(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116323785 A
(43)申请公布日 2023.06.23

(21)申请号 202180068744.5
(22)申请日 2021.08.05
(30)优先权数据
2020-178194 2020.10.23 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/029185 2021.08.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/085270 JA 2022.04.28
(71)申请人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 近藤敦典 藤井信彦
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 杨宏军
(51)Int.Cl.
C08K 5/378(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

橡胶组合物、硫化物及硫化成型体

(57)摘要

橡胶组合物,其含有:100质量份的氯丁二烯聚合物;超过0质量份且为25质量份以下的具有环氧基的二烯系聚合物;和0.2～2.5质量份的选自由硫脲化合物及噻唑硫酮化合物组成的组中的至少一种。该橡胶组合物的硫化物及硫化成型体。

CN 116323785 A

1.橡胶组合物,其含有:

100质量份的氯丁二烯聚合物;

超过0质量份且为25质量份以下的具有环氧基的二烯系聚合物;和

0.2～2.5质量份的选自由硫脲化合物及噻唑硫酮化合物组成的组中的至少一种。

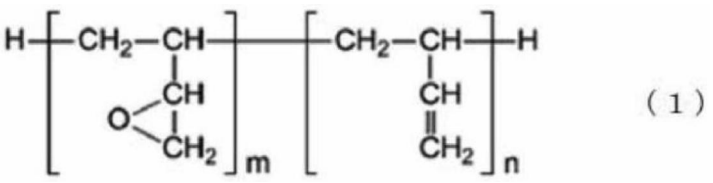
2.如权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述氯丁二烯聚合物包含氯丁二烯的均聚物。

3.如权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述氯丁二烯聚合物包含氯丁二烯与选自由2,3-二氯-1,3-丁二烯及丙烯腈组成的组中的至少一种的共聚物。

4.如权利要求1～3中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述二烯系聚合物包含下述通式(1)表示的化合物,

所述通式(1)中的n/m为1.5～5,

[化学式1]



(1)

式(1)中,m及n各自独立地表示4～35的整数。

5.如权利要求1～4中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述二烯系聚合物的重均分子量为900～2500。

6.如权利要求1～5中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述硫脲化合物包含选自由三甲基硫脲、亚乙基硫脲、二苯基硫脲、二乙基硫脲及二丁基硫脲组成的组中的至少一种。

7.如权利要求1～6中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述噻唑硫酮化合物包含3-甲基噻唑-2-硫酮。

8.如权利要求1～7中任一项所述的橡胶组合物,其中,增塑剂的含量相对所述氯丁二烯聚合物100质量份而言为5质量份以下。

9.权利要求1～8中任一项所述的橡胶组合物的硫化物。

10.权利要求1～8中任一项所述的橡胶组合物的硫化成型体。

橡胶组合物、硫化物及硫化成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物、硫化物、硫化成型体等。

背景技术

[0002] 氯丁二烯聚合物的各种特性优异，发挥其特性而被用于汽车部件、粘接剂、各种工业用橡胶部件等广泛的领域中。作为可使用氯丁二烯聚合物的技术，已知有下述专利文献1～3中记载的橡胶组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2016-23191号公报

[0006] 专利文献2：日本特开2012-111899号公报

[0007] 专利文献3：日本特开平9-268239号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 对于含有氯丁二烯聚合物的橡胶组合物，在该橡胶组合物的硫化物中要求高度地兼顾各种特性，有时要求提供具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物。

[0010] 本发明的一个方面的目的在于提供能够得到具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物的橡胶组合物。本发明的另一方面的目的在于提供前述橡胶组合物的硫化物。本发明的另一方面的目的在于提供前述橡胶组合物的硫化成型体。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明的一个方面涉及橡胶组合物，其含有：100质量份的氯丁二烯聚合物；超过0质量份且为25质量份以下的具有环氧基的二烯系聚合物；和0.2～2.5质量份的选自由硫脲化合物及噻唑硫酮化合物组成的组中的至少一种。

[0013] 本发明的另一方面涉及上述橡胶组合物的硫化物。本发明的另一方面涉及上述橡胶组合物的硫化成型体。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本发明的一个方面，可提供能够获得具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物的橡胶组合物。根据本发明的另一方面，可提供前述橡胶组合物的硫化物。根据本发明的另一方面，可提供前述橡胶组合物的硫化成型体。

具体实施方式

[0016] 以下，对用于实施本发明的方式进行说明。需要说明的是，以下说明的实施方式示出本发明的代表性实施方式的一例，并不由此狭义地解释本发明的范围。

[0017] 数值范围的“A以上”是指A、及超过A的范围。数值范围的“A以下”是指A、及小于A的范围。本说明书中阶段地记载的数值范围中，某阶段的数值范围的上限值或下限值可以任

意地与其他阶段的数值范围的上限值或下限值组合。本说明书所记载的数值范围中，其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。所谓“A或B”，包含A及B中的任一者即可，也可以同时包含两者。只要没有特别说明，本说明书中示例的材料可以单独使用1种或组合多种而使用。就组合物中的各成分的含量而言，在组合物中存在多个属于各成分的物质的情况下，只要没有特别说明，是指组合物中存在的该多个物质的合计量。“工序”这样的术语不仅指独立的工序，在无法明确地与其他工序区分开的情况下，只要可实现该工序所期望的作用，则也包括在本术语内。“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯、及与其对应的甲基丙烯酸酯中的至少一者。“(甲基)丙烯酸”等其他类似的表述也同样。

[0018] ＜橡胶组合物＞

[0019] 本实施方式的橡胶组合物含有：(1)100质量份的氯丁二烯聚合物；(2)超过0质量份且为25质量份以下的具有环氧基的二烯系聚合物(以下，称为“二烯系聚合物A”)；和(3)0.2～2.5质量份的选自由硫脲化合物及噻唑硫酮化合物(噻唑-2-硫酮化合物)组成的组中的至少一种(含有硫原子及氮原子的化合物，以下，方便起见，称为“含硫化合物B”)。

[0020] 根据本实施方式的橡胶组合物，作为将该橡胶组合物硫化而得到的硫化物，可得到具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物。本申请的发明人进行了深入研究，结果发现，氧化镁及氧化锌虽然能够提高拉伸强度，但会使耐水性降低，在此基础上发现，代替使用氧化镁及氧化锌来提高拉伸强度，在含有氯丁二烯聚合物的橡胶组合物中，通过使用特定量的二烯系聚合物A及含硫化合物B，拉伸强度及耐水性这两者均提高。根据本实施方式的橡胶组合物，能够得到在依据JIS K 6251的测定中具有22.0MPa以上的拉伸强度的硫化物。关于耐水性，根据本实施方式的橡胶组合物，可得到在80℃的水中浸渍72小时时具有9％以下(例如4～9％)的体积变化率的硫化物。

