



(21) 申请号 202410463069.1

C08K 3/36 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.25

(30) 优先权数据

2019-230474 2019.12.20 JP

(62) 分案原申请数据

202080085069.2 2020.11.25

(71) 申请人 NOK株式会社

地址 日本东京都港区芝大门1丁目12番15号

(72) 发明人 铃木昭宽 野口真 小林广迪

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

专利代理师 邹黎黎 张玮

(51) Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

橡胶组合物及硫化成型品

(57) 摘要

本发明涉及一种橡胶组合物以及硫化成型品,所述橡胶组合物含有乙烯-丁烯-二烯三元共聚物,CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅、硅烷偶联剂和交联剂,相对于所述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物100重量份,所述二氧化硅的含量为25重量份以上且90重量份以下,所述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物为乙烯-丁烯-亚乙基降冰片烯三元共聚物。该橡胶组合物的混炼加工性优异,适合用于制造压缩永久变形特性良好且低温特性和电绝缘性优异的硫化成型品。

1. 一种橡胶组合物,其含有乙烯-丁烯-二烯三元共聚物、CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅、硅烷偶联剂和交联剂,

相对于所述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物100重量份,所述二氧化硅的含量为25重量份以上且90重量份以下,

所述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物为乙烯-丁烯-亚乙基降冰片烯三元共聚物。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物的碘值为3以上且20以下。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,相对于所述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物100重量份,所述硅烷偶联剂的含量为0.5重量份以上且3.0重量份以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述交联剂为有机过氧化物。

5. 一种硫化成型品,其是将权利要求1~4中任一项所述的橡胶组合物进行硫化成型而得到的。

6. 根据权利要求5所述的硫化成型品,其中,根据JIS K6261:2006测定的TR-70的值为 -40°C 以下。

7. 根据权利要求5或6所述的硫化成型品,其中,根据JIS K6271-1:2015测定的体积电阻率为 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的硫化成型品,其中,根据JIS K6262:2013而在 130°C 且70小时的条件下测定的压缩永久变形率为20%以下。

9. 根据权利要求5~8中任一项所述的硫化成型品,其中,所述硫化成型品为密封部件。

橡胶组合物及硫化成型品

[0001] 本申请是申请日为2020年11月25日、申请号为202080085069.2(国际申请号为PCT/JP2020/043820)、发明名称为“橡胶组合物及硫化成型品”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及橡胶组合物和使用该橡胶组合物的硫化成型品。

背景技术

[0003] 以往,丁腈橡胶(NBR)、氟橡胶(FKM)、丙烯酸橡胶(ACM)等橡胶材料因其性质而被广泛用作各种橡胶成型品(例如密封部件、电绝缘体、防振橡胶、隔音橡胶、一般工业用橡胶等)的材料。但是,这些材料存在在低温环境下(例如-40℃以下)不能发挥充分的橡胶特性这样的问题,迫切希望使用耐寒性优异的橡胶材料。

[0004] 作为这样的橡胶材料,乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(以下也称为“EPDM”)是广为人知的。EPDM的耐寒性优于上述橡胶材料,即使在低温环境下也能发挥充分的橡胶特性,因此可以有效用作耐寒密封部件的橡胶材料。另一方面,近年来,有时需要密封部件具有更优异的耐寒性,存在即使是EPDM也不能发挥充分的橡胶特性这样的问题。

[0005] 作为替代EPDM的橡胶材料,乙烯-丁烯-二烯三元共聚物(EBDM)备受关注。在专利文献1中公开了以下内容:使用橡胶组合物制造的高压氢设备用密封部件具有优异的低温密封性和耐起泡性,所述橡胶组合物含有作为乙烯-丁烯-二烯三元共聚物的乙烯-丁烯-亚乙基降冰片烯三元共聚物(EBENB)和炭黑、硅酸、硅酸盐等填充剂。在专利文献2中公开了以下内容:通过使用含有EBENB、炭黑、硬度调节剂和交联剂的橡胶组合物,可得到具有与使用以往的EPDM的橡胶产品同等水平的硬度、且低温密封性优异的橡胶成型品。

