



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115725140 A

(43) 申请公布日 2023.03.03

(21) 申请号 202211031969.6

(22) 申请日 2022.08.26

(30) 优先权数据

2021-137842 2021.08.26 JP

(71) 申请人 株式会社引能仕材料

地址 日本东京

(72) 发明人 笹间将平 佐藤有希 小濑修

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

专利代理师 李书慧

(51) Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

热塑性弹性体组合物及汽车用密封条

(57) 摘要

本发明涉及热塑性弹性体组合物及汽车用密封条。本发明提供一种在广泛温度区域中流动性优异且成型品的外观良好的热塑性弹性体组合物。本发明的热塑性弹性体组合物是将作为乙烯、碳原子数3~20的 α -烯烃以及非共轭多烯的共聚物的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)、聚烯烃树脂(B)和矿物油系软化剂(C)在有机过氧化物(D)和交联助剂(E)的存在下熔融混炼而得到的组合物,在140℃、10000s⁻¹的剪切粘度为5~20Pa·s。

1. 一种热塑性弹性体组合物,是将作为乙烯、碳原子数3~20的 α -烯烃和非共轭多烯的共聚物的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶A、聚烯烃树脂B和矿物油系软化剂C在有机过氧化物D和交联助剂E的存在下进行熔融混炼而得到的组合物,

在140°C、10000s⁻¹的剪切粘度为5~20Pa·s。

2. 根据权利要求1所述的热塑性弹性体组合物,其中,基于ISO11357-3:2018,以-10°C/分钟从200°C降温到-80°C来进行差示扫描热量测定时,在70~85°C观测到发热峰。

3. 根据权利要求1所述的热塑性弹性体组合物,其中,对所述聚烯烃树脂B,基于ISO11357-3:2018,以-10°C/分钟从200°C降温到-80°C来进行差示扫描热量测定时观测到的峰的发热量的合计设为100%时,将所述观测到的峰从高温侧进行积分并达到95%时的温度为75~95°C。

4. 根据权利要求1所述的热塑性弹性体组合物,其中,所述矿物油系软化剂C与所述乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶A的质量比C/A在0.8~1.9的范围。

5. 根据权利要求1所述的热塑性弹性体组合物,其中,基于ISO11357-3:2018,以10°C/分钟从-80°C升温到200°C来进行差示扫描热量测定时观测到的峰的吸热量为1~25J·g⁻¹。

6. 根据权利要求1所述的热塑性弹性体组合物,其中,进一步含有非晶性聚烯烃树脂F,所述非晶性聚烯烃树脂F的基于ISO11357-3:2018并以10°C/分钟从-80°C升温到200°C来进行差示扫描热量测定时观测到的峰的吸热量为10.5J·g⁻¹以下。

7. 一种汽车用密封条,其至少一部分使用了权利要求1~6中任一项所述的热塑性弹性体组合物。

热塑性弹性体组合物及汽车用密封条

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热塑性弹性体组合物及汽车用密封条。

背景技术

[0002] 已知通过将由乙烯系共聚物和聚烯烃树脂构成的组合物在有机过氧化物的存在下进行动态热处理而得到的烯烃系热塑性弹性体(例如参照专利文献1)。将这种烯烃系热塑性弹性体用作材料的成型加工在其制造时不需要硫化工序,可以采用通常的热塑性树脂的成型方法、例如注塑成型、异形挤出成型、压延加工、吹塑成型等,并且具有能够应用于复杂形状的优点。

[0003] 另一方面,这样的烯烃系热塑性弹性体需要加热到熔融状态为止,需要一边向具有特定形状的模具流动一边进行成型,因此存在设定温度、该热塑性弹性体材料的流动特性不充分的情况;无法成型为优选的形状;或者在成型品表面产生流痕、分层这样的品质上甚至外观上的缺陷的情况。

[0004] 为了解决这样的问题,研究了在热塑性弹性体中添加增塑剂的配方,但是存在增塑剂成分从成型品渗出,导致复原性、材料强度等降低的风险。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-193969号公报

发明内容

[0008] 本发明的一些方式提供在广泛的温度区域中流动性优异且成型品的外观良好的热塑性弹性体组合物。

[0009] 本发明为了解决上述课题中的至少一部分而完成,可以作为以下任一方式来实现。

[0010] 本发明的热塑性弹性体组合物的一种方式是一种热塑性弹性体组合物,是将作为乙烯、碳原子数3~20的 α -烯烃以及非共轭多烯的共聚物的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)、聚烯烃树脂(B)和矿物油系软化剂(C)在有机过氧化物(D)和交联助剂(E)的存在下进行熔融混炼而得到的组合物,其在140℃、10000s⁻¹的剪切粘度为5~20Pa·s。

