 所示的物性之聚丁二烯(X-3)。

【0048】此外，聚合物(A)、聚異戊二烯及聚丁二烯的重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、玻璃轉移溫度及熔融黏度之測定方法係如下所述。

(重量平均分子量及分子量分布之測定方法)

聚合物(A)、聚異戊二烯及聚丁二烯的 Mw 及 Mw/Mn 係藉由 GPC(凝膠滲透層析法)而以標準聚苯乙烯換算分子量來求得。測定裝置及條件係如下所述。

- ・裝置：Tosoh(股)公司製 GPC 裝置「GPC8020」
- ・分離管柱：Tosoh(股)公司製「TSKgelG4000HXL」
- ・檢測器：Tosoh(股)公司製「RI-8020」
- ・沖提液：四氫呋喃
- ・沖提液流量：1.0ml/分
- ・樣品濃度：5mg/10ml
- ・管柱溫度：40℃

(玻璃轉移溫度之測定方法)

【0049】分別採取 10mg 的聚合物(A)、聚異戊二烯及聚丁二烯至鋁鍋上，以微差掃描熱量法(DSC)測定 10℃/分鐘之升溫速度條件下的溫度紀錄圖，取 DDSC 的峰頂值作為玻璃轉移溫度。

(熔融黏度之測定方法)

【0050】聚合物(A)、聚異戊二烯及聚丁二烯之在 38℃ 的 熔 融 黏 度 係 藉 由 BROOKFIELD 型 黏 度 計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)進行測定。

【0051】表 1

	聚合物	重量平均 分子量 ($\times 10^3$)	分子量 分布 Mw/Mn	玻璃 轉移溫度 (°C)	於 38°C 的 熔融黏度 (Pa·s)
製造例 1	聚菌綠烯 A-1	37	1.2	-73	6.5
製造例 2	聚菌綠烯 A-2	135	1.2	-73	62
比較 製造例 1	聚異戊二烯 X-1	61	1.1	-63	480
比較 製造例 2	聚丁二烯 X-2	27	1.1	-93	40
比較 製造例 3	聚丁二烯 X-3	45	1.1	-94	200

實施例 1~4 及 比較例 1~6

【0052】依照記載於表 2、3 的摻合比例(質量份)，將 聚 合 物 (A)、填 充 劑 (B)、固 體 橡 膠 (C)、軟 化 劑 (D)、交 聯 助 劑、及 抗 老 化 劑 投 入 溫 度 設 定 為 60℃ 的 塑 譜 儀 (brabender)捏 合 7 分 鐘 後，添 加 交 聯 劑 及 交 聯 促 進 劑，於 60℃ 捏 合 3 分 鐘，以 得 到 60g 的 密 封 材 料 組 成 物。使 用 所 得 到 的 密 封 材 料 組 成 物，依 下 述 方 法 測 定 黏 度、硬 化 性、及 接 著 性。

(1)黏 度

【0053】

- 不 含 固 體 橡 膠 (C)之 情 形

使 用 Brookfield 型 黏 度 計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)，測 定 60℃ 的 熔 融 黏 度。

- 含 有 固 體 橡 膠 (C)之 情 形

使用 ARES RDAIII(Rheometric Scientific 公司製)，以測定溫度 30℃、頻率 1Hz、應變量 10%測定複數黏度，取測定開始起 10 分鐘後的值作為黏度。

實施例 1、2 及比較例 2、3 的數值，係將比較例 1 的值設為 100 時的相對值。又，實施例 3、4 及比較例 5、6 的數值，係將比較例 4 的值設為 100 時的相對值。此外，數值越小就表示加工性越好。

(2)硬化性

【0054】將所得到的各密封材料組成物以長 50mm、寬 80mm、厚 2mm 的模具進行 150℃、30 分鐘加熱而使其硬化後，以手指接觸硬化物的表面，依照下述基準評價。

<硬化性的評價基準>

- 1：表面硬化，無黏性。
- 2：表面未硬化，有黏性。

(3)接著性(剪切黏著力保持率)

【0055】依據 JIS K 6850 進行剪切黏著力之測定。作為試驗用的鋼板，係使用 JIS G 3141 中規定的 SPCC-SD 鋼板且塗布有防鏽劑的厚度為 1mm 之物。於鋼板塗布密封材料組成物，使厚度成為 1mm，並使於 150℃硬化 30 分鐘，而製成試驗片。將此試驗片在 23℃、50%RH 的條件下放置 24 小時後，測定剪切黏著力。測定剪切黏著力時的拉伸速度係以 50mm/分鐘進行。

