



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107109187 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580057934.1

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2015.10.27

代理人 马倩 鲁炜

(30)优先权数据

2014-219526 2014.10.28 JP

(51)Int.Cl.

G09K 3/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.25

G08K 3/26(2006.01)

G08L 21/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/080271 2015.10.27

G08L 47/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/068141 JA 2016.05.06

(71)申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

申请人 爱美瑞公司

(72)发明人 神原浩 平田惠

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

密封材料组合物

(57)摘要

密封材料组合物,其中,相对于法呢烯的聚合物(A)100质量份,含有1~4,000质量份的填充剂(B)。

1. 密封材料组合物,其中,相对于法呢烯的聚合物(A) 100质量份,含有1~4,000质量份的填充剂(B)。
2. 根据权利要求1所述的密封材料组合物,其中,所述聚合物(A)是 β -法呢烯的均聚物、或者含有源自 β -法呢烯的单体单元的共聚物。
3. 根据权利要求1或2所述的密封材料组合物,其中,所述聚合物(A)的重均分子量为1,000~500,000。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的密封材料组合物,其中,所述聚合物(A)的38℃下的熔融粘度为0.1~3,000Pa·s。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的密封材料组合物,其中,所述填充剂(B)为碳酸钙。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的密封材料组合物,其含有选自天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯共聚物橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、氯丁二烯橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶中的至少1种固体橡胶(C)。
7. 根据权利要求6所述的密封材料组合物,其中,所述固体橡胶(C)的含量相对于所述聚合物(A) 100质量份为1~900质量份。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的密封材料组合物,其中,相对于所述聚合物(A) 100质量份,还含有1~2,000质量份的软化剂(D)。

密封材料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及密封材料组合物。

背景技术

[0002] 作为将汽车车体用的密封材料填充至安装部位的方法,可列举出:通过挤出成形等将密封材料用的组合物成形为带状后,通过人工操作而粘贴至车体,利用涂装后的焊接步骤中的热而将该组合物硫化,使其发泡来填充的方法。但是,由于该方法通过人工操作来进行,因此有时产生填充不良。

[0003] 因而,提出了通过将密封材料用组合物制成糊剂状并进行机械涂布,从而提高填充精度、作业性的方法。

[0004] 例如,专利文献1记载了含有硫化剂和具有特定粘度的低分子量橡胶的硫化密封材料,专利文献2记载了含有特定的改性低分子量聚异戊二烯橡胶、交联剂和填充剂的密封材料组合物。

[0005] 此外,专利文献3记载了含有液态橡胶、未硫化橡胶、硫化剂、硫化促进剂、软化剂、发泡剂和发泡助剂的糊剂型加热发泡填充材料,专利文献4提出了含有环氧化二烯系橡胶、固体橡胶、填充剂和交联剂的交联性橡胶组合物。

[0006] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开昭55-038856号公报

专利文献2:日本特开昭55-133473号公报

专利文献3:日本特开平5-59345号公报

专利文献4:日本特开2005-248022号公报。

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

专利文献1~4中记载的密封材料用的组合物由于粘度被抑制得较低,因此作业性优异且具有容易固化的性质,此外,在某种程度上是粘接性优异的组合物,但针对粘接性尚有进一步改善的余地。

[0008] 本发明是鉴于现有问题而进行的,提供粘度低、作业性优异且具有容易固化的性质、并且密封材料对于被粘部分的粘接性优异的密封材料组合物。

[0009] 用于解决问题的方法

本发明人等进行了深入研究,结果发现:使用法呢烯的聚合物作为液态橡胶的密封材料组合物的前述各性能优异,适合于密封材料用途,从而完成了本发明。

[0010] 即,本发明涉及相对于法呢烯的聚合物(A)100质量份含有1~4,000质量份的填充剂(B)的密封材料组合物。

[0011] 发明的效果

根据本发明,能够提供粘度低、作业性优异且具有容易固化的性质、并且密封材料对于被粘部分的粘接性优异的密封材料组合物。

具体实施方式

[0012] [密封材料组合物]

本发明的密封材料组合物中,相对于法呢烯的聚合物(A) 100质量份,含有1~4,000质量份的填充剂(B),该密封材料组合物的粘度低、作业性优异且具有容易固化的性质(以下也称为“固化性”),并且密封材料对于被粘部分的粘接性优异。