[0006] 另一方面,对于近年来的密封产品,不仅要求具有低温环境下的高密封性,而且从防腐蚀的观点考虑还要求具有电绝缘性。另外,对于EBENB而言,由于共聚物的粘附性非常高,且粘附于混炼机、特别是开放型辊式混炼机表面,因此期望提高橡胶组合物在混炼工序中的生产率(混炼加工性)。

[0007] 专利文献1、2中虽然教导了例如可以通过使用包含EBENB和炭黑的橡胶组合物来赋予橡胶成型品(密封部件)优异的低温密封性,但没有提及电绝缘性和混炼加工性。因此,期望开发能够赋予密封部件低温密封性和电绝缘性两者、并且混炼加工性优异的橡胶组合物。另外,由于密封产品在长期使用中会局部发生永久变形(变形)而使密封性能降低,因此还期望在将橡胶组合物应用于密封用途时具有良好的压缩永久变形特性。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2017-170189号

[0011] 专利文献2:国际公开第2017-170190号

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明提供一种橡胶组合物,其混炼加工性优异,并且适合用于制造压缩永久变形特性良好且低温特性和电绝缘性优异的硫化成型品。

[0014] 用于解决课题的技术手段

[0015] 本发明的实施方式涉及的橡胶组合物含有乙烯-丁烯-二烯三元共聚物、CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅、硅烷偶联剂和交联剂,相对于上述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物100重量份,上述二氧化硅的含量为25重量份以上且90重量份以下。

[0016] 在本发明的一个实施方式中,上述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物为乙烯-丁烯-亚乙基降冰片烯三元共聚物。

[0017] 在本发明的一个实施方式中,上述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物的碘值为3以上且20以下。

[0018] 在本发明的一个实施方式中,相对于上述乙烯-丁烯-二烯三元共聚物100重量份,上述硅烷偶联剂的含量为0.5重量份以上且3.0重量份以下。

[0019] 在本发明的一个实施方式中,上述交联剂为有机过氧化物。

[0020] 本发明的实施方式涉及的硫化成型品是将上述橡胶组合物进行硫化成型而得到的。

[0021] 在本发明的硫化成型品的一个实施方式中,根据JIS K6261:2006测定的TR-70的值为 -40°C 以下。

[0022] 在本发明的硫化成型品的一个实施方式中,根据JIS K6271-1:2015测定的体积电阻率为 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0023] 在本发明的硫化成型品的一个实施方式中,根据JIS K6262:2013而在 130°C 且70小时的条件下测定的压缩永久变形率为20%以下。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,上述硫化成型品为密封部件。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够提供一种橡胶组合物,其混炼加工性优异,并且适合用于制造压缩永久变形特性良好且低温特性和电绝缘性优异的硫化成型品。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的实施方式进行说明。本实施方式涉及的橡胶组合物含有作为橡胶成分的乙烯-丁烯-二烯三元共聚物(以下也称为“EBDM”)、作为填充剂的二氧化硅、硅烷偶联剂和交联剂。所使用的二氧化硅具有 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的CTAB比表面积,并且,在橡胶组合物中,相对于乙烯-丁烯-二烯三元共聚物100重量份,二氧化硅的含量为25重量份以上且90重量份以下。本实施方式涉及的含有EBDM的橡胶组合物中,通过在规定的含量范围内配合具有规定的CTAB比表面积的二氧化硅,可以得到混炼加工性优异、且适合用于制造低温特性和电绝缘性两者优异的硫化成型品的橡胶组合物。另外,通过添加硅烷偶联剂,可赋予所得到的硫化成型品良好的压缩永久变形特性。进而,由于硫化成型品显示出优异的低温特性,因此作为这种硫化成型品的使用形态的一例的密封部件可在低温环境下发挥优异的密封性能。以下,对构成本实施方式涉及的橡胶组合物的各成分进行详细地说明。