[0021] 近年来，橡胶部件所要求的性能显著提高，要求提高拉伸强度、耐磨耗性等机械特性以及耐水性、耐油性等化学特性。本申请的发明人为了满足上述要求进行了深入研究，结果发现，在含有氯丁二烯聚合物的橡胶组合物中，通过使用特定量的二烯系聚合物A及含硫化合物B，可同时提高拉伸强度、耐磨耗性等机械特性以及耐水性、耐油性等化学特性。即，根据本实施方式的橡胶组合物的一个方式，能够得到具有优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的硫化物。关于耐油性，例如，根据本实施方式的橡胶组合物的一个方式，在使用同一种氯丁二烯聚合物的情况下的对比中，能够得到在130℃的油中浸渍72小时时具有小的体积变化率的硫化物。关于耐磨耗性，例如，根据本实施方式的橡胶组合物的一个方式，能够得到在依据JIS K 6264-2:2019的测定中具有110mm^3以下(100mm^3以下，小于100mm^3等)的耐磨耗性的硫化物。

[0022] (1)氯丁二烯聚合物

[0023] 氯丁二烯聚合物具有氯丁二烯(2-氯-1,3-丁二烯)作为单体单元(氯丁二烯的单体单元。单体单元＝结构单元)，可具有来自氯丁二烯的单体单元。作为氯丁二烯聚合物，可举出氯丁二烯的均聚物、氯丁二烯的共聚物(氯丁二烯、与能与氯丁二烯共聚的单体的共聚物)等，也可以使用这些聚合物的混合物。氯丁二烯聚合物可以为氯丁二烯系橡胶。氯丁二烯聚合物的聚合物结构没有特别限定。

[0024] 作为能够与氯丁二烯共聚的单体，可举出(甲基)丙烯酸的酯类((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等)、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯((甲基)丙

烯酸2-羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等)、2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯、丁二烯、异戊二烯、乙烯、苯乙烯、丙烯腈等。能够与氯丁二烯共聚的单体不限于1种,例如,氯丁二烯的共聚物可以为将包括氯丁二烯在内的3种以上单体进行共聚而得的共聚物。

[0025] 从容易得到特别优异的拉伸强度及耐水性的观点出发,氯丁二烯聚合物可以包含氯丁二烯的均聚物。从容易得到特别是优异的耐油性及耐磨耗性的观点出发,氯丁二烯聚合物可以包含氯丁二烯的共聚物,可以包含氯丁二烯与选自由2,3-二氯-1,3-丁二烯及丙烯腈组成的组中的至少一种的共聚物。氯丁二烯与丙烯腈的共聚物具有氯丁二烯及丙烯腈作为单体单元,可具有来自氯丁二烯的单体单元和来自丙烯腈的单体单元。

[0026] 在作为氯丁二烯聚合物使用氯丁二烯的共聚物的情况下,以氯丁二烯聚合物的总质量为基准,氯丁二烯的单体单元的含量(共聚量)低于100质量%,从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑,可以为下述的范围。氯丁二烯的单体单元的含量可以为50质量%以上、超过50质量%、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、85质量%以上、或90质量%以上。氯丁二烯的单体单元的含量可以为99质量%以下、97质量%以下、95质量%以下、93质量%以下、或91质量%以下。从上述观点考虑,氯丁二烯的单体单元的含量可以为50质量%以上且低于100质量%、70～99质量%、80～97质量%、或90～95质量%。

[0027] 在作为氯丁二烯聚合物使用氯丁二烯的共聚物的情况下,以氯丁二烯聚合物的总质量为基准,能够与氯丁二烯共聚的单体的单体单元的含量(共聚量)超过0质量%,从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点、以及容易呈现由这些单体共聚带来的效果的观点考虑,可以为下述的范围。单体单元的含量可以为50质量%以下、低于50质量%、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、15质量%以下、或10质量%以下。单体单元的含量可以为1质量%以上、3质量%以上、5质量%以上、7质量%以上、或9质量%以上。从上述观点考虑,单体单元的含量可以为超过0质量%且为50质量%以下、1～30质量%、3～20质量%、或5～10质量%。从同样的观点考虑,以氯丁二烯聚合物的总质量为基准,丙烯腈的单体单元的含量可以为上述的各范围。

[0028] 在作为氯丁二烯聚合物使用氯丁二烯的共聚物的情况下,相对于氯丁二烯的单体单元100质量份而言,能够与氯丁二烯共聚的单体的单体单元的含量(共聚量)超过0质量份,从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点、以及容易呈现由这些单体共聚带来的效果的观点考虑,可以为下述的范围。单体单元的含量可以为50质量份以下、低于50质量份、40质量份以下、30质量份以下、20质量份以下、15质量份以下、或12质量份以下。单体单元的含量可以为1质量份以上、3质量份以上、5质量份以上、7质量份以上、9质量份以上、或10质量份以上。从上述观点考虑,单体单元的含量可以超过0质量份且为50质量份以下、1～40质量份、5～30质量份、或10～20质量份。从同样的观点考虑,丙烯腈的单体单元的含量相对于氯丁二烯的单体单元100质量份而言可以为上述的各范围。

[0029] 氯丁二烯聚合物(氯丁二烯的均聚物、氯丁二烯的共聚物等)可以为硫改性氯丁二烯聚合物、硫醇改性氯丁二烯聚合物、黄原酸改性氯丁二烯聚合物、二硫代碳酸酯系氯丁二烯聚合物、三硫代碳酸酯系氯丁二烯聚合物、氨基甲酸酯系氯丁二烯聚合物等。

[0030] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，氯丁二烯聚合物的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、及分子量分布(分子量的多分散度、Mw/Mn)可以为下述的范围。

[0031] 氯丁二烯聚合物的重均分子量可以为10×10^3g/mol以上、50×10^3g/mol以上、100×10^3g/mol以上、300×10^3g/mol以上、400×10^3g/mol以上、或450×10^3g/mol以上。氯丁二烯聚合物的重均分子量可以为5000×10^3g/mol以下、3000×10^3g/mol以下、2000×10^3g/mol以下、1000×10^3g/mol以下、800×10^3g/mol以下、或500×10^3g/mol以下。从上述观点考虑，氯丁二烯聚合物的重均分子量可以为10×10^3～5000×10^3g/mol、100×10^3～2000×10^3g/mol、或300×10^3～1000×10^3g/mol。