[0013] 以下进行详细说明。

[0014] <法呢烯的聚合物(A)>

本发明的密封材料组合物含有法呢烯的聚合物(A)(以下也称为“聚合物(A)”)。

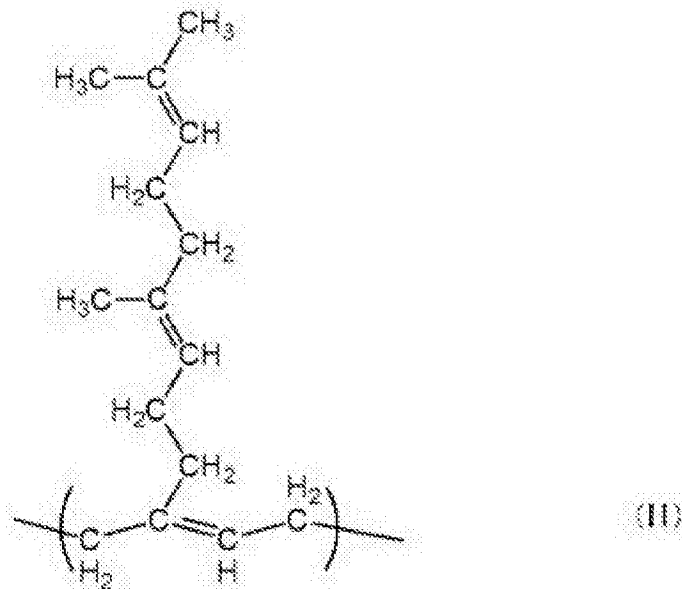
[0015] 作为构成本发明的聚合物(A)的单体,可以使用 α -法呢烯和下述式(I)所示的 β -法呢烯中的至少1种。其中,优选为通过后述方法将 β -法呢烯进行聚合而得到的聚合物,从制造容易性的观点以及提高作业性、固化性、粘接性的观点出发,更优选为 β -法呢烯的均聚物和含有源自 β -法呢烯的单体单元的共聚物,更进一步优选为 β -法呢烯的均聚物。

[0016] [化1]



应予说明,本说明书中,包含源自 β -法呢烯的单体单元的聚合物(A)中的1,4键是指式(II)所示的键合方式。此外,本说明书中,乙烯基含量是指全部源自 β -法呢烯的单体单元之中,不包括1,4键在内的键合方式的含量,可通过使用了 $^1\text{H-NMR}$ 的方法来测定。

[0017] [化2]



聚合物(A)可以为含有源自 β -法呢烯的单体单元(a)和源自除 β -法呢烯之外的单体的单体单元(b)的共聚物。

[0018] 聚合物(A)为共聚物时,作为源自除 β -法呢烯之外的单体的单体单元(b),可列举出例如源自碳原子数12以下的共轭二烯和芳香族乙烯基化合物的单体单元等。

[0019] 作为碳原子数12以下的共轭二烯,可列举出例如丁二烯、异戊二烯、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-环己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、香叶烯、氯丁二烯等。这些之中,更优选为丁二烯、异戊二烯、香叶烯。这些共轭二烯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0020] 作为芳香族乙烯基化合物,可列举出例如苯乙烯、 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-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、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-氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、二乙烯基苯等芳香族乙烯基化合物等。这些之中,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯。

[0021] 从提高作业性、固化性、粘接性的观点出发,共聚物中的单体单元(b)相对于源自 β -法呢烯的单体单元(a)与源自除 β -法呢烯之外的单体的单体单元(b)的合计的比例优选为1~99质量%、更优选为1~80质量%、进一步优选为1~70质量%、更进一步优选为1~55质量%。此外,聚合物(A)为共聚物时,其键合方式可以为无规体、嵌段体、其它键合方式中的任一者。

[0022] 聚合物(A)的重均分子量(M_w)优选为1,000以上、更优选为2,000以上、进一步优选为5,000以上、更进一步优选为15,000以上、更进一步优选为25,000以上、更进一步优选为30,000以上、更进一步优选为35,000以上,并且,优选为500,000以下、更优选为400,000以下、进一步优选为200,000以下、更进一步优选为150,000以下、更进一步优选为140,000以下。

[0023] 更具体的聚合物(A)的重均分子量(M_w)优选为1,000~500,000、更优选为2,000~400,000、进一步优选为5,000~200,000、更进一步优选为15,000~200,000、更进一步优选为25,000~200,000。

[0024] 若聚合物(A)的 M_w 在前述范围内,则所得密封材料组合物的作业性、固化性、粘接性提高。应予说明,本说明书中,聚合物(A)的 M_w 是通过后述实施例中记载的方法求出的值。