[0028] <橡胶成分>

[0029] 在本实施方式中,橡胶组合物含有EBDM作为用于硫化成型品的主要成分(橡胶成分)。作为乙烯-丁烯-二烯三元共聚物,例如,优选乙烯-丁烯-亚乙基降冰片烯三元共聚物(以下也称为“EBENB”)。如EBENB、EPDM那样的橡胶材料的特性给橡胶组合物(或硫化成型品)整体的材料成本、生产效率带来很大影响。另外,由于EBDM的柔软性优于EPDM,因此耐寒性(低温特性)优异,并且混炼性、分散性、成型性等加工性优异,生产效率大幅提高,因此能够实现生产工序的成本的降低。如此,根据使用EBDM、特别是EBENB的本实施方式涉及的橡胶组合物,与使用EPDM的以往的橡胶组合物相比,低温特性优异,另外,从材料成本和生产效率的观点考虑,能够降低硫化成型品的生产成本。

[0030] 作为EBDM,可以使用在乙烯和丁烯中共聚各种二烯成分而成的任一种EBDM。在使用EBENB作为EBDM的情况下,EBENB只要是在乙烯和丁烯中共聚亚乙基降冰片烯而成的共聚物,则没有特别限定。作为EBDM,可以使用将各单体成分合成而制作的共聚物,也可以直接使用各种市售品,例如三井化学公司制造的“EBT K-9330M”等。

[0031] EBDM的碘值(g/100g)优选为3以上且20以下,更优选为5以上且18以下。通过使碘值为3以上且20以下的范围,可赋予硫化成型品优异的耐热老化性和耐候性,可以防止硫化成型品劣化。另外,即使在低温环境下也能够维持稳定的EBDM的分子状态,能够提高低温特性。

[0032] 与EPDM相比,EBDM的以门尼粘度 ML_{1+4} (100℃)表示的聚合物粘度小,在加工性(例如混炼性、成型性等)方面也优异。因此,通过使用EBDM来代替EPDM,从而成型效率等生产率提高,能够降低生产成本。这种EBDM的门尼粘度 ML_{1+4} (100℃)优选为10以上且45以下,更优选为15以上且35以下。通过使门尼粘度 ML_{1+4} (100℃)为10以上,可以防止硫化成型品的压缩永久变形变得过大,并且可以赋予适当的拉伸强度。另外,通过使门尼粘度 ML_{1+4} (100℃)为45以下,可以防止橡胶组合物的加工性降低。需要说明的是,门尼粘度 ML_{1+4} (100℃)可以根据JIS K6300-1:2013的规定来进行测定。

[0033] EBDM中的乙烯成分的含量优选为60摩尔%以上且80摩尔%以下,更优选为65摩尔%以上且75摩尔%以下。通过使乙烯成分的含量为60摩尔%以上且80摩尔%以下的范围,从而使EBDM的玻璃化转变温度 T_g 显示最小值,耐寒性提高。

[0034] 在橡胶组合物中,构成橡胶成分的EBDM可以单独使用一种,也可以并用两种以上。另外,作为其他橡胶成分,还可以进一步并用乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)等。

[0035] <填充剂>

[0036] 在本实施方式中,橡胶组合物含有CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅。通过使橡胶组合物中含有发挥作为填充剂的作用的二氧化硅,能够在维持聚合物原有的电绝缘性的情况下提高所得到的硫化成型品的机械强度、压缩永久变形性。另外,通过使二氧化硅的CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的范围,从而在橡胶组合物的混炼工序中可抑制橡胶组合物粘附于混炼机、特别是辊式混炼机的辊表面,使混炼加工性提高。其结果,能够改善混炼工序的作业性、提高生产率。进而,通过使用CTAB比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅,从而优化二氧化硅的分散性,使压缩永久变形特性提高。如此,通过使用CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅,能够提供混炼加工性优异、而且可制造电绝缘性优异、压缩永久变形特性得到提高的硫化成