[0032] 氯丁二烯聚合物的数均分子量可以为1×10^3g/mol以上、5×10^3g/mol以上、10×10^3g/mol以上、50×10^3g/mol以上、100×10^3g/mol以上、或130×10^3g/mol以上。氯丁二烯聚合物的数均分子量可以为1000×10^3g/mol以下、800×10^3g/mol以下、500×10^3g/mol以下、300×10^3g/mol以下、200×10^3g/mol以下、或150×10^3g/mol以下。从上述观点考虑，氯丁二烯聚合物的数均分子量可以为1×10^3～1000×10^3g/mol、10×10^3～500×10^3g/mol、或50×10^3～300×10^3g/mol。

[0033] 氯丁二烯聚合物的分子量分布可以为1.0以上、1.5以上、2.0以上、2.5以上、3.0以上、3.2以上、或3.4以上。氯丁二烯聚合物的分子量分布可以为10以下、8.0以下、5.0以下、4.0以下、3.8以下、3.5以下、或3.4以下。从上述观点考虑，氯丁二烯聚合物的分子量分布可以为1.0～10、2.0～5.0、或2.5～4.0。

[0034] 氯丁二烯聚合物的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)由凝胶渗透色谱(GPC)测定，可通过聚苯乙烯换算而得到，具体而言，可利用实施例中记载的方法测定。

[0035] 就氯丁二烯聚合物的含量而言，以橡胶组合物中含有的橡胶成分的总质量为基准，从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，可以为50质量％以上、超过50质量％、70质量％以上、90质量％以上、93质量％以上、超过93质量％、95质量％以上、超过95质量％、96质量％以上、98质量％以上、或99质量％以上。可以是橡胶组合物中含有的橡胶成分由氯丁二烯聚合物形成(橡胶组合物中含有的橡胶成分的实质上100质量％为氯丁二烯聚合物)的方式。

[0036] 以橡胶组合物的总质量为基准，氯丁二烯聚合物的含量可以为下述的范围。从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，氯丁二烯聚合物的含量可以为30质量％以上、40质量％以上、45质量％以上、50质量％以上、超过50质量％、55质量％以上、58质量％以上、60质量％以上或62质量％以上。从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，氯丁二烯聚合物的含量可以为90质量％以下、85质量％以下、80质量％以下、75质量％以下、70质量％以下、65质量％以下、62质量％以下、60质量％以下、或58质量％以下。从上述观点考虑，氯丁二烯聚合物的含量可以为30～90质量％、40～80质量％、或50～70质量％。

[0037] 氯丁二烯聚合物的制造方法具备使包含氯丁二烯的原料单体聚合的聚合工序。氯丁二烯聚合物例如可通过下述方式得到：使用乳化分散剂在聚合反应的催化剂、催化剂活化剂、聚合引发剂、链转移剂等的存在下对包含氯丁二烯的原料单体(例如，以氯丁二烯为主成分的原料单体)进行乳液聚合。

[0038] 作为乳化分散剂，可举出碳原子数为6～22的饱和或不饱和的脂肪酸的碱金属盐、松香酸或歧化松香酸的碱金属盐(例如松香酸钾)、β-萘磺酸的福尔马林缩合物的碱金属盐(例如钠盐)等。

[0039] 作为聚合反应的催化剂，可举出酮过氧化物类、过氧化缩酮类、氢过氧化物类(例如叔丁基氢过氧化物)、二烷基过氧化物类、二酰基过氧化物类等有机过氧化物等。

[0040] 作为催化剂活化剂，可举出亚硫酸钠、亚硫酸钾、氧化铁(II)、蒽醌、β-磺酸钠、甲脒磺酸(日文：フォルムアミジンスルフォン酸)、L-抗坏血酸等。

[0041] 作为聚合引发剂，没有特别限制，可以使用氯丁二烯的乳液聚合中通常使用的已知聚合引发剂。作为聚合引发剂，可举出无机过氧化物(过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等)、过氧化氢等。

[0042] 作为链转移剂，没有特别限制，可以使用氯丁二烯的乳液聚合中通常使用的已知链转移剂。作为链转移剂，可举出正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正辛基硫醇等长链烷基硫醇类；二硫化二异丙基黄原酸酯、二硫化二乙基黄原酸酯等黄原酸基化合物；三碘甲烷；1-吡咯二硫代氨基甲酸苄酯(别称1-吡咯二硫代甲酸苄酯)、苯基二硫代甲酸苄酯、1-苄基-N,N-二甲基-4-氨基二硫代苯甲酸酯、1-苄基-4-甲氧基二硫代苯甲酸酯、咪唑二硫代氨基甲酸1-苯基乙酯(别称咪唑二硫代甲酸1-苯基乙酯)、1-(2-吡咯烷酮)二硫代氨基甲酸苄酯(别称1-(2-吡咯烷酮)二硫代甲酸苄酯)、邻苯二甲酰亚胺基二硫代氨基甲酸苄酯(别称邻二甲酰亚胺基二硫代甲酸苄酯)、1-吡咯二硫代氨基甲酸2-氰基丙-2-基酯(别称1-吡咯二硫代甲酸2-氰基丙-2-基酯)、1-吡咯二硫代氨基甲酸2-氰基丁-2-基酯(别称1-吡咯二硫代甲酸2-氰基丁-2-基酯)、1-咪唑二硫代氨基甲酸苄酯(别称1-咪唑二硫代甲酸苄酯)、N,N-二甲基二硫代氨基甲酸2-氰基丙-2-基酯、N,N-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯、1-(2-吡咯烷酮)二硫代氨基甲酸氰基甲酯、N,N-二乙基二硫代氨基甲酸2-(乙氧基羰基苄基)丙-2-基酯、二硫代苯甲酸1-苯基乙酯、二硫代苯甲酸2-苯基丙-2-基酯、二硫代苯甲酸1-乙酸-1-基-乙酯、二硫代苯甲酸1-(4-甲氧基苯基)乙酯、二硫代乙酸苄酯、二硫代乙酸乙氧基羰基甲酯、二硫代苯甲酸2-(乙氧基羰基)丙-2-基酯、二硫代苯甲酸2-氰基丙-2-基酯、二硫代苯甲酸叔丁酯、二硫代苯甲酸2,4,4-三甲基戊-2-基酯、二硫代苯甲酸2-(4-氯苯基)-丙-2-基酯、二硫代苯甲酸3-乙烯基苄酯、二硫代苯甲酸4-乙烯基苄酯、二乙氧基氧膦基二硫代甲酸苄酯、三硫代过氧化苯甲酸叔丁酯、4-氯二硫代苯甲酸2-苯基丙-2-基酯、萘-1-甲酸-1-甲基-1-苯基乙酯、4-氰基-4-甲基-4-硫代苄基硫烷基丁酸、四硫代对苯二甲酸二苄酯、二硫代苯甲酸羧基甲酯、具有二硫代苯甲酸酯末端基团的聚(氧化乙烯)、具有4-氰基-4-甲基-4-硫代苄基硫烷基丁酸末端基团的聚(氧化乙烯)、2-[(2-苯基乙硫基)硫烷基]丙酸、2-[(2-苯基乙硫基)硫烷基]琥珀酸、3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸钾、3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸氰基甲酯、甲基(苯基)二硫代氨基甲酸氰基甲酯、4-氯二硫代苯甲酸苄酯、4-氯二硫代苯甲酸苯基甲酯、4-氯二硫代苯甲酸4-硝基苄酯、4-氯二硫代苯甲酸苯基丙-2-基酯、4-氯二硫代苯甲酸1-氰基-1-甲基乙酯、4-氯二硫代苯甲酸3-氯-2-丁烯基酯、二硫代苯甲酸2-氯-2-丁烯基酯、二硫代乙酸苄酯、3-氯-2-丁烯基-1H-吡咯-1-二硫代甲酸、4-氯-3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸2-氰基丁烷-2-基酯、甲基(苯基)二硫代氨基甲酸氰基甲酯、三硫代碳酸2-氰基-2-丙基十二烷基酯、三硫代碳酸二苄酯、三硫代碳酸丁基苄酯、2-[[(丁基硫基)硫代甲基]硫代]丙酸、2-[[(十二烷基硫基)硫代甲基]硫代]丙酸、