[0025] 本发明中,也可以将 M_w 不同的2种聚合物(A)组合使用。

[0026] 聚合物(A)的38℃下的熔融粘度优选为0.1Pa·s以上、更优选为1Pa·s以上、进一步优选为1.5Pa·s以上、更进一步优选为2Pa·s以上、更进一步优选为3Pa·s以上、更进一步优选为4Pa·s以上、更进一步优选为5Pa·s以上、更进一步优选为6Pa·s以上、更进一步优选为7Pa·s以上、更进一步优选为8Pa·s以上、更进一步优选为9Pa·s以上、更进一步优选为10Pa·s以上,并且,优选为3,000Pa·s以下、更优选为2,500Pa·s以下、进一步优选为2,000Pa·s以下、更进一步优选为1,500Pa·s以下、更进一步优选为1,000Pa·s以下、更进一步优选为600Pa·s以下、更进一步优选为200Pa·s以下、更进一步优选为100Pa·s以下、更进一步优选为80Pa·s以下、更进一步优选为70Pa·s以下。

[0027] 更具体的聚合物(A)的38℃下的熔融粘度优选为0.1~3,000Pa·s、更优选为1~3,000Pa·s、进一步优选为1.5~2,500Pa·s、更进一步优选为2~2,000Pa·s、更进一步优选为2~1,500Pa·s、更进一步优选为2~1,000Pa·s、更进一步优选为2~600Pa·s、更进一步优选为2~200Pa·s。

[0028] 若聚合物(A)的熔融粘度在前述范围内,则所得密封材料组合物的作业性、固化

性、粘接性提高。应予说明,本说明书中,聚合物(A)的熔融粘度是通过后述实施例中记载的方法求出的值。

[0029] 聚合物(A)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.0~8.0、更优选为1.0~5.0、进一步优选为1.0~3.0。若Mw/Mn在前述范围内,则所得聚合物(A)的粘度偏差小,更优选。

[0030] 聚合物(A)的玻璃化转变温度因乙烯基含量、所用单体的含量而发生变化,优选为-100℃以上、更优选为-90℃以上、进一步优选为-80℃以上、更进一步优选为-75℃以上,并且,优选为30℃以下、更优选为20℃以下、进一步优选为10℃以下、更进一步优选为0℃以下、更进一步优选为-10℃以下、更进一步优选为-20℃以下、更进一步优选为-30℃以下、更进一步优选为-40℃以下。

[0031] 更具体的聚合物(A)的玻璃化转变温度优选为-100~30℃、更优选为-100~20℃、进一步优选为-100~10℃、更进一步优选为-100~0℃、更进一步优选为-90~-10℃。若前述玻璃化转变温度在前述范围内,则所得密封材料组合物的作业性、固化性、粘接性、柔软性提高。

[0032] 本发明中,密封材料组合物中的聚合物(A)的含量优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为3质量%以上、更进一步优选为5质量%以上、更进一步优选为7质量%以上、更进一步优选为9质量%以上、更进一步优选为11质量%以上、更进一步优选为13质量%以上、更进一步优选为15质量%以上,并且,优选为99质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下、更进一步优选为60质量%以下、更进一步优选为50质量%以下、更进一步优选为40质量%以下、更进一步优选为35质量%以下、更进一步优选为30质量%以下。

[0033] 具体的密封材料组合物中的聚合物(A)的含量优选为1~99质量%、更优选为2~80质量%、进一步优选为3~70质量%。若聚合物(A)的含量在前述范围内,则所得密封材料组合物的作业性、固化性、粘接性提高。

[0034] 聚合物(A)可通过本体聚合法、乳液聚合法或者国际公开第2010/027463号、国际公开第2010/027464号中记载的方法等来制造。其中,优选为本体聚合法、乳液聚合法或溶液聚合法,进一步优选为溶液聚合法。

[0035] (本体聚合法)

作为本体聚合法,可以应用公知的方法。例如,可通过将法呢烯单体、以及根据需要的芳香族乙烯基化合物、共轭二烯等除了法呢烯之外的其它单体进行搅拌混合,并利用自由基聚合引发剂在没有溶剂的条件下聚合来进行。

[0036] 作为自由基聚合引发剂,可列举出例如偶氮系化合物、过氧化物系化合物、氧化还原系化合物,特别优选为偶氮双异丁腈、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化二叔丁酯、过氧化异丁酰、过氧化月桂酰、过氧化丁二酸、过氧化二肉桂酰、过氧化二碳酸二正丙酯、叔丁基过氧化烯丙基单碳酸酯、过氧化苯甲酰、过氧化氢和过硫酸铵等。

[0037] 聚合温度可根据要使用的自由基聚合引发剂的种类来适当选择,通常优选为0~200℃、更优选为0~120℃。聚合方式可以为连续聚合、间歇聚合中的任一者。聚合反应可通过添加阻聚剂来终止。