[0011] 在上述热塑性弹性体组合物的一种方式中,基于ISO11357-3:2018,以-10℃/分钟从200℃降温到-80℃来进行差示扫描热量测定时,观测到的发热峰温度可以为70~85℃。

[0012] 在上述热塑性弹性体组合物的一种方式中,

[0013] 对上述聚烯烃树脂(B),基于ISO11357-3:2018,以-10℃/分钟从200℃降温到-80℃来进行差示扫描热量测定时观测到的峰的发热量的合计设为100%时,将上述观测到的峰从高温侧进行积分并达到95%时的温度可以为75~95℃。

[0014] 在上述热塑性弹性体组合物的一种方式中,

[0015] 上述矿物油系软化剂(C)与上述乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)的质量比(C)/(A)可以为0.8~1.9的范围。

[0016] 在上述热塑性弹性体组合物的一种方式中,

[0017] 基于ISO11357-3:2018,以10°C/分钟从-80°C升温到200°C来进行差示扫描热量测定时观测到的峰的吸热量可以为1~25J·g⁻¹。

[0018] 在上述热塑性弹性体组合物的一种方式中,

[0019] 可以进一步含有非晶性聚烯烃树脂(F),其基于ISO11357-3:2018并以10°C/分钟从-80°C升温到200°C来进行差示扫描热量测定时观测到的峰的吸热量为10.5J·g⁻¹以下。

[0020] 本发明的汽车用密封条的一种方式中,其至少一部分使用了上述任一方式的热塑性弹性体组合物。

[0021] 根据本发明的热塑性弹性体组合物,由于在广泛温度区域中流动性优异,因此容易成型为优选的形状,可得到良好的外观的成型品。

具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的优选的实施方式详细进行说明。应予说明,本发明并不仅限于以下记载的实施方式,应理解成也包含不变更本发明的主旨的范围内实施的各种变形例。

[0023] 在本说明书中,使用“X~Y”记载的数值范围可解释为包含数值X作为下限值,并且包含数值Y作为上限值。

[0024] 应予说明,在本说明书中,可以将乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)简称为“成分(A)”,将聚烯烃树脂(B)简称为“成分(B)”,将矿物油系软化剂(C)简称为“成分(C)”,将有机过氧化物(D)简称为“成分(D)”,将交联助剂(E)简称为“成分(E)”,将非晶性聚烯烃树脂(F)简称为“成分(F)”,将差示扫描热量测定简称为“DSC测定”。

[0025] 1. 热塑性弹性体组合物

[0026] 本发明的一实施方式所涉及的热塑性弹性体组合物是将作为乙烯、碳原子数3~20的 α -烯烃和非共轭多烯的共聚物的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)、聚烯烃树脂(B)和矿物油系软化剂(C)在有机过氧化物(D)和交联助剂(E)的存在下进行熔融混炼而得到的组合物。应予说明,本实施方式的热塑性弹性体组合物形成以成分(A)为分散相、以成分(B)为连续相的海岛构造。

[0027] 在本实施方式的热塑性弹性体组合物中,矿物油系软化剂(C)的配合比例优选为矿物油系软化剂(C)与乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)的质量比(C)/(A)为0.8~1.9的范围的比例,更优选为0.9~1.8的范围的比例,特别优选为1.0~1.7的范围的比例。如果矿物油系软化剂(C)的配合比例在上述范围,则能够对热塑性弹性体组合物赋予适度的流动性,并且能够抑制油渗出的发生。

[0028] 这样得到的热塑性弹性体组合物中,在140°C、10000s⁻¹的剪切粘度为5~20Pa·s,优选为5.5~19.5Pa·s,更优选为6~19Pa·s,进一步优选为6.5~18.5Pa·s,特别优选为7~18Pa·s。

[0029] 另外,在基于ISO11357-3:2018,以-10°C/分钟从200°C降温到-80°C而测定的DSC测定中,观测到发热峰的温度优选为70~85°C,更优选为70~84°C,特别优选为70~83°C。