2-[[(丁基硫基)硫代甲基]硫代]琥珀酸、2-[[(十二烷基硫基)硫代甲基]硫代]琥珀酸、2-[[(十二烷基硫基)硫代甲基]硫代]-2-甲基丙酸、2,2'-[硫代羰基双(硫基)]双[2-甲基丙酸]、三硫代碳酸2-氨基-1-甲基-2-氧代乙基丁基酯、2-[(2-羟基乙基)氨基]-1-甲基-2-氧代乙基三硫代碳酸苄酯、3-[[[(叔丁基)硫代]硫代甲基]硫代]丙酸、三硫代碳酸氰基甲基十二烷基酯、三硫代碳酸二乙基氨基苄酯、三硫代碳酸二丁基氨基苄酯等硫代羰基化合物等。

[0043] 氯丁二烯聚合物的聚合温度没有特别限定,通常,作为进行乳液聚合的温度,可以为0～50℃、或20～50℃。由上述的聚合工序得到的氯丁二烯聚合物的最终聚合率没有特别限定,可以在30～100%的范围内任意地调节。为了调节最终转化率,可以在成为所期望的转化率时,添加使聚合反应停止的聚合终止剂而停止聚合。

[0044] 作为聚合终止剂,没有特别限定,可以使用通常使用的聚合终止剂。作为聚合终止剂,可举出硫代二苯胺(别名吩噻嗪)、4-叔丁基邻苯二酚、2,2-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。

[0045] 氯丁二烯聚合物的制造方法中,可以从由聚合工序得到的聚合液中除去未反应单体。该方法没有特别限定,例如,可举出汽提法。然后,可以调节pH,经过作为通常方法的冷冻凝固、水洗、热风干燥等工序,得到氯丁二烯聚合物。

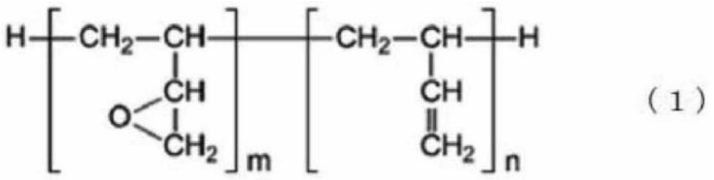
[0046] (2)二烯系聚合物A

[0047] 本实施方式涉及的橡胶组合物含有具有环氧基的二烯系聚合物A(不包括属于氯丁二烯聚合物的化合物)。通过二烯系聚合物A具有环氧基,极性提高,因此氯丁二烯聚合物与二烯系聚合物A的相容性提高,由此拉伸强度容易提高。另外,环氧基捕获可从氯丁二烯聚合物产生的盐酸,由此容易抑制使耐水性下降的金属氯化物的生成。由此,推测容易得到具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物。但是,得到这样的硫化物的主要原因并不限于上述的主要原因。

[0048] "二烯系聚合物"是可通过使具有共轭双键的共轭二烯单体聚合而得到的聚合物,也可以为该聚合物的氢化物。作为二烯系聚合物A,可举出:聚丁二烯、聚异戊二烯等脂肪族共轭二烯聚合物;苯乙烯-丁二烯聚合物(SBR)等芳香族乙烯基·脂肪族共轭二烯共聚物;丙烯腈-丁二烯聚合物(NBR)等氰化乙烯基-共轭二烯共聚物;氢化SBR;氢化NBR等。从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑,二烯系聚合物A可包含脂肪族共轭二烯聚合物,也可以包含聚丁二烯。作为二烯系聚合物A,可使用25℃时为液态的环氧化聚丁二烯。

[0049] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑,二烯系聚合物A可以包含下述通式(1)表示的化合物。

[0050] [化学式1]

[0051] 

(1)

[0052] [式中,m及n各自独立地表示4～35的整数。]

[0053] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考

虑，通式(1)中的m可以为下述的范围。m可以为5以上、6以上、7以上、或8以上。m可以为32以下、30以下、27以下、25以下、24以下、23以下、21以下、20以下、18以下、15以下、12以下、11以下、10以下、9以下、8以下、或7以下。m可以为4～30、4～23、4～20、4～10、5～10、6～10、4～8、4～7、7～11、或8～11。从同样的观点考虑，在橡胶组合物所包含的二烯系聚合物A整体中，通式(1)中的m的平均值可以在上述范围内。

[0054] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，通式(1)中的n可以为下述的范围。n可以为5以上、6以上、8以上、9以上、10以上、11以上、12以上、15以上、17以上、18以上、20以上、21以上、24以上、25以上、或27以上。n可以为32以下、30以下、27以下、25以下、24以下、21以下、20以下、或18以下。n可以为6～35、10～35、17～32、10～30、12～21、20～35、或27～35。从同样的观点考虑，在橡胶组合物所包含的二烯系聚合物A整体中，通式(1)中的n的平均值可以在上述范围内。

[0055] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，通式(1)中的n/m可以为下述的范围。n/m可以为1.5以上、2.0以上、2.5以上、2.8以上、3.0以上、或3.2以上。n/m可以为5.0以下、4.5以下、4.0以下、3.5以下、3.2以下、3.0以下、或2.8以下。从上述观点考虑，n/m可以为1.5～5、2.5～4.0、或2.8～3.2。从同样的观点考虑，在橡胶组合物所含有的二烯系聚合物A整体中，通式(1)中的n/m的平均值可以在上述范围内。