[0038] 作为阻聚剂,可列举出例如异丙基羟胺、二乙基羟胺和羟胺等胺化合物;氢醌、苯醌等醌系化合物;亚硝酸钠等。

[0039] 作为从所得共聚物中去除残留单体的方法,可列举出再沉淀、减压下的加热馏去

等方法。

[0040] (乳液聚合法)

作为用于获得聚合物(A)的乳液聚合法,可以应用公知的方法。例如,将法呢烯单体和根据需要的芳香族乙烯基化合物、共轭二烯等除了法呢烯之外的其它单体在乳化剂的存在下进行乳化分散,并利用自由基聚合引发剂进行乳液聚合。

[0041] 作为乳化剂,可以使用例如碳原子数10以上的长链脂肪酸盐或树脂酸盐。作为具体例,可列举出癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的钾盐或钠盐。

[0042] 作为分散介质,通常使用水,在不损害聚合时的稳定性的范围内,可以包含甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。

[0043] 作为自由基聚合引发剂,可列举出例如过硫酸铵、过硫酸钾之类的过硫酸盐;有机过氧化物、过氧化氢等。

[0044] 为了调整所得聚合物(A)的分子量,也可以使用链转移剂。作为链转移剂,可列举出例如叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类;四氯化碳、巯基乙酸、二萘、萘品醇、 γ -萘品烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

[0045] 乳液聚合温度可根据要使用的自由基聚合引发剂的种类来适当选择,通常优选为0~100℃、更优选为0~80℃。聚合方式可以为连续聚合、间歇聚合中的任一者。聚合反应可通过添加阻聚剂来终止。

[0046] 作为阻聚剂,可列举出例如异丙基羟胺、二乙基羟胺、羟胺等胺化合物;氢醌、苯醌等醌系化合物;亚硝酸钠等。

[0047] 聚合反应停止后,可以根据需要添加防老剂。聚合反应停止后,通过从所得胶乳中根据需要去除未反应单体,接着将氯化钠、氯化钙、氯化钾等盐作为凝固剂,根据需要添加硝酸、硫酸等酸,将凝固体系的pH调整至特定值,并且使聚合物(A)凝固,然后分离出分散介质,从而回收聚合物(A)。接着,通过在水洗和脱水后进行干燥,能够得到聚合物(A)。应予说明,可以在凝固时根据需要预先将胶乳与制成乳化分散液的增量油进行混合,从而以增量的聚合物(A)的形式来回收。

[0048] (溶液聚合法)

作为用于获得聚合物(A)的溶液聚合法,可以应用公知的方法。例如,在溶剂中使用齐格勒系催化剂、茂金属系催化剂、能够进行阴离子聚合的活性金属,根据期望在极性化合物的存在下将法呢烯单体和根据需要的芳香族乙烯基化合物、共轭二烯等除了法呢烯之外的其它单体进行聚合。

[0049] 作为能够进行阴离子聚合的活性金属,可列举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属;镧、钕等镧系元素系稀土类金属等。其中,优选为碱金属和碱土金属、更优选为碱金属。碱金属优选用作有机碱金属化合物。

[0050] 作为溶剂,可列举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。

[0051] 作为有机碱金属化合物,可列举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯代乙烯锂等有机单锂化合物;二锂甲烷、二锂萘、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂苯等多官能性有机锂化合物;钠萘、钾萘等。其中,优选为有机锂化合物、更优选为有机单锂化合物。有机碱金属化合物的用量根据所要求的

聚合物(A)的分子量来适当确定,相对于单体100质量份,优选为0.01~3质量份。

[0052] 有机碱金属化合物还可以与二丁基胺、二己基胺、二苄胺等仲胺发生反应,从而以有机碱金属酰胺的形式来使用。

[0053] 极性化合物在阴离子聚合中不会使反应失活,用于调整法呢烯部位的微结构,可列举出例如二丁醚、四氢呋喃、乙二醇二乙醚等醚化合物;四甲基乙二胺、三甲胺等叔胺;碱金属醇盐、膦化合物等。极性化合物在相对于有机碱金属化合物优选为0.01~1000摩尔当量的范围内使用。

[0054] 聚合反应的温度通常为-80~150℃、优选为0~100℃、更优选为10~90℃的范围。聚合方式可以为间歇式或连续式中的任一者。

[0055] 聚合反应可通过添加甲醇、异丙醇等醇作为阻聚剂来终止反应。通过将所得聚合反应液注入至甲醇等不良溶剂而使聚合物(A)析出,或者将聚合反应液用水清洗并分离,然后进行干燥,从而能够分离出聚合物(A)。

[0056] (改性聚合物)