[0030] 另外,基于ISO11357-3:2018,以10°C/分钟从-80°C升温到200°C而测定的DSC测

定中观测到的峰的吸热量优选为 $1\sim 25\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,更优选为 $2\sim 24\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,特别优选为 $3\sim 23\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0031] 通过本实施方式的热塑性弹性体组合物的剪切粘度、DSC测定中的发热峰温度和吸热量在上述范围,从而即使在相对于一般的成型温度比较低温的区域也显示流动性,能够不产生成型外观上的显著缺陷地进行成型加工。

[0032] 以下,对本实施方式的热塑性弹性体组合物中包含的各成分进行说明。

[0033] 1.1. 乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)

[0034] 作为本实施方式中使用的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A),例如可举出乙烯·丙烯·非共轭二烯三元共聚物橡胶、乙烯·1-丁烯·非共轭二烯三元共聚物橡胶等以乙烯与碳原子数 $3\sim 10$ 的 α -烯烃为主成分的无规共聚物。

[0035] 作为上述碳原子数 $3\sim 10$ 的 α -烯烃,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯等,它们可以单独使用1种或者混合2种以上使用。这些之中,特别优选为丙烯、1-丁烯。

[0036] 作为上述非共轭二烯,可以举出1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、3,6-二甲基-1,7-辛二烯、4,5-二甲基-1,7-辛二烯、5-甲基-1,8-壬二烯、二环戊二烯、5-乙叉-2-降冰片烯、5-乙叉-2-降冰片烯、2,5-降冰片二烯等,这些可以单独使用1种或者混合2种以上使用。它们之中,特别优选为1,4-己二烯、二环戊二烯、5-乙叉-2-降冰片烯。

[0037] 作为成分(A)的具体例,可举出乙烯·丙烯·二环戊二烯三元共聚物、乙烯·丙烯·5-乙叉-2-降冰片烯三元共聚物、以及乙烯·1-丁烯·5-乙叉-2-降冰片烯三元共聚物等。

[0038] 在将乙烯单元、 α -烯烃单元和非共轭多烯单元的合计设为100质量%的情况下,这些三元共聚物中的乙烯含量优选为50~90质量%,更优选为55~85质量%。另外,在将乙烯单元、 α -烯烃单元和非共轭多烯单元的合计设为100质量%的情况下, α -烯烃含量优选为5~40质量%,更优选为10~35质量%。如果上述三元共聚物的乙烯含量在上述范围,则有交联效率提高的趋势,因此存在能够将压缩永久形变特性抑制为较低的情况。

[0039] 另外,在将乙烯单元、 α -烯烃单元与非共轭多烯单元的合计设为100质量%的情况下,非共轭多烯含量优选为3~10质量%,更优选为3~8质量%。

[0040] 乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)的十氢化萘溶剂中 135°C 下测定时的特性粘度 $[\eta]$ 优选为 $1\sim 10\text{dl/g}$,更优选为 $2\sim 10\text{dl/g}$,特别优选为 $3\sim 9\text{dl/g}$ 。

[0041] 另外,乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)的分散比(M_w/M_n)优选为5.0以下,更优选为4.5以下,特别优选为4.0以下。这里, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量, M_w 和 M_n 是通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算值。

[0042] 成分(A)在制造过程中,可以作为添加有后述的矿物油系软化剂(C)的充油橡胶配合。通过配合成分(A)作为充油橡胶,从而有成型加工性提高的趋势。

[0043] 本实施方式的热塑性弹性体组合物中的成分(A)的含有比例在将成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计量设为100质量%的情况下,优选为17~50质量%,更优选为20~47质量%,特别优选为22~44质量%。

[0044] 1.2. 聚烯烃树脂 (B)

[0045] 作为本实施方式中使用的聚烯烃树脂 (B), 基于ISO11357-3:2018, 以-10℃/分钟从200℃降温到-80℃而进行DSC测定时观测到的峰的发热量的合计设为100%时, 上述观测到的峰从高温侧进行积分并达到95%时的温度优选为75~95℃。由于直到低的温度能够观测到发热峰, 因此容易得到即使在低温下也不凝固而具有流动性的热塑性弹性体组合物。这样的热塑性弹性体组合物可以具备如下的特性: (1) 与以往的组合物相比成型加工的工艺窗口变宽, (2) 不易产生成型外观不良等的不良情况, (3) 即使在比较低的温度下也能够进行加工, 因此能够期待生产率的提高。