型品的橡胶组合物。二氧化硅的CTAB比表面积特别优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下的范围,通过使用具有这样的CTAB比表面积的范围的二氧化硅,从而使压缩永久变形特性进一步提高。

[0037] 作为二氧化硅的市售品,可以使用例如:Tosoh Silica Co.,Ltd.制造的“Nipsil E74P”(CTAB比表面积: $33\text{m}^2/\text{g}$)、Evonik公司制造的“Carplex(注册商标)#101”(CTAB比表面积: $50\text{m}^2/\text{g}$)、Evonik公司制造的“Ultrasil(注册商标)360”(CTAB比表面积: $55\text{m}^2/\text{g}$)、Evonik公司制造的“Carplex(注册商标)#1120”(CTAB比表面积: $85\text{m}^2/\text{g}$)、Tosoh Silica Co.,Ltd.制造的“Nipsil ER”(CTAB比表面积: $115\text{m}^2/\text{g}$)、以及Evonik公司制造的“Carplex(注册商标)#67”(CTAB比表面积: $140\text{m}^2/\text{g}$)等。二氧化硅可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0038] 对于橡胶组合物中所含有的二氧化硅的含量,相对于EBDM 100重量份优选为30重量份以上且90重量份以下,更优选为30重量份以上且70重量份以下。通过使该含量为30重量份以上且90重量份以下,从而橡胶组合物显示出优异的混炼加工性,并且可赋予硫化成型品优异的低温特性。如此,通过使二氧化硅的含量相对于EBDM 100重量份为30重量份以上且90重量份以下,能够提供混炼加工性优异、且能够制造低温特性优异的硫化成型品的橡胶组合物。二氧化硅的含量特别优选为30重量份以上且70重量份以下,通过根据所需硬度严格控制二氧化硅的含量,可进一步提高压缩永久变形特性。

[0039] 在橡胶组合物中,可以进一步配合除二氧化硅以外的填充剂。在组合使用除二氧化硅以外的其他填充剂的情况下,如果二氧化硅的含量为上述范围内,则可以根据其目的任意地确定其他填充剂的种类、配合量等。作为这样的其他填充剂,可以适当添加通常作为添加于橡胶组合物中的增强材料的炭黑、碳酸钙、粘土、滑石等以获得所需物性特性。需要说明的是,在组合炭黑等显示出导电性的填充剂用于着色的情况下,可在硫化成型品显示出所需电绝缘性的范围内适当调节。

[0040] <硅烷偶联剂>

[0041] 本实施方式涉及的橡胶组合物还含有硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可举出例如:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷等含乙烯基的烷氧基硅烷; γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等含氨基的烷氧基硅烷等。硅烷偶联剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。硅烷偶联剂的配合量没有特别限定,相对于EBDM 100重量份为0.5重量份以上且3.0重量份以下,优选为0.5重量份以上且1.5重量份以下。通过适量添加硅烷偶联剂,可提高橡胶与二氧化硅的密合性,提高作为硫化成型品的压缩永久变形特性。

[0042] <交联剂>

[0043] 在橡胶组合物中还含有用于形成EBDM的交联的交联剂。作为交联剂,主要优选为有机过氧化物。作为有机过氧化物,可举出例如:二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、二酰基过氧化物类、过氧化酯类等。具体而言,可举出:二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、叔丁基枯基过氧化物、1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯等。交联剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0044] 对于交联剂的配合量,相对于EBDM 100重量份优选为0.5重量份以上且10重量份以下,更优选为1重量份以上且5重量份以下。通过使交联剂的配合量为0.5重量份以上且10重量份以下的范围,能够防止在EBDM硫化时橡胶组合物发泡而无法硫化成型,并且因交联密度良好,故而容易制造显示出充分物性特性的硫化成型品。