前述聚合物(A)可以利用具有官能团的改性剂进行改性后再行使用。作为官能团,可列举出例如氨基、酰胺基、亚氨基、咪唑基、脲基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、醚基、羧基、羰基、巯基、异氰酸酯基、腈基、酸酐基等。

[0057] 作为改性聚合物的制造方法,可列举出:例如,在添加阻聚剂之前,添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、二丁基氯化锡、四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、4-二甲基氨基苯甲叉基苯胺、二甲基咪唑烷酮等聚合末端改性剂、或者日本特开2011-132298号公报中记载的其它改性剂的方法。此外,也可以在分离后的聚合物(A)中接枝马来酸酐等后再使用。

[0058] 该改性聚合物中,关于要导入官能团的聚合物的位置,可以是聚合末端,也可以是聚合物链的侧链。此外,前述官能团可以使用1种,或者,也可以组合使用2种以上。前述改性剂以相对于有机碱金属化合物优选为0.01~100摩尔当量的范围来使用。

[0059] <填充剂(B)>

本发明的密封材料组合物出于提高所得密封材料的机械强度、提高耐热性或耐候性等、调整硬度、组合物的增量等的目的而含有填充剂(B)。作为填充剂(B),可列举出例如槽法炭黑、炉法炭黑、乙炔黑、热炭黑等炭黑;

干式法白炭黑、湿式法白炭黑、合成硅酸盐系白炭黑、胶态二氧化硅、沉降二氧化硅等二氧化硅;

粘土、滑石、硅藻土、云母、碳酸钙、氢氧化镁、硫酸钡、硫酸铝、硫酸钙、石墨、玻璃纤维等无机填充剂。这些填充剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0060] 其中,作为填充剂(B),优选为二氧化硅和无机填充剂,进一步优选为无机填充剂,更进一步优选为碳酸钙。碳酸钙即使大量含有,其粘度的上升程度也小,因此能够增加含量,此外,其结果,能够进一步提高所得密封材料的耐热性、耐候性。作为碳酸钙,可以使用轻质碳酸钙、重质碳酸钙等在密封材料组合物用途中的普通碳酸钙。

[0061] 填充剂(B)相对于法呢烯的聚合物(A)100质量份的含量为1~4,000质量份。若填充

剂(B)的含量在前述范围内,则粘度低、作业性提高,并且所得密封材料的机械强度提高。此外,能够得到具有优异的固化性、且对于被粘部分的粘接性优异的密封材料组合物。

[0062] 本发明中,从提高作业性和机械强度的观点出发,不含后述固体橡胶(C)时的填充剂(B)的量相对于聚合物(A)100质量份优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为50质量份以上、更进一步优选为70质量份以上、更进一步优选为90质量份以上、更进一步优选为110质量份以上,并且,优选为1,500质量份以下、更优选为1,000质量份以下、进一步优选为800质量份以下、更进一步优选为500质量份以下、更进一步优选为350质量份以下、更进一步优选为250质量份以下、更进一步优选为200质量份以下、更进一步优选为180质量份以下,具体而言,优选为1~1,500质量份、更优选为1~1,000质量份、进一步优选为5~800质量份、更进一步优选为10~500质量份、更进一步优选为20~350质量份。

[0063] 另一方面,本发明中,从提高作业性和机械强度的观点出发,包含后述固体橡胶(C)时的填充剂(B)的量相对于聚合物(A)100质量份优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为50质量份以上、更进一步优选为150质量份以上、更进一步优选为250质量份以上、更进一步优选为350质量份以上、更进一步优选为400质量份以上、更进一步优选为450质量份以上,并且,优选为4,000质量份以下、更优选为3,000质量份以下、进一步优选为2,500质量份以下、更进一步优选为1,500质量份以下、更进一步优选为1,000质量份以下、更进一步优选为800质量份以下、更进一步优选为600质量份以下,具体而言,优选为1~4,000质量份、更优选为1~3,000质量份、进一步优选为5~2,500质量份、更进一步优选为10~1,500质量份。

[0064] <固体橡胶(C)>

本发明的密封材料组合物可以含有固体橡胶。若本发明的密封材料组合物含有固体橡胶,则容易调整硬度,能够进一步提高耐热性、机械强度。

[0065] 应予说明,本发明中的固体橡胶是指在常温下不是液态的固体橡胶,是指通常在100℃下的门尼粘度(ML₁₊₄)为20~200的橡胶。

[0066] 作为本发明中能够使用的固体橡胶,优选为选自天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯共聚物橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、氯丁二烯橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶中的至少1种,其中,更优选为聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶。