[0046] 作为聚烯烃树脂 (B), 例如可举出聚丙烯、丙烯·乙烯共聚物、丙烯·1-丁烯共聚物、丙烯·1-戊烯共聚物、丙烯·3-甲基-1-丁烯共聚物、丙烯·1-己烯共聚物、丙烯·3-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯·4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯·3-乙基-1-戊烯共聚物、丙烯·1-辛烯共聚物、丙烯·1-癸烯共聚物以及丙烯·1-十一碳烯共聚物等。它们之中, 优选使用聚丙烯和丙烯·乙烯共聚物。这些树脂可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0047] 在将成分 (A)、成分 (B) 和成分 (C) 的合计量设为100质量%的情况下, 本实施方式的热塑性弹性体组合物中的聚烯烃树脂 (B) 的含有比例优选为8~50质量%, 更优选为10~40质量%, 特别优选为12~35质量%。

[0048] 1.3. 矿物油系软化剂 (C)

[0049] 优选本实施方式中使用的矿物油系软化剂 (C) 以重均分子量为具有300~2000、特别是500~1500的分子量。由矿物油系烃构成的橡胶用软化剂一般而言是芳香族环、环烷环和石蜡链这三者的混合物, 并且如下分类: 石蜡链的碳原子数占全部碳原子数中的50%以上的是石蜡系油, 环烷环的碳原子数占全部碳原子数中的30~45%的是环烷系油, 芳香族环的碳原子数占全部碳原子数中的30%以上的是芳香族系油, 但在本发明中, 优选为石蜡系, 特别优选为加氢石蜡系。另外, 矿物油系烃优选40℃的动态粘度为 $2 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ (20~800cSt), 特别优选为 $5 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ (50~600cSt), 流动点为-40~0℃, 特别优选-30~0℃。

[0050] 在本实施方式中使用的成分 (A) 为充油橡胶的情况下, 优选充油橡胶中包含的填充油也为矿物油系软化剂。

[0051] 1.4. 有机过氧化物 (D)

[0052] 作为本实施方式中使用的有机过氧化物 (D), 可举出1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烯-3、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,2-二(叔丁基过氧)-对异丙基苯、二枯烯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化物、叔丁基枯烯基过氧化物、对~~盖~~烷过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、二月桂酰过氧化物、二乙酰过氧化物、叔丁基过氧苯甲酸酯、2,4-二氯苯甲酰过氧化物、对氯苯甲酰过氧化物、苯甲酰过氧化物、二(叔丁基过氧)过苯甲酸酯、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯等。这些有机过氧化物中, 优选为1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷等二烷基过氧化物类。

[0053] 从进行均匀且缓和的部分交联的观点考虑,有机过氧化物(D)的配合比例相对于成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计100质量份,优选为0.01~2.0质量份,更优选为0.02~1.5质量份。

[0054] 1.5. 交联助剂(E)

[0055] 作为本实施方式中使用的交联助剂(E),优选为多官能性化合物。在本发明中“多官能性化合物”是指在一分子中具有两个以上非共轭的碳-碳双键的低分子化合物,通过与不具有相同双键的其它的交联剂并用而高效地进行交联反应,能够显示出均匀的交联构造和优异的橡胶弹性的化合物。

[0056] 作为多官能性化合物,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、对苯二甲酸二烯丙基酯、四烯丙基氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-甲苯撑双马来酰亚胺、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸锌等。这些多官能性化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0057] 通过并用对熔融混炼中产生的自由基的反应性高的多官能性化合物,能够迅速地进行交联反应,形成交联密度高的橡胶区域,并且可以抑制自由基的交联反应以外的副反应(例如,自由基种彼此的歧化反应、不参与交联反应的夺氢反应、伴随共聚物橡胶、聚烯烃树脂的主链切断的 β 脱离反应)。

[0058] 从维持相构造的均匀性和成型加工性的观点考虑,相对于成分(A)、成分(B)与成分(C)的合计100质量份,交联助剂(E)的配合比例优选为3质量份以下,更优选为0.1~1.5质量份,特别优选为0.2~1.2质量份。

[0059] 1.6. 非晶性聚烯烃树脂(F)

[0060] 在本实施方式中任意使用的非晶性聚烯烃树脂(F)基于ISO11357-3:2018,以10℃/分钟从-80℃升温到200℃进行DSC测定时观测到的峰的吸热量优选为 $10.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。通过包含这种非晶性聚烯烃树脂,从而可得到组合物为低硬度,并且在维持低温下的流动性,同时外观良好的成型品。