[0056] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，二烯系聚合物A的环氧当量可以为下述的范围。环氧当量可以为100g/eq以上、120g/eq以上、150g/eq以上、180g/eq以上、190g/eq以上、200g/eq以上、或210g/eq以上。环氧当量可以为300g/eq以下、280g/eq以下、250g/eq以下、240g/eq以下、或210g/eq以下。从上述观点考虑，环氧当量可以为100～300g/eq、190～240g/eq、190～210g/eq、或210～240g/eq。

[0057] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，二烯系聚合物A的重均分子量可以为下述的范围。重均分子量可以为500以上、900以上、1000以上、1200以上、1300以上、1500以上、1800以上、2000以上、或2200以上。重均分子量可以为3000以下、2500以下、2200以下、2000以下、1800以下、1500以下、或1300以下。从上述观点考虑，重均分子量可以为500～3000、900～2500、或1300～2200。二烯系聚合物A的重均分子量可利用凝胶渗透色谱(GPC)进行测定、按聚苯乙烯换算而得到，可利用与氯丁二烯聚合物的重均分子量同样的方法测定。

[0058] 从获得具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物的观点考虑，二烯系聚合物A的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份而言可以超过0质量份且为25质量份以下。从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考虑，二烯系聚合物A的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份而言可以为下述的范围。二烯系聚合物A的含量可以为1质量份以上、3质量份以上、4质量份以上、5质量份以上、8质量份以上、10质量份以上、12质量份以上、13质量份以上、15质量份以上、或20质量份以上。二烯系聚合物A的含量可以为22质量份以下、20质量份以下、15质量份以下、13质量份以下、12质量份以下、10质量份以下、8质量份以下、5质量份以下、或4质量份以下。从上述观点考虑，二烯系聚合物A的含量可以为1～22质量份、4～20质量份、8～15质量份、或10～13质量份。

[0059] 从容易均衡性良好地获得优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点考

虑，以橡胶组合物的总质量为基准，二烯系聚合物A的含量可以为下述的范围。二烯系聚合物A的含量可以为1质量％以上、2质量％以上、3质量％以上、5质量％以上、6质量％以上、7质量％以上、或10质量％以上。二烯系聚合物A的含量可以为20质量％以下、15质量％以下、12质量％以下、10质量％以下、7质量％以下、6质量％以下、5质量％以下、或3质量％以下。从上述观点考虑，二烯系聚合物A的含量可以为1～20质量％、2～12质量％、或5～10质量％。

[0060] (3)含硫化合物B

[0061] 本实施方式的橡胶组合物含有选自由硫脲化合物及噻唑硫酮化合物(不包括属于硫脲化合物的化合物)组成的组中的至少一种的含硫化合物B(不包括属于氯丁二烯聚合物或二烯系聚合物A的化合物)。含硫化合物B可用作硫化促进剂。作为硫脲化合物或噻唑硫酮化合物的各自，可以使用作为氯丁二烯聚合物的硫化促进剂使用的已知的化合物。从容易得到特别优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，含硫化合物B可以包含硫脲化合物。

[0062] 硫脲化合物是硫脲、或硫脲的氨基的至少一个氢原子被取代的化合物。作为硫脲化合物，可以举出硫脲、三甲基硫脲、三乙基硫脲等三烷基硫脲；亚乙基硫脲等烷基硫脲；二苯基硫脲(N,N’-二苯基硫脲)等二芳基硫脲；二乙基硫脲、二丁基硫脲等二烷基硫脲；烯丙基硫脲；等等。从容易均衡地得到优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，硫脲化合物可以含有选自由三烷基硫脲、二芳基硫脲及二烷基硫脲组成的组中的至少一种，也可以含有选自由三甲基硫脲、亚乙基硫脲、二苯基硫脲、二乙基硫脲及二丁基硫脲组成的组中的至少一种，从容易得到特别优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，可以含有三甲基硫脲。硫脲化合物可以包含不同于烯丙基硫脲的硫脲化合物。硫脲化合物可以包含具有键合有选自由甲基及乙基组成的组中的至少一种的氮原子的化合物。

[0063] 噻唑硫酮化合物是具有噻唑-2-硫酮环的化合物。作为噻唑硫酮化合物，可举出噻唑-2-硫酮、3-甲基噻唑-2-硫酮等3-烷基噻唑-2-硫酮、3-乙酰基噻唑-2-硫酮，等等。从容易获得特别优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，噻唑硫酮化合物可以包含3-烷基噻唑-2-硫酮，可以包含3-甲基噻唑-2-硫酮。

[0064] 从得到具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物的观点出发，含硫化合物B的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份而言为0.2～2.5质量份。

[0065] 从容易均衡性良好地得到优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，作为含硫化合物B的含量、硫脲化合物的含量、或噻唑硫酮化合物的含量，含量C1相对于氯丁二烯聚合物100质量份可以为下述范围。含量C1可以为0.3质量份以上、0.5质量份以上、0.6质量份以上、超过0.6质量份、0.8质量份以上、1质量份以上、1.2质量份以上、1.5质量份以上或2质量份以上。含量C1可以为2质量份以下、1.5质量份以下、小于1.5质量份、1.2质量份以下、1质量份以下、0.8质量份以下、0.5质量份以下或0.3质量份以下。从这些观点出发，含量C1可以为0.3～2质量份、0.3～1.2质量份或0.5～1质量份。

[0066] 从容易均衡性良好地得到优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，作为含硫化合物B的含量、硫脲化合物的含量、或噻唑硫酮化合物的含量，含量C2相对于二烯系聚合物A100质量份可以为下述范围。含量C2可以为1质量份以上、2质量份以上、3质量份以上、5质量份以上、8质量份以上、10质量份以上、15质量份以上、20质量份以上或25质

量份以上。含量C2可以为100质量份以下、小于100质量份、80质量份以下、50质量份以下、40质量份以下、30质量份以下、25质量份以下、20质量份以下、15质量份以下、10质量份以下、8质量份以下、5质量份以下或3质量份以下。从这些观点出发，含量C2可以为1～100质量份、5～20质量份或8～15质量份。