實施例 1、2 及比較例 2、3 的數值，係將比較例 1 的值設為 100 時的相對值。又，實施例 3、4 及比較例 5、

6 的數值，係將比較例 4 的值設為 100 時的相對值。其中，數值越大就表示接著性越高。

【0056】表 2

			實施例		比較例		
			1	2	1	2	3
摻合比例〔質量份〕	(A)成分	A-1	100				
		A-2		100			
	(X)成分	X-1			100		
		X-2				100	
		X-3					100
	(B)成分	碳酸鈣	150	150	150	150	150
	(D)成分	環烷油	100	100	100	100	100
	其他成分	交聯劑(硫)	5	5	5	5	5
		交聯促進劑(1)	3	3	3	3	3
		交聯促進劑(2)	2	2	2	2	2
		交聯助劑(1)	1	1	1	1	1
		交聯助劑(2)	3	3	3	3	3
		抗老化劑	1	1	1	1	1
(A)成分的含量(質量%)		27.4	27.4	0	0	0	
相對於 100 質量份的(A)成分之(B)成分的量(質量份)		150	150				
評價	黏度(相對值)		2	19	100	16	71
	硬化性		1	1	1	2	2
	接著性(相對值)		98	106	100	95	105

【0057】若比較實施例 1、2 與比較例 1~3，則可知使用聚菌綠烯的情形，能得到黏度低，加工性、硬化性良好，且接著性優良之密封材料組成物。

【0058】 表 3

			實施例		比較例		
			3	4	4	5	6
摻合比例〔質量份〕	(A)成分	A-1	60				
		A-2		60			
	(X)成分	X-1			60		
		X-2				60	
		X-3					60
	(B)成分	碳酸鈣	300	300	300	300	300
	(C)成分	聚丁二烯橡膠	40	40	40	40	40
	(D)成分	環烷油	100	100	100	100	100
	其他成分	交聯劑(硫)	5	5	5	5	5
		交聯促進劑(1)	3	3	3	3	3
		交聯促進劑(2)	2	2	2	2	2
		交聯助劑(1)	1	1	1	1	1
		交聯助劑(2)	3	3	3	3	3
		抗老化劑	1	1	1	1	1
(A)成分的含量(質量%)		11.7	11.7	0	0	0	
相對於 100 質量份的(A)成分之(B)成分的量 (質量份)		500	500	-	-	-	
評價	黏度(相對值)		36	59	100	52	73
	硬化性		1	1	1	2	2
	接著性(相對值)		101	105	100	94	103

【0059】若比較實施例 3、4 與比較例 4~6，則可知使用聚菌綠烯的情形，能得到黏度低，加工性、硬化性良好，且接著性優良之密封材料組成物。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

- 1.一種密封材料組成物，其相對於 100 質量份的菌綠烯 (farnesene) 的聚合物 (A)，含有 1~4,000 質量份的填充劑 (B)。
- 2.如請求項 1 之密封材料組成物，其中該聚合物 (A) 係 β -菌綠烯的均聚物或含有源自 β -菌綠烯之單體單元的共聚物。
- 3.如請求項 1 或 2 之密封材料組成物，其中該聚合物 (A) 的重量平均分子量為 1,000~500,000。
- 4.如請求項 1 至 3 中任一項之密封材料組成物，其中該聚合物 (A) 之在 38℃ 的熔融黏度為 0.1~3,000 Pa·s。
- 5.如請求項 1 至 4 中任一項之密封材料組成物，其中該填充劑 (B) 為碳酸鈣。
- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之密封材料組成物，其含有：選自天然橡膠、聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠、苯乙烯-異戊二烯共聚物橡膠、丙烯腈-丁二烯共聚物橡膠、氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠及丁基橡膠中之至少 1 種的固體橡膠 (C)。
- 7.如請求項 6 之密封材料組成物，其中相對於 100 質量份的該聚合物 (A)，該固體橡膠 (C) 的含量為 1~900 質量份。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之密封材料組成物，其相對於 100 質量份的該聚合物 (A)，進一步含有 1~2,000 質量份的軟化劑 (D)。