[0061] 作为非晶性聚烯烃树脂,例如可举出无规立构聚丙烯、无规立构聚-1-丁烯等均聚物、丙烯(含有50摩尔%以上)与其它的 α -烯烃(乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等)的共聚物、1-丁烯(含有50摩尔%以上)与其它的 α -烯烃(乙烯、丙烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等)的共聚物等。这些之中,特别优选为无规立构聚丙烯(丙烯含量50摩尔%以上)、丙烯(含有50摩尔%以上)与乙烯的共聚物、丙烯与1-丁烯的共聚物。这些可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0062] 1.7. 其他的添加剂

[0063] 在本实施方式的热塑性弹性体组合物中,根据需要可以配合各种添加剂使用,例如,矿物油系以外的软化剂、润滑剂、抗氧化剂、热稳定剂、耐候剂、金属钝化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、防铜害剂等稳定剂、防菌·防霉剂、分散剂、增塑剂、成核剂、阻燃剂、硅油、有机硅聚合物、增粘剂、发泡助剂、氧化钛、碳黑等着色剂、铁氧体等金属粉末、玻璃纤维、金属纤维等无机纤维、碳纤维、芳纶纤维等有机纤维、复合纤维、钛酸钾晶须等无机晶须、玻璃珠、空心玻璃微珠、玻璃片、石棉、云母、碳酸钙、滑石、二氧化硅、硅酸钙、水滑石、高岭土、硅

藻土、石墨、浮石、硬橡胶粉、棉绒、软木粉、硫酸钡、氟树脂、聚合物珠等填充剂或者它们的混合物、聚烯烃蜡、纤维素粉末、橡胶粉、木粉等填充剂、低分子量聚合物等。

[0064] <矿物油系以外的软化剂>

[0065] 只要是通常使用的橡胶用软化剂就没有特别限制,例如可举出植物油(椰子油等)、脂肪酸与高级醇的酯类(邻苯二甲酸二酯类等)、磷酸三酯类、聚丁烯系、聚丁二烯系等低分子量的烃等。

[0066] 1.8.物性测定

[0067] 1.8.1.发热峰温度

[0068] 本实施方式的热塑性弹性体组合物的发热峰温度优选为70℃以上,更优选为72℃以上,进一步优选为73℃以上,进一步更优选为74℃以上,特别优选为75℃以上。本实施方式的热塑性弹性体组合物的发热峰温度优选为85℃以下,更优选为84℃以下,进一步优选为83℃以下,进一步更优选为82℃以下,特别优选为81℃以下。通过使本实施方式的热塑性弹性体组合物的发热峰温度在上述范围内,即使在相对于一般的成型温度比较低温的区域下也显示流动性,能够在不产生成型外观上显著的缺陷的条件下进行成型加工。

[0069] 热塑性弹性体组合物的发热峰温度是基于ISO11357-3:2018,使用差示扫描热量计(NETZSCH公司制DSC,产品名“204F1Phoenix”)以-10℃/分钟从200℃降温到-80℃来进行差示扫描热量测定时的发热量成为最大的温度作为发热峰温度。

[0070] 1.8.2.剪切粘度

[0071] 本实施方式的热塑性弹性体组合物的剪切粘度为5Pa·s以上,优选为6Pa·s以上,更优选为7Pa·s以上。本实施方式的热塑性弹性体组合物的剪切粘度为20Pa·s以下,优选为18Pa·s以下,更优选为17Pa·s以下。通过使本实施方式的热塑性弹性体组合物的剪切粘度在上述范围,从而即使在相对于一般的成型温度比较低温的区域下也显示流动性,能够在不产生成型外观上显著的缺陷的条件下进行成型加工。

[0072] 热塑性弹性体组合物的剪切粘度如下计算:使用毛细管流变仪(Rosand公司制,产品名“RH10”),根据使140℃下的剪切速度从 10s^{-1} 向 100000s^{-1} 连续地变化而得到的粘度相对于剪切速度的曲线算出 10000s^{-1} 下的粘度。