[0067] 从容易均衡性良好地得到优异的拉伸强度、耐水性、耐油性及耐磨耗性的观点出发，作为含硫化合物B的含量、硫脲化合物的含量、或噻唑硫酮化合物的含量，含量C3以橡胶组合物的总质量为基准可以为下述范围。含量C3可以为0.1质量％以上、0.2质量％以上、0.3质量％以上、0.5质量％以上、0.6质量％以上、0.62质量％以上、0.7质量％以上、0.8质量％以上或1质量％以上。含量C3可以为2质量％以下、1.5质量％以下、1.2质量％以下、1质量％以下、0.8质量％以下、0.7质量％以下、0.62质量％以下、0.6质量％以下、0.5质量％以下、0.3质量％以下或0.2质量％以下。从这些观点出发，含量C3可以为0.1～2质量％，0.2～1质量％或0.3～0.8质量％。

[0068] (4)其他成分

[0069] 本实施方式涉及的橡胶组合物可以含有橡胶成分(不包括氯丁二烯聚合物)；硫化剂；硫化促进剂；增塑剂；填充材料(增强材料)；加工助剂；抗老化剂等作为与上述的氯丁二烯聚合物、二烯系聚合物A及含硫化合物B不同的成分。本实施方式涉及的橡胶组合物也可以不包含上述中的至少一种成分。

[0070] 作为硫化剂，可举出金属氧化物等。作为金属氧化物，可举出氧化锌、氧化镁、氧化铅、四氧化三铅、三氧化铁、二氧化钛、氧化钙、水滑石等。

[0071] 硫化剂的含量、氧化锌的含量、氧化镁的含量、或水滑石的含量相对于橡胶组合物中含有的橡胶成分100质量份、或氯丁二烯聚合物100质量份而言，可以超过0质量份，也可以为0质量份。从容易获得优异的耐磨耗性的观点考虑，硫化剂的含量、氧化锌的含量、氧化镁的含量、或水滑石的含量相对于橡胶组合物中含有的橡胶成分100质量份、或氯丁二烯聚合物100质量份而言，可以为10质量份以下、5质量份以下、4质量份以下、低于4质量份、2质量份以下、低于2质量份、1质量份以下、0.1质量份以下、0.01质量份以下、或0.001质量份以下。以橡胶组合物的总质量为基准，硫化剂的含量、氧化锌的含量、氧化镁的含量、或水滑石的含量可以为0.1质量％以下、0.01质量％以下、0.001质量％以下、或0质量％。

[0072] 作为不属于含硫化合物B的硫化促进剂，可举出胍系、秋兰姆系、噻唑系等硫化促进剂；二甲基间苯二甲酸氢铵；1,2-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物等。胍化合物、秋兰姆化合物或噻唑化合物的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份而言，可以为0.1质量份以下、低于0.1质量份、0.01质量份以下、0.001质量份以下、或0质量份。

[0073] 作为增塑剂，可使用与氯丁二烯聚合物具有相容性的增塑剂，可举出植物油(菜籽油等)、苯二甲酸酯系增塑剂、DOS、DOA、酯系增塑剂、聚醚酯系增塑剂、硫醚系增塑剂、芳香系油、环烷系油等。

[0074] 增塑剂的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份可以超过0质量份，也可以为0质量份。从容易得到优异的拉伸强度或耐磨耗性的观点出发，增塑剂的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份可以为10质量份以下、5质量份以下、1质量份以下、0.1质量份以下、0.01质量份以下或0.001质量份以下。增塑剂的含量以橡胶组合物的总质量为基准计可以为0.1质量％以下、0.01质量％以下、0.001质量％以下或0质量％。

[0075] 作为填充材料(增强材料),可举出炭黑、二氧化硅、粘土、滑石、碳酸钙等。从获得优异的耐热性的观点考虑,填充材料的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份而言可以为5～100质量份。二氧化硅的含量相对于橡胶组合物中含有的橡胶成分100质量份、或氯丁二烯聚合物100质量份而言,可以为20质量份以下、低于20质量份、10质量份以下、5质量份以下、3质量份以下、低于3质量份、1质量份以下、0.1质量份以下、或0质量份。

[0076] 作为加工助剂,可举出硬脂酸等脂肪酸;聚乙烯等石蜡系加工助剂;脂肪酸酰胺等。加工助剂的含量相对于氯丁二烯聚合物100质量份而言可以为0.5～5质量份。

[0077] 作为抗老化剂,可举出胺系抗老化剂、咪唑系抗老化剂、氨基甲酸金属盐、酚系抗老化剂、蜡等。作为耐热性的改良效果好的胺系抗老化剂,可举出4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯基胺、辛基化二苯基胺等,4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯基胺的耐热性的改良效果尤其好。作为耐臭氧性的改良效果好的胺系抗老化剂,可以举出N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺等。

[0078] 本实施方式涉及的橡胶组合物可以含有选自由咪唑化合物、马来酰亚胺化合物、三嗪化合物、丙烯酸酯系多官能性单体单元及环氧树脂组成的组中的至少一种作为与上述的氯丁二烯聚合物、二烯系聚合物A及含硫化合物B不同的成分,也可以不含有选自由咪唑化合物、马来酰亚胺化合物、三嗪化合物、丙烯酸酯系多官能性单体单元及环氧树脂组成的组中的至少一种。相对于橡胶组合物中含有的橡胶成分100质量份、或氯丁二烯聚合物100质量份而言,选自由咪唑化合物、马来酰亚胺化合物、三嗪化合物、丙烯酸酯系多官能性单体单元及环氧树脂组成的组中的至少一种的含量可以为0.5质量份以下、低于0.5质量份、0.3质量份以下、低于0.3质量份、0.1质量份以下、低于0.1质量份、0.01质量份以下、或0质量份。

[0079] 从容易维持橡胶组合物的加工性的观点考虑,本实施方式涉及的橡胶组合物的门尼粘度(ML_{1+4},100℃)可以为下述的范围。门尼粘度可以为10以上、15以上、20以上、25以上、30以上、35以上、或40以上。门尼粘度可以为90以下、85以下、80以下、75以下、70以下、65以下、60以下、或55以下。从上述观点考虑,门尼粘度可以为10～90、或20～80。

[0080] 本实施方式涉及的橡胶组合物可以通过将上述的成分于其硫化温度以下的温度进行混炼而得到。作为混炼装置,可以使用混合机、班伯里混合机、捏合机、双辊式混合机等。

[0081] ＜未硫化成型体、硫化物及硫化成型体＞

[0082] 本实施方式涉及的未硫化成型体使用本实施方式涉及的橡胶组合物,为本实施方式涉及的橡胶组合物(未硫化状态)的成型体(成型品)。本实施方式涉及的未硫化成型体的制造方法具备对本实施方式涉及的橡胶组合物(未硫化状态)进行成型的工序。本实施方式涉及的未硫化成型体由本实施方式涉及的橡胶组合物(未硫化状态)形成。