[0045] 这样的交联剂可以直接使用市售品,也可以使用含有如上所述的有机过氧化物的母料。在能够提高制备橡胶组合物时的混炼性和分散性方面优选母料。

[0046] <其他添加剂>

[0047] 本实施方式涉及的橡胶组合物可以根据需要还含有交联促进剂。作为交联促进剂,可以使用异氰脲酸三烯丙酯(TAC)、氰酸三烯丙酯(TAC)、液状聚丁二烯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷等。交联促进剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。交联促进剂的配合量没有特别限定,相对于EBDM 100重量份,优选为0.5重量份以上且3.0重量份以下。通过适量添加交联促进剂,从而使交联效率提高,而且使耐热性、机械特性提高,因此还可提高作为硫化成型品的稳定性。

[0048] 本实施方式涉及的橡胶组合物可以根据需要还含有增塑剂。作为增塑剂,可举出以脂肪族烃为主要成分的工艺油,例如:出光兴产公司制造的“Diana Process Oil PW-380”、出光兴产公司制造的“Diana Process Oil PW-220”等。增塑剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。特别是,与化学结构类似的石蜡相比,工艺油为低分子,因此在发挥在配合有石蜡的情况下无法实现的特有效果方面,更优选工艺油。增塑剂的配合量没有特别限定,相对于EBDM 100重量份,优选为1.0重量份以上且30重量份以下。

[0049] 本实施方式涉及的橡胶组合物可以根据需要还含有润滑剂。作为润滑剂,为熔点在混炼机的表面温度附近即50℃~100℃的润滑剂,主要优选为脂肪酸系润滑剂。作为脂肪酸系润滑剂,可举出例如:脂肪酸酰胺、脂肪酸锌、脂肪酸酯等。作为脂肪酸酰胺,可举出饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺,根据结构,可以是单酰胺、取代酰胺、双酰胺、羟甲基酰胺。作为脂肪酸锌,可举出饱和脂肪酸锌、不饱和脂肪酸锌、它们的衍生物、以及其混合物。作为脂肪酸酯,可举出月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸等的酯。除了脂肪酸系润滑剂以外,还可以应用非锌系润滑剂、有机硅系润滑剂。润滑剂的配合量没有特别限定,相对于EBDM 100重量份,优选为0.5重量份以上且3.0重量份以下。通过适量添加润滑剂,从而使混炼加工性更加良好,还可以防止发生漏油等。

[0050] 在橡胶组合物中,除了上述成分以外,还可以根据需要适当添加酸吸收剂、抗氧化剂等橡胶工业中通常使用的橡胶配合剂。相对于EBDM100重量份,各橡胶配合剂的总量优选为300重量份以下。

[0051] <橡胶组合物的制造方法>

[0052] 本实施方式涉及的橡胶组合物的制造方法没有特别限定,可以以规定的比例将上述记载的EBDM、二氧化硅、硅烷偶联剂和交联剂、以及根据需要配合的任意的各种添加剂适当配合后,使用例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、轧辊、班伯里密炼机、捏合机、高剪切型混合器等混炼机进行混炼,从而制造橡胶组合物。需要说明的是,在混炼之前,可以根据需要实施预混炼。

[0053] <硫化成型品>

[0054] 可以通过本实施方式涉及的橡胶组合物的硫化成型来制造硫化成型品。使用注射

成型机、压缩成型机等,通常在约150℃~230℃下加压硫化约0.5分钟~30分钟,从而进行橡胶组合物的硫化成型。另外,在实施这样的一次硫化(加压硫化)后,为了连硫化成型品的内部也可靠地实施硫化,可以根据需要进行二次硫化。二次硫化通常可以通过在约150℃~250℃下烘烤加热约0.5小时~24小时来进行。