[0067] 含有固体橡胶(C)时,其含量相对于聚合物(A)100质量份优选为1质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为30质量份以上、更进一步优选为40质量份以上、更进一步优选为50质量份以上,并且,优选为900质量份以下、更优选为400质量份以下、进一步优选为300质量份以下、更进一步优选为200质量份以下、更进一步优选为100质量份以下、更进一步优选为80质量份以下,并且,优选为1~900质量份、更优选为10~400质量份、进一步优选为20~300质量份、更进一步优选为20~200质量份。若固体橡胶(C)的含量在前述范围内,则能够抑制密封材料组合物的粘度上升,作业性提高。

[0068] <软化剂(D)>

本发明的密封材料组合物出于改善作业性、加工性、流动性等的目的而优选含有软化剂。作为软化剂(D),可列举出矿物油、植物油、合成油等。

[0069] 作为矿物油,可列举出例如链烷烃系油、环烷烃系油、芳香族系油等。

[0070] 作为植物油,可列举出例如蓖麻油、棉籽油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、棕榈油、椰子油、花生油等。

[0071] 作为合成油,可列举出例如乙烯· α -烯烃低聚物、液体石蜡等。

[0072] 这些软化剂(D)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,由于与聚合物(A)相容的相容性,更优选为链烷烃系油、环烷烃系油、芳香族系油,进一步优选为环烷烃系油。

[0073] 本发明的密封材料组合物含有软化剂(D)时,其含量相对于聚合物(A)100质量份优选为1~2,000质量份、更优选为5~1,000质量份、进一步优选为10~500质量份。

[0074] <交联剂>

本发明的密封材料组合物优选包含交联剂。作为本发明中能够使用的交联剂,可列举出例如硫、吗啉二硫化物、烷基苯酚二硫化物等硫交联剂;过氧化环己酮、过氧化甲基乙酰乙酸酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯等有机过氧化物交联剂等。这些交联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0075] 本发明的密封材料组合物含有交联剂时,其含量相对于聚合物(A)100质量份优选为0.1~100质量份、更优选为0.5~50质量份、进一步优选为1~30质量份。若交联剂的含量在前述范围内,则所得密封材料的机械强度和柔软性提高。

[0076] <交联促进剂>

本发明的密封材料组合物根据需要可以含有交联促进剂。

[0077] 作为交联促进剂,可列举出例如四甲基秋兰姆单硫化物、四甲基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物等秋兰姆系促进剂;

2-巯基苯并噻唑、2-2-苯并噻唑基二硫化物等噻唑系促进剂;

N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧基二亚乙基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺等亚磺酰胺系促进剂;

二苯基胍、二邻甲苯基胍、1-邻甲苯基双胍等胍系促进剂;

正丁醛-苯胺稠合物、丁醛-单丁胺稠合物等醛-胺系促进剂;

六亚甲基四胺等醛-氨系促进剂;

二苯基硫脲等硫脲系促进剂等。

[0078] 这些交联促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0079] 本发明的密封材料组合物含有交联促进剂时,其含量相对于聚合物(A)100质量份优选为0.1~100质量份、更优选为0.5~50质量份、进一步优选为1.0~30质量份。

[0080] <交联助剂>

本发明的密封材料组合物根据需要可以含有交联助剂。作为交联助剂,可列举出氧化锌、氧化镁等金属氧化物;氢氧化钙等金属氢氧化物;

碳酸锌、碱式碳酸锌等金属碳酸盐;

硬脂酸、油酸等脂肪酸;硬脂酸锌、硬脂酸镁等脂肪族金属盐;

二正丁胺、二环己胺等胺类;

亚乙基二甲基丙烯酸酯、苯二甲酸二烯丙酯、N,N-间亚苯基二马来酰亚胺、异氰脲酸三

烯丙酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等。这些交联助剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0081] 本发明的密封材料组合物含有交联助剂时,其含量相对于聚合物(A)100质量份优选为0.1~100质量份、更优选为0.5~50质量份、进一步优选为1.0~30质量份。

[0082] <发泡剂>

本发明的密封材料组合物根据需要可以含有发泡剂。作为发泡剂,可列举出例如碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、偶氮二甲酰胺、偶氮双异丁腈、偶氮二羧酸钡等。配合这些发泡剂时,可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0083] <其它成分>

本发明的密封材料组合物中,在不损害其特性的范围内,可以进一步含有赋粘树脂、防老剂、抗氧化剂、防焦化剂、硅烷偶联剂、光稳定剂、抗菌剂、阻燃剂、颜料、分散剂等各种成分。

[0084] <密封材料组合物的制造方法>

本发明的密封材料组合物的制造方法只要能够均匀地混合上述各成分就没有特别限定。作为用于制造密封材料组合物的装置,可列举出例如Kneader-ruder、Brabender、班伯里密炼机、密炼机等切线式或啮合式的密闭式混练机、单轴挤出机、双轴挤出机、混炼机和转筒等。上述混合可以在减压下或氮气气氛下进行。本发明的密封材料组合物可通过这样地将各成分均匀混合来获得,优选至使用为止均保存在密闭容器等中。