[0073] 1.9.成型体及用途

[0074] 本实施方式的热塑性弹性体组合物例如可以使用气体注射成型法、注射压缩成型法、短射发泡成型法等注塑成型法、挤出成型法、中空成型法、压缩成型法等各种成型方法而制成成型体。它们之中,优选注塑成型法。例如,在进行注塑成型时,成型温度一般为130~280℃,优选为150~250℃。另外,注射压力通常为5~100MPa,优选为10~80MPa。另一方面,模具温度通常为0~80℃,优选为20~60℃。应予说明,在进行这些成型后,也可对得到的成型体进一步进行层叠成型、热成型等二次工序。

[0075] 本实施方式的热塑性弹性体组合物适合作为汽车用部件、建材用部件、特别是汽车用密封条部件。另外,本实施方式的热塑性弹性体组合物可以在汽车部件(安全气囊收纳罩、中心面板、中控箱、门饰、支柱、辅助把手、方向盘、挡雨条、天花板材料、车内座椅、保险杠饰条、车侧饰条、空气扰流板、风管软管、杯架、侧刹车把手、换档旋钮盖、挡板门密封条、线束索环、齿条和小齿轮保护罩、悬架盖保护罩、玻璃导轨、内饰密封条、车顶导轨、后备箱盖密封条、模压后侧窗垫圈、角部嵌条、玻璃封装条、引擎盖密封条、玻璃滑槽、副密封条、车

身面板、车侧护罩、车门表皮、软管、线束罩、座椅调节器罩、各种衬垫类等)、土木·建材部件(地基改良用薄板、上水板、隔音防振墙等土木材料、建材、土木·建筑用各种垫圈和薄板、防水材料、接缝材料、窗框、窗框衬垫等)、卫生用品(生理用品、一次性尿不湿、牙刷把等)、运动用品(高尔夫球杆、网球拍的把手类等)、工业用部件(医疗用容器、垫圈、衬垫等)、食品用部件(容器、刷子等)、医疗用机器部件、电线、杂货、玩具等广泛的领域中使用。

[0076] 2. 热塑性弹性体组合物的制造方法

[0077] 本实施方式的热塑性弹性体组合物是将乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)、聚烯烃树脂(B)和矿物油系软化剂(C)在有机过氧化物(D)和交联助剂(E)的存在下熔融混炼而得到。本发明的“熔融混炼”是指施加剪切力和进行加热这两者。在有机过氧化物(D)和交联助剂(E)的存在下,通过进行成分(A)和成分(B)的熔融混炼,从而可得到具有在成分(B)的连续相(海相)中分散了成分(A)作为分散相(岛相)的海岛构造的热塑性弹性体组合物。

[0078] 作为能够进行熔融混炼的装置,例如可举出开放型的搅拌辊、非开放型的班伯里搅拌机、捏合机、单轴挤出机、同方向旋转型连续式双轴挤出机、异方向旋转型连续式双轴混炼机等装置。另外,利用该混炼装置进行的处理可以为批处理式或连续式中的任意一种。

[0079] 从成分(A)和成分(B)的熔融与交联反应的平衡的观点考虑,熔融混炼的温度条件优选在150~250℃的范围进行。熔融混炼的处理时间没有特别限定,如果考虑生产率等,通常为0.1~30分钟。

[0080] 3. 实施例

[0081] 以下,根据实施例更具体地说明本发明,本发明并不受这些实施例任何限定。应予说明,实施例和比较例中的“%”或者“份”只要没有特别说明,是指质量基准。

[0082] 3.1. 使用的材料

[0083] (1) 乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶

[0084] 使用相对于下表1所示的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶,按照以下表1的比例含有矿物油系软化剂(商品名“DIANA PROCESS OIL PW380”,出光兴产公司制)的充油乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶OSR-1、OSR-2。

[0085]

【表 1】

充油乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶	OSR-1	OSR-2
乙烯(质量份)	69	69
丙烯(质量份)	26.5	26.5
5-乙叉-2-降冰片烯(质量份)	4.5	4.5
矿物油系软化剂[phr]	100	40
特性粘度 $[\eta]$	4.7	2.4
Mw/Mn	3.7	2.3

[0086] 上表1中的特性粘度是在十氢化萘溶剂中在135℃的温度下测定的乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶的特性粘度的值。上表1中的Mw/Mn由通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算值求出。

[0087] (2) 聚烯烃树脂

[0088] • (B) -1: 聚丙烯/乙烯无规共聚物。日本聚丙烯公司制, 商品名“WINTEC WMX03”。

将基于ISO11357-3:2018的降温DSC测定中的发热量设为100%，将其从高温侧进行积分并达到95%时的温度为84℃。

[0089] • (B)-2:聚丙烯/乙烯/1-丁烯无规共聚物。日本聚丙烯公司制,商品名“NOVATEC FX4E”。将基于ISO11357-3:2018的降温DSC测定中的发热量设为100%，将其从高温侧进行积分并达到95%时的温度为94℃。