[0055] 将本实施方式涉及的橡胶组合物进行硫化成型而得到的硫化成型品即使在-40℃以下也显示出优异的低温特性,特别适合在低温环境下(例如-40℃~-60℃)使用。作为这样的硫化成型品的低温特性,例如,根据JIS K6261:2006测定的TR-70的值优选为-40℃以下。

[0056] 另外,将本实施方式涉及的橡胶组合物进行硫化成型而得到的硫化成型品显示出优异的电绝缘性。作为这样的硫化成型品的电绝缘性,例如,根据JIS K6271-1:2015测定的体积电阻率优选为 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0057] 另外,优选使本实施方式涉及的橡胶组合物进行硫化成型而得到的硫化成型品的压缩永久变形特性良好。作为这样的硫化成型品的压缩永久变形特性,例如,根据JIS K6262:2013而在130℃且70小时的条件下测定的压缩永久变形率优选为20%以下,更优选为15%以下。

[0058] 本实施方式涉及的硫化成型品显示出良好的压缩永久变形特性,而且低温特性和电绝缘性优异,因此适合用作例如密封部件、绝缘体。特别是在硫化成型品为密封部件的情况下,这样的密封部件在低温环境下发挥优异的密封性能。其中,作为要求在低温环境下的密封性、电绝缘性的密封部件,适合用作电动汽车(e-Mobility)用密封垫。

[0059] 硫化成型品的形状没有特别限定,可以根据用途制成各种形状。例如,在使用硫化成型品作为密封部件的情况下,作为密封部件的形状可举出O型圈、密封垫(gasket)、衬垫(packing)、片(sheet)等形状。另外,硫化成型品的用途不限于上述密封部件,也适合作为例如绝缘密封件、寒冷地用密封件等其他工业用密封部件。

[0060] 以上对本发明的实施方式进行了说明,但本发明并不限于上述实施方式,包括本发明的概念和权利要求书中所包含的所有方式,且可以在本发明的范围内进行各种变更。

[0061] 实施例

[0062] 以下,对本发明的实施例进行说明,但只要不超出本发明的主旨,本发明就不限于这些例子。

[0063] (实施例1)

[0064] 通过开放型辊式混炼机将EBDM(碘值:16(g/100g),商品名“EBT K-9330M”,三井化学公司制造)100重量份、二氧化硅A(商品名“Nipsil E74P”,Tosoh Silica Co.,Ltd.制造)30重量份、硅烷偶联剂(商品名“A171”,Momentive公司制造)1重量份、交联剂(商品名“Park Mill D”,日本油脂公司制造)3重量份和润滑剂(商品名“Diamid0-200T”,日本化成公司制造)1重量份进行混炼,制作橡胶组合物。

[0065] <混炼加工性>

[0066] 对于所得到的橡胶组合物,基于对混炼机表面的粘附性,评价了混炼加工性。如果能够稳定地混炼,则评价为“○”,如果橡胶组合物严重地粘附于混炼机表面而不能持续进行混炼,则评价为“×”。将其结果示于表1中。

[0067] <低温特性>

[0068] 对于所得到的橡胶组合物,使用片材模具在180℃下进行10分钟加压硫化(一次硫化)和在150℃下进行24小时无模硫化(open vulcanization)(二次硫化),制作厚度为2mm的片状硫化成型品作为试验片。对于所得到的硫化成型品的试验片,根据JIS K6261:2006测定了TR-70的温度。TR-70是在使试验片伸长50%并冻结后将其升温而恢复弹性模量时收缩率达到70%的温度。以TR-70测定的温度越低,表示在低温下橡胶弹性已恢复,且低温特性越优异。在通过橡胶弹性赋予密封性的密封部件中,该温度越低越好。可知这种材料特性显示出从橡胶弹性的观点考虑优选的密封性能。如果TR-70为-40℃以下,则评价为“○”,如果TR-70超过-40℃,则评价为“×”。将其结果示于表1中。