[0085] 通过将本发明的密封材料组合物根据需要涂布至油面钢板等基材等,然后进行交联,能够得到交联物。交联条件可根据其用途等来适当设定,例如,优选在130℃~250℃下交联10分钟~60分钟。

[0086] 例如,在汽车生产线中使用本发明的密封材料组合物时,将本发明的密封材料组合物涂布至各种部件的期望部位(例如,多个车架部件的凸缘之间的间隙)后,在车体的电镀涂装步骤中进行焊接干燥时,通过其产生的热而进行交联,从而能够在期望的部位形成交联物。

[0087] 本发明的密封材料组合物在涂布时的作业性优异,在交联后具有优异的固化性、粘接性、橡胶弹性,因此特别适合用于汽车车体用密封材料、建材用密封材料等。

实施例

[0088] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0089] 本实施例和比较例中使用的各成分如下所示。

[0090] <聚合物(A)>

后述制造例1、2中制造的聚法呢烯(A-1)、(A-2)

<聚异戊二烯和聚丁二烯(X)>

后述比较制造例1~3中制造的聚异戊二烯(X-1)和聚丁二烯(X-2)、(X-3)

<填充剂(B)>

碳酸钙(白石カルシウム株式会社制 白艳华CCR)

<固体橡胶(C)>

聚丁二烯橡胶(旭化成株式会社制造的“ジエンNF35R”)

100℃下的门尼粘度(ML₁₊₄):35

<软化剂(D)>

环烷烃油(日本サン石油株式会社制造的“SUNTHENE250”)

<其它的成分>

(交联剂)

硫(微粉硫200mesh、鹤见化学工业株式会社制)

(交联促进剂)

交联促进剂(1):ノクセラ-DM(二-2-苯并噻唑二硫化物、大内新兴化学工业株式会社制)

交联促进剂(2):ノクセラ-BG(1-邻甲苯基双胍、大内新兴化学工业株式会社制)

(交联助剂)

交联助剂(1):硬脂酸:ルナックS-20(花王株式会社制)

交联助剂(2):氧化锌:氧化锌1种(堺化学工业株式会社制)

(防老剂)

ノクラックNS-6(2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、大内新兴化学工业株式会社制)

<制造例>

制造例1:聚法呢烯(A-1)的制造

向经氮气置换并干燥的耐压容器中投入作为溶剂的己烷203g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%的己烷溶液)7.7g,升温至50℃后,添加β-法呢烯342g并聚合1小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水来清洗聚合反应液。通过将清洗后的聚合反应液与水分离,并在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚法呢烯(A-1)。

[0091] 制造例2:聚法呢烯(A-2)的制造

向经氮气置换并干燥的耐压容器中投入作为溶剂的己烷274g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%的己烷溶液)1.2g,升温至50℃后,添加β-法呢烯272g并聚合1小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水来清洗聚合反应液。通过将清洗后的聚合反应液与水分离,并在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚法呢烯(A-2)。

[0092] 比较制造例1:聚异戊二烯(X-1)的制造

向经氮气置换并干燥的耐压容器中投入己烷600g、正丁基锂(17质量%的己烷溶液)13.9g,升温至70℃后,添加异戊二烯1370g并聚合1小时。向所得聚合反应液中添加甲醇后,将聚合反应液用水清洗。通过将水分离,并将聚合反应液在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚异戊二烯(X-1)。

[0093] 比较制造例2:聚丁二烯(X-2)的制造

向经氮气置换并干燥的耐压容器中投入己烷560g、正丁基锂(17质量%的己烷溶液)14.6g,升温至70℃后,添加丁二烯560g并聚合1小时。向所得聚合反应液中添加甲醇后,将聚合反应液用水清洗。通过将水分离,并将聚合反应液在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚丁二烯(X-2)。

[0094] 比较制造例3:聚丁二烯(X-3)的制造

向经氮气置换并干燥的耐压容器中投入己烷600g、正丁基锂(17质量%的己烷溶液)

11.0g,升温至70℃后,添加丁二烯730g并聚合1小时。向所得聚合反应液中添加甲醇后,将聚合反应液用水清洗。通过将水分离,并将聚合反应液在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚丁二烯(X-3)。

[0095] 应予说明,聚合物(A)、聚异戊二烯和聚丁二烯的重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、玻璃化转变温度和熔融粘度的测定方法如下所示。

[0096] (重均分子量和分子量分布的测定方法)