[0090] • (B)-3:聚丙烯/乙烯无规共聚物。日本聚丙烯公司制,商品名“NOVATEC FL02A”。将基于ISO11357-3:2018的降温DSC测定中的发热量设为100%，将其从高温侧进行积分并达到95%时的温度为95℃。

[0091] • (B)-4:聚丙烯聚合物。日本聚丙烯公司制,商品名“NOVATEC MA3”。将基于ISO11357-3:2018的降温DSC测定中的发热量设为100%，将其从高温侧进行积分并达到95%时的温度为108℃。

[0092] (3) 矿物油系软化剂

[0093] • (C):出光兴产公司制,商品名“DIANA PROCESS OIL PW380”

[0094] (4) 有机过氧化物(交联剂)

[0095] • (D):2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷,日油公司制,商品名“PERHEXA 25B-40”。

[0096] (5) 交联助剂

[0097] • (E)-1:双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷,大内新兴化学工业公司制,商品名“BMI-5100”

[0098] • (E)-2:二乙烯基苯,三共化成公司制,商品名“二乙烯基苯(纯度55wt%)”

[0099] (6) 非晶性聚烯烃树脂

[0100] • (F):丙烯/1-丁烯非晶共聚物,Evonik公司制,商品名“VESTPLAST508”。通过前述的方法观测到的峰的吸热量为 $1.9\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0101] (7) 抗老化剂

[0102] • 季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯),BASF日本公司制,商品名“Irganox 1010”

[0103] 3.2. 实施例1

[0104] 3.2.1. 热塑性弹性体组合物的制造

[0105] 将67质量份的充油乙烯· α -烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶OSR-1、23质量份的聚烯烃树脂(B)-1、10质量份的追加部分的矿物油系软化剂(C)、0.8质量份的交联助剂(E)-1、0.1质量份的抗老化剂投入到加热到150℃的10升双臂型加压捏合机(日本斯频德公司制),在40rpm下混炼20分钟。其后,将熔融状态的组合物利用设定为180℃、40rpm的Feeder Ruder造粒机(日本斯频德公司制)进行颗粒化。在得到的颗粒物中配合有机过氧化物(D)1.2质量份,利用亨舍尔混合器混合30秒钟,使用双轴挤出机(神户制钢所制,规格“HYPERKTX 30”,同方向完全咬合型螺杆、螺杆螺线部的长度L与螺杆直径D之比的L/D为74),一边在230℃、500rpm下滞留2分钟的条件实施熔融混炼处理,一边进行挤出,得到颗粒状的热塑性弹性体组合物。

[0106] 3.2.2. 评价方法

[0107] 所得到的颗粒状的热塑性弹性体组合物的剪切粘度测定和DSC测定、以及成分(B)

和成分(F)的DSC测定通过下述的方法实施,并对各个项目进行了评价。

[0108] (1) 剪切粘度测定

[0109] 使用毛细管流变仪(Rosand公司制,产品名“RH10”),根据使140℃下的剪切速度从 10s^{-1} 向 100000s^{-1} 连续地变化而得到的粘度相对于剪切速度的曲线算出 10000s^{-1} 下的粘度。此时,绘制出的剪切速度和剪切粘度使用Rabinowitsch校正和Bagley校正。

[0110] (2) DSC测定

[0111] 基于ISO11357-3:2018,使用差示扫描热量计(NETZSCH公司制DSC,产品名“204F1Phoenix”)进行。

[0112] • 热塑性弹性体组合物的降温DSC测定中的发热峰温度:在200℃下加热熔融的组合物以10℃/分钟的速度冷却至-80℃时确认的发热峰成为顶点的温度。

[0113] • 热塑性弹性体组合物的升温测定的吸热量:上述热塑性弹性体组合物的降温测定后,将冷却至-80℃的组合物进一步以10℃/分钟的速度加热到200℃为止时确认的吸热峰面积作为吸热量。

[0114] • 将成分(B)的降温DSC测定中的发热量设为100%,将其从高温侧进行积分并达到95%时的温度:将200℃下加热熔融的成分(B)以10℃/分钟的速度冷却至-80℃时确认的发热峰面积设为100%的发热量。采取了将该发热量从高温侧进行积分并达到95%时的温度。