[0083] 本实施方式涉及的硫化物为本实施方式涉及的橡胶组合物的硫化物。本实施方式涉及的硫化物的制造方法具备对本实施方式涉及的橡胶组合物进行硫化的工序。

[0084] 本实施方式涉及的硫化成型体为本实施方式涉及的橡胶组合物的硫化成型体。本实施方式涉及的硫化成型体使用本实施方式涉及的硫化物,为本实施方式涉及的硫化物的成型体(成型品)。本实施方式涉及的硫化成型体由本实施方式涉及的硫化物形成。

[0085] 本实施方式涉及的硫化成型体可以通过对将本实施方式涉及的橡胶组合物(未硫

化状态)硫化所得到的硫化物进行成型而得到,也可以通过对将本实施方式涉及的橡胶组合物(未硫化状态)成型所得到的成型体进行硫化而得到。本实施方式涉及的硫化成型体可通过在成型后或成型时对本实施方式涉及的橡胶组合物进行硫化而得到。本实施方式涉及的硫化成型体的制造方法具备对本实施方式涉及的硫化物进行成型的工序、或者对本实施方式涉及的未硫化成型体进行硫化的工序。

[0086] 本实施方式涉及的未硫化成型体、硫化物及硫化成型体可作为建筑物、构筑物、船舶、铁路、煤矿、汽车等各种工业领域的橡胶部件加以利用,可以作为汽车用橡胶构件(例如汽车用密封材料)、软管材料、橡胶模具、密封垫、橡胶辊、产业用电缆、产业用传送带等橡胶部件加以利用。

[0087] 作为将本实施方式涉及的橡胶组合物(未硫化状态)及硫化物成型的方法,可举出加压成型、挤出成型、压延成型等。对橡胶组合物进行硫化的温度根据橡胶组合物的组成而适当设定即可,可以为140～220℃、或160～190℃。对橡胶组合物进行硫化的硫化时间根据橡胶组合物的组成、未硫化成型体的形状等而适当设定即可,可以为10～60分钟。

[0088] 实施例

[0089] 以下,基于实施例及比较例来更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0090] ＜氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶的制作＞

[0091] 向具备加热冷却夹套及搅拌机的内容积3L的聚合罐中,添加氯丁二烯(单体)24质量份、丙烯腈(单体)24质量份、二硫化二乙基黄原酸酯0.5质量份、纯水200质量份、松香酸钾(HARIMA CHEMICALS,INC.制)5.00质量份、氢氧化钠0.40质量份、及β-萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(花王株式会社制)2.0质量份。接着,添加作为聚合引发剂的过硫酸钾0.1质量份后,于40℃的聚合温度,在氮气流下进行乳液聚合。就上述的氯丁二烯而言,自聚合开始20秒后进行分批添加,基于自聚合开始起的10秒的制冷剂的热量变化,用电磁阀对分批添加流量进行调节,以后每10秒再次调节流量,由此连续地进行。在相对于氯丁二烯与丙烯腈的合计量而言的聚合率成为50％的时间点,加入作为聚合终止剂的吩噻嗪0.02质量份,使聚合终止。然后,在减压下将反应溶液中的未反应单体除去,由此得到氯丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳。

[0092] 氯丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的上述聚合率[％]根据将氯丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳风干时的干燥质量算出。具体而言,利用下述式(A)计算。式中,所谓“固态成分浓度”,是指将取样得到的氯丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳2g于130℃加热而除去了溶剂(水)、挥发性化学药品、原料等挥发成分后的固态成分的浓度[质量％]。所谓“总装料量”,是指从聚合开始至某时刻为止装料至聚合罐中的原料、试剂及溶剂(水)的总量[g]。所谓“蒸发残留物量”,是指从聚合开始至某时刻为止装料的化学药品及原料中、在130℃的条件下未挥发而与聚合物一同以固态成分的形式残留的化学药品的质量[g]。所谓“单体的装料量”,是指初始装料至聚合罐中的单体、与从聚合开始至某时刻为止分批添加的单体的量的合计[g]。需要说明的是,此处所谓的“单体”,是指氯丁二烯与丙烯腈的合计量。

[0093] 聚合率＝{[(总装料量×固态成分浓度/100)-蒸发残留物]/单体的装料量}×100・・・(A)

[0094] 使用乙酸或氢氧化钠将上述的氯丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳的pH调节为7.0后,在冷却至-20℃的金属板上使氯丁二烯-丙烯腈共聚物胶乳冷冻凝固来进行乳化破坏,由此得

到片。将该片进行水洗后，于130℃干燥15分钟，由此得到固态状的氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶(氯丁二烯-丙烯腈共聚物)。

[0095] 用THF将上述的氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶制成样品并制成浓度为0.1质量％的溶液后，利用高效GPC装置(TOSOH HLC-8320GPC：东曹株式会社制)对氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及分子量分布(Mw/Mn)进行测定(按标准聚苯乙烯换算)。此时，使用TSK保护柱HHR-H作为预柱，使用3根HSKgel GMHHR-H作为分析柱，在样品泵压为8.0～9.5MPa、流量为1mL/min、40℃的条件下使其流出，利用示差折射仪进行检测。

[0096] 流出时间及分子量使用对以下举出的分子量已知的标准聚苯乙烯样品(共计9个)进行测定而制作的校正曲线得到。

[0097] Mw＝8.42×10^{6}、1.09×10^{6}、7.06×10^{5}、4.27×10^{5}、1.90×10^{5}、9.64×10^{4}、3.79×10^{4}、1.74×10^{4}、2.63×10^{3}

[0098] 氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶的重均分子量(Mw)为473×10^{3}g/mol，数均分子量(Mn)为138×10^{3}g/mol，分子量分布(Mw/Mn)为3.4。

[0099] 根据氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶中的氮原子的含量，算出氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶所包含的丙烯腈的单体单元的含量。具体而言，使用元素分析装置(SUMIGRAPH 220F：株式会社住化分析中心制)，对100mg的氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶中的氮原子的含量进行测定，算出丙烯腈的单体单元的含量。丙烯腈的单体单元的含量为9.9质量％。

[0100] 上述的元素分析如下进行。作为电炉温度，设定为反应炉900℃、还原炉600℃、柱温70℃、检测器温度100℃，使作为燃烧用气体的氧气以0.2ml/min流动、作为载气的氦气以80ml/min流动。标准曲线是使用氮含量已知的天冬氨酸(10.52％)作为标准物质而制成的。

[0101] ＜橡胶组合物的制备＞

[0102] 用8英寸开放辊，对表1或表2中记载的成分、加工助剂1质量份、填充材料50质量份、耐热抗老化剂3质量份、和抗臭氧老化剂1质量份进行混炼，由此得到实施例及比较例的橡胶组合物。