[0069] <电绝缘性>

[0070] 对于所得到的硫化成型品的试验片,根据JIS K6271-1:2015,在电极间施加500V,测定了1分钟后的体积电阻率。体积电阻率越高,表示电绝缘性越优异。如果体积电阻率为 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,则评价为“○”,如果体积电阻率小于 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,则评价为“×”。将其结果示于表1中。

[0071] <压缩永久变形特性>

[0072] 层叠3张所得到的硫化成型品的试验片,根据JIS K6262:2013,测定了在空气中于130℃下70小时后的压缩永久变形率。压缩永久变形率越低,表示压缩永久变形特性越优异。如果压缩永久变形率为15%以下,则评价为“○”,如果压缩永久变形率为20%以下,则评价为“△”,如果压缩永久变形率超过20%,则评价为“×”。将“△”以上评价为达到合格水平。将其结果示于表1中。

[0073] (实施例2)

[0074] 除了将二氧化硅A的配合量设为60重量份以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0075] (实施例3)

[0076] 除了将二氧化硅A的配合量设为90重量份以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0077] (实施例4)

[0078] 除了使用二氧化硅B(商品名:“Carplex(注册商标)#101”,Evonik公司制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0079] (实施例5)

[0080] 除了使用二氧化硅C(商品名:“Ultrasil(注册商标)360”,Evonik公司制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0081] (实施例6)

[0082] 除了使用二氧化硅D(商品名:“Carplex(注册商标)#1120”,Evonik公司制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0083]

[0084] (实施例7)

[0085] 除了使用二氧化硅E(商品名:“Nipsil ER”,Tosoh Silica Co.,Ltd.制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0086] (实施例8)

[0087] 除了使用二氧化硅F(商品名:“Carplex(注册商标)#67”,Evonik公司制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0088] (比较例1)

[0089] 除了将二氧化硅A的配合量设为20重量份以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0090] (比较例2)

[0091] 除了将二氧化硅A的配合量设为100重量份以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0092] (比较例3)

[0093] 除了配合30重量份的二氧化硅G(商品名:“Nippil LP”,Tosoh Silica公司制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0094] (比较例4)

[0095] 除了配合20重量份的二氧化硅H(商品名:“Ultrasil(注册商标)9500GR”,Evonik公司制造)来代替二氧化硅A以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0096] (比较例5)

[0097] 配合80重量份的炭黑(中超耐磨(ISAF:Intermediate Super Abrasion Furnace)炭黑:商品名“Show Black N220”,Cabot Japan公司制造)来代替二氧化硅A,并且不含硅烷偶联剂,除此以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0098] (比较例6)

[0099] 除了不含硅烷偶联剂以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。将其结果示于表1中。

[0100] (比较例7)

[0101] 除了配合EPDM(商品名:“EP33”,JSR公司制造)来代替EBDM以外,与实施例1同样地制作橡胶组合物及其硫化成型品,进行了上述测定和评价。

[0102] 将其结果示于表1中。

三井化学公司制造)