[0115] • 成分(F)的升温DSC的吸热量:将利用与上述热塑性弹性体组合物的升温测定中的吸热量相同的方法确认的吸热峰面积作为吸热量。

[0116] 接着,对得到的颗粒状的热塑性弹性体组合物使用模紧固力110吨的注塑成型机(日本制钢公司制,商品名“J-110AD”),注塑成型120mm×120mm×2mm(纵×横×厚度)的平板,得到试验片。对于得到的试验片,评价硬度、压缩永久形变、拉伸强度、最大伸长率以及成型外观。

[0117] (3) 硬度(邵氏A)

[0118] 基于JIS K6253-3:2012(Duro-A)进行了测定。

[0119] (4) 压缩永久形变

[0120] 作为弹性恢复性的指标,基于JIS K6262:2013,测定在70℃下压缩22小时、25%时的压缩永久形变。压缩永久形变的值越小,可以判定弹性恢复性越好。

[0121] (5) 拉伸试验

[0122] 基于JIS K6251:2017,测定拉伸强度(T_B)、最大伸长率(E_B)。

[0123] (6) 成型外观

[0124] 按照上述中得到的试验片的缩痕、烧痕以及模具转印性,在下述的2个阶段进行了评价。

[0125] (评价基准)

[0126] A:没有缩痕、烧痕、皮肤层的脱离,成型外观优异。

[0127] B:产生了缩痕、烧痕、皮肤层的脱离中的任一现象,成型外观差。

[0128] 3.3. 实施例2~4、比较例1~5

[0129] 按照下表2所示的比例,与实施例1同样地制成颗粒状的热塑性弹性体组合物和试验片,与实施例1同样地进行了评价。

[0130] 3.4.评价结果

[0131] 下表2表示各实施例和各比较例的热塑性弹性体组合物的组成和评价结果。

[0132]

【表 2】

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
充油乙烯·α-烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶	67	80	60	71		78	60	68	70
聚烯烃树脂	23	9	31		67				
				12	23				
						17	17	29	
									22
非晶性聚烯烃树脂(F)		4				2	2	3	2
矿物油系软化剂(C)追加成分	10	7	9	17	10	3	21		6
有机过氧化物(D)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
交联助剂	0.8	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
抗老化剂				0.8					
乙烯·α-烯烃·非共轭多烯共聚物橡胶(A)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
矿物油系软化剂(C) (合计)	33.5	40	30	35.5	47.9	39	30	34	35
成分(A)与成分(C)的质量比 (C)/(A)	43.5	47	39	52.5	29.1	42	51	34	41
评价结果 (颗粒)	1.3	1.2	1.3	1.5	0.4	1.1	1.7	1.0	1.2
剪切粘度 [Pa·s]	11.0	7.7	10.5	15.0	36.2	40.0	4.1	25.0	不流动
降温DSC测定时的发热峰温度 [°C]	76.0	76.6	76.8	76.8	77.1	85.0	83.1	89.7	101.7
升温DSC测定时的吸热量 [J·g ⁻¹]	16.0	5.3	23.1	9.5	17.5	14.1	12.0	24.3	26.6
硬度 (DuroA)	67	40	78	45	78	65	51	78	80
压缩永久形变 [%]	56	40	57	35	51	50	46	58	56
拉伸强度 T _B [MPa]	8.1	3.2	9.0	3.5	9.0	6.3	5.0	7.7	6.6
最大伸长率 E _B [%]	790	570	680	550	920	610	490	680	610
成型外观	A	A	A	A	A	A	B	A	A

[0133] 根据上表2的评价结果可知,实施例1~4的热塑性弹性体组合物与比较例1~5的热塑性弹性体组合物相比,剪切粘度低,流动性优异,并且成型品的外观良好。

[0134] 本发明并不限于上述的实施方式,能够进行各种变形。本发明包含与实施方式中说明的构成实质上相同的构成(例如功能、方法和结果相同的构成、或者目的和效果相同的构成)。并且,本发明包含将上述的实施方式中说明的并非构成本质的部分替换为其它的构成的构成。进而,本发明也包含能够起到与利用上述的实施方式说明的构成相同的作用效果的构成或者实现相同的目的的构成。进而,本发明也包含在上述的实施方式中说明的构成中附加了公知技术的构成。