[0103] 用于得到橡胶组合物的各成分如下所示。

[0104] 氯丁二烯聚合物1：上述的氯丁二烯-丙烯腈共聚橡胶

[0105] 氯丁二烯聚合物2：氯丁二烯橡胶(氯丁二烯的均聚物)，Denka株式会社制“S-40V”

[0106] 含有环氧基的聚丁二烯橡胶1：上述的式(1)表示的化合物、m＝4～7(平均值：6)、n＝12～21(平均值：17)、n/m＝2.8(平均值)、重均分子量＝1300、环氧当量＝190～210g/eq、日本曹达株式会社制“JP-100”

[0107] 含有环氧基的聚丁二烯橡胶2：上述的式(1)表示的化合物、m＝8～11(平均值：10)、n＝27～35(平均值：32)、n/m＝3.2(平均值)、重均分子量＝2200、环氧当量＝210～240g/eq、日本曹达株式会社制“JP-200”

[0108] 不含环氧基的聚丁二烯橡胶：株式会社Kuraray制“LBR-307”

[0109] 硫化促进剂1：三甲基硫脲，大内新兴化学工业株式会社制“Nocceler TMU”

[0110] 硫化促进剂2：3-甲基噻唑-2-硫酮，Lanxess株式会社制“RHENOGRAN MTT-80”

[0111] 氧化锌：堺化学工业株式会社制“氧化锌2种”

[0112] 氧化镁：协和化学工业株式会社制“Kyowamag(注册商标)150”

[0113] 加工助剂：硬脂酸，新日本理化株式会社制“硬脂酸50S”

[0114] 填充材料:炭黑(FEF),Asahi Carbon株式会社制“旭#60U”

[0115] 耐热抗老化剂:4,4’-双(α,α-二甲基苄基)二苯基胺,大内新兴化学工业株式会社制“NOKLAK(注册商标)CD”

[0116] 抗臭氧老化剂:N-苯基-N’-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺,大内新兴化学工业株式会社制“NOKLAK(注册商标)6C”

[0117] <门尼粘度的测定>

[0118] 对于上述的橡胶组合物,按照JIS K 6300-1,在L型转子的预热时间为1分钟、旋转时间为4分钟、试验温度为100℃的条件下进行门尼粘度(ML_{1+4})的测定。结果示于表1及表2。

[0119] <硫化成型体的制备>

[0120] 通过将上述橡胶组合物在170℃×20分钟的条件下加压硫化,制作厚度2mm的片状的硫化成型体A。通过将上述橡胶组合物在160℃×40分钟的条件下加压硫化,制作直径63.6mm、厚度12.7mm、中心孔12.7mm的圆环状硫化成型体B。

[0121] <硫化成型体的评价>

[0122] 上述硫化成型体的评价如下进行。结果示于表1和表2。

[0123] (拉伸强度)

[0124] 根据JIS K 6251,将上述片状的硫化成型体A成型为厚度2mm的哑铃状3号形试验片,由此准备5片试验片。使用株式会社岛津制作所制的硫化橡胶用长行程拉伸试验系统,以拉伸速度500mm/min测定各试验片的拉伸强度(Tb)。将断裂时的拉伸强度为22.0MPa以上的情况判断为良好。

[0125] (耐水性)

[0126] 使用上述的片状的硫化成型体A,得到宽度20mm、长度50mm、厚度2mm的试验片。将试验片在80℃的水中浸渍72小时后,在试验前后测定试验片的体积,由此测定体积变化率。将试验片的试验前的体积设为W1、试验后的体积设为W2时,体积变化率以“体积变化率(%)=100×(W2-W1)/W1”得到。将体积变化率为9%以下的情况判断为良好。

[0127] (耐油性)

[0128] 按照JIS K 6258,将上述的片状的硫化成型体A成型为长15cm、宽15cm,由此得到试验片。将试验片在130℃的试验油(汽车用高润滑油,ASTM No.3、IRM 903oil)中浸渍72小时后,在试验前后测定试验片的体积,由此算出体积变化率。体积变化率可通过与耐水性同样的上式算出。

[0129] (耐磨耗性)

[0130] 对于上述的圆环状的硫化成型体B,按照JIS K 6264-2:2019进行阿克隆磨耗试验(1000次磨耗,ΔV,单位:mm^3)。

[0131] [表1]

[0132]

		实施例							比较例				
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A1	A2	A3	A4	A5
氟丁二烯聚合物1(共聚物)	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
含有环氧基的聚丁二烯橡胶1		10	4	20	10	10		10		30		10	10
含有环氧基的聚丁二烯橡胶2							10						
不含环氧基的聚丁二烯橡胶											10		
硫化促进剂1		1	1	1	0.3	2	1		1	1	1	0.1	3
硫化促进剂2								1					
氧化锌									5				
氧化镁									4				
门尼粘度(ML_{1+4}, 于100℃)	–	54	72	32	39	49	59	49	92	19	78	56	55
拉伸强度	MPa	24.3	25.8	22.1	22.4	23.1	24.8	24.2	22.3	18.1	17.8	16.3	17.8
耐水性	%	8	8	7	9	6	8	9	12	7	10	12	6
耐油性	%	13	11	12	12	11	13	15	22	10	41	13	10
耐磨耗性	mm^3	38	26	61	63	76	34	46	85	88	101	99	108

[0133] [表2]

[0134]

		实施例							比较例				
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B1	B2	B3	B4	B5
氟丁二烯聚合物2(均聚物)	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
含有环氧基的聚丁二烯橡胶1		10	4	20	10	10		10		30		10	10
含有环氧基的聚丁二烯橡胶2							10						
不含环氧基的聚丁二烯橡胶											10		
硫化促进剂1		1	1	1	0.3	2	1		1	1	1	0.1	3
硫化促进剂2								1					
氧化锌									5				
氧化镁									4				
门尼粘度(ML_{1+4}, 于100℃)	–	51	69	28	34	44	55	46	89	15	75	52	50
拉伸强度	MPa	26.7	27.8	24.1	24.4	25.1	26.8	26.2	24.3	20.1	19.8	18.3	19.8
耐水性	%	6	6	5	7	4	6	7	10	5	8	10	4
耐油性	%	49	45	46	46	45	50	49	57	44	75	47	44
耐磨耗性	mm^3	57	41	76	78	91	54	61	100	103	116	114	123

[0135] 由表1及表2所示的结果可知,根据实施例的橡胶组合物,可得到具有优异的拉伸强度及耐水性的硫化物。这样的硫化物适合作为橡胶辊用途等的成型品使用。