- [0106] • EPDM: 乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (商品名“EP33”, JSR公司制造)
- [0107] • 二氧化硅A: 商品名“Nipsil E74P”, Tosoh Silica Co., Ltd. 制造 (CTAB比表面积: $33\text{m}^2/\text{g}$)
- [0108] • 二氧化硅B: 商品名“Carplex (注册商标) #101”, Evonik公司制造 (CTAB比表面积: $50\text{m}^2/\text{g}$)
- [0109] • 二氧化硅C: 商品名“Ultrasil (注册商标) 360”, Evonik公司制造 (CTAB比表面积: $55\text{m}^2/\text{g}$)
- [0110] • 二氧化硅D: 商品名“Carplex (注册商标) #1120”, Evonik公司制造 (CTAB比表面积: $85\text{m}^2/\text{g}$)
- [0111] • 二氧化硅E: 商品名“Nipsil ER”, Tosoh Silica Co., Ltd. 制造 (CTAB比表面积: $115\text{m}^2/\text{g}$)
- [0112] • 二氧化硅F: 商品名“Carplex (注册商标) #67”, Evonik公司制造 (CTAB比表面积: $140\text{m}^2/\text{g}$)
- [0113] • 二氧化硅G: 商品名“Nipsil LP”, Tosoh Silica Co., Ltd. 制造 (CTAB比表面积: $154\text{m}^2/\text{g}$)
- [0114] • 二氧化硅H: 商品名“Ultrasil (注册商标) 9500GR”, Evonik公司制造 (CTAB比表面积: $220\text{m}^2/\text{g}$)
- [0115] • 硅烷偶联剂: 商品名“A171”, Momentive公司制造
- [0116] • 交联剂: 商品名“Park Mill D”, 日本油脂公司制造
- [0117] • 润滑剂: 商品名“Diamid 0-200T”, 日本化成公司制造
- [0118] • 炭黑: 中超耐磨 (ISAF: Intermediate Super Abrasion Furnace) 炭黑 (商品名“Show Black N220”, Cabot Japan公司制造)
- [0119] 另外, 上述表1中的上述各成分的值表示“重量份”。
- [0120] 由表1可知, 在实施例1~8 (在含有EBDM的橡胶组合物中以相对于EBDM 100重量份为25重量份以上且90重量份以下的范围配合CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅、而且配合了硅烷偶联剂) 中, 橡胶组合物均未粘附于混炼机表面, 能够稳定地混炼, 混炼加工性优异。另外, 在使用实施例1~8的橡胶组合物制作的硫化成型品中, TR-70为 -40°C 以下, 体积电阻率为 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 因此低温特性和电绝缘性也优异。进而, 在使用实施例1~8的橡胶组合物制作的硫化成型品中, 压缩永久变形率为20%以下, 因此显示出良好的压缩永久变形特性, 特别是在实施例1~2、4~6中显示出优异的压缩永久变形特性。
- [0121] 另一方面, 在比较例1 (相对于EBDM 100重量份, CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅的含量低于30重量份) 中, 橡胶组合物粘附于混炼机表面, 无法持续进行混炼, 混炼加工性差。
- [0122] 在比较例2 (相对于EBDM 100重量份, CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅的含量超过90重量份) 中, 使用橡胶组合物制作的硫化成型品显示的TR-70超过 -40°C , 低温特性差。
- [0123] 在比较例3~4 (使用CTAB比表面积超过 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅) 中, 橡胶组合物粘附

于混炼机表面,无法持续进行混炼,混炼加工性差。另外,压缩永久变形率超过20%,压缩永久变形特性也差。

[0124] 在比较例5(使用炭黑代替CTAB比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅)中,使用橡胶组合物制作的硫化成型品显示的TR-70超过 -40°C ,并且体积电阻率小于 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,因此不能赋予硫化成型品优异的低温特性和电绝缘性。另外,由于未使用硅烷偶联剂,因此压缩永久变形率超过20%,压缩永久变形特性也差。

[0125] 在比较例6(未使用硅烷偶联剂)中,使用橡胶组合物制作的硫化成型品显示的压缩永久变形率超过20%,不能赋予硫化成型品良好的压缩永久变形特性。

[0126] 在比较例7(使用EPDM代替EBDM作为橡胶成分)中,使用橡胶组合物制作的硫化成型品显示的TR-70超过 -40°C ,无法赋予硫化成型品优异的低温特性。

[0127] 由以上结果可知,通过在含有EBDM的橡胶组合物中以相对于EBDM 100重量份为25重量份以上且90重量份以下的范围配合比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下的二氧化硅,能够提供混炼加工性优异,并且适合于制造压缩永久变形特性良好、而且低温特性和电绝缘性优异的硫化成型品的橡胶组合物。因此,例如在硫化成型品为密封部件的情况下,这样的密封部件能够在低温环境下发挥优异的密封性能,特别适合用作e-Mobility用密封垫。