聚合物(A)、聚异戊二烯和聚丁二烯的Mw和Mw/Mn通过GPC(凝胶渗透色谱)以标准聚苯乙烯换算分子量来求出。测定装置和条件如下所示。

[0097] • 装置 : 东曹株式会社制造的GPC装置“GPC8020”

• 分离柱 : 东曹株式会社制造的“TSKgelG4000HXL”

• 检测器 : 东曹株式会社制造的“RI-8020”

• 洗脱液 : 四氢呋喃

• 洗脱液流量 : 1.0ml/分钟

• 样品浓度 : 5mg/10ml

• 柱温 : 40℃。

[0098] (玻璃化转变温度的测定方法)

向铝锅中分别采取10mg的聚合物(A)、聚异戊二烯和聚丁二烯,利用差示扫描量热测定(DSC),在10℃/分钟的升温速度条件下测定温谱图,将DDSC的峰顶值作为玻璃化转变温度。

[0099] (熔融粘度的测定方法)

利用BROOKFIELD型粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制),测定聚合物(A)、聚异戊二烯和聚丁二烯的38℃下的熔融粘度。

[0100] [表1]

表1

| | 聚合物 | 重均 分子量 ($\times 10^3$) | 分子量 分布 Mw/Mn | 玻璃化 转变温度 (℃) | 38℃下的 熔融粘度 (Pa·s) |
|------------|--------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| 制造例1 | 聚法呢烯 A-1 | 37 | 1.2 | -73 | 6.5 |
| 制造例2 | 聚法呢烯 A-2 | 135 | 1.2 | -73 | 62 |
| 比较 制造例1 | 聚异戊二烯 X-1 | 61 | 1.1 | -63 | 480 |
| 比较 制造例2 | 聚丁二烯 X-2 | 27 | 1.1 | -93 | 40 |
| 比较 制造例3 | 聚丁二烯 X-3 | 45 | 1.1 | -94 | 200 |

[0101] 实施例1~4和比较例1~6

按照表2、3中记载的配合比例(质量份),将聚合物(A)、填充剂(B)、固体橡胶(C)、软化剂(D)、交联助剂和防老剂投入至温度设定为60℃的Brabender中,混炼7分钟后,添加交联

剂和交联促进剂,在60℃下混炼3分钟,从而得到密封材料组合物60g。使用所得密封材料组合物,通过下述方法来测定粘度、固化性和粘接性。

[0102] (1) 粘度

- 不含固体橡胶(C)的情况

使用BROOKFIELD型粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制),测定60℃的熔融粘度。

[0103] • 包含固体橡胶(C)的情况

使用ARES RDAIII(Rheometric Scientific公司制),在测定温度为30℃、频率为1Hz、形变量为10%的条件下测定复数粘度,将自测定开始起10分钟后的值作为粘度。

[0104] 实施例1、2和比较例2、3的数值是将比较例1的值设为100时的相对值。此外,实施例3、4和比较例5、6的数值是将比较例4的值设为100时的相对值。应予说明,数值越小,则表示作业性越良好。

[0105] (2) 固化性

将所得各密封材料组合物用长50mm、宽80mm、厚度2mm的模具以150℃加热30分钟而使其固化后,用手指触碰固化物的表面,并按照下述基准进行评价。

[0106] <固化性的评价基准>

1:表面固化,不粘腻。

[0107] 2:表面未固化,存在粘腻。

[0108] (3) 粘接性(剪切粘接力保持率)

剪切粘接力的测定按照JIS K 6850来进行。作为试验用的钢板,使用了JIS G 3141中规定的SPCC-SD钢板,该钢板涂布有防锈剂且厚度为1mm。将密封材料组合物以厚度达到1mm的方式涂布于钢板,在150℃下固化30分钟来制作试验片。将该试验片在23℃、50%RH的条件下放置24小时后,测定剪切粘接力。剪切粘接力的测定中,以50mm/分钟的拉伸速度来进行。

[0109] 实施例1、2和比较例2、3的数值是将比较例1的值设为100时的相对值。此外,实施例3、4和比较例5、6的数值是将比较例4的值设为100时的相对值。应予说明,数值越大,则表示粘接性越高。

[0110] [表2]

表2

| | | | 实施例 | | 比较例 | | | |
|-----------------------|--------------------------------|----------|-----|------|------|-----|-----|---|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | |
| 配合比例 — 质量份 — | (A)成分 | A-1 | 100 | | | | | |
| | | A-2 | | 100 | | | | |
| | (X)成分 | X-1 | | | 100 | | | |
| | | X-2 | | | | 100 | | |
| | | X-3 | | | | | 100 | |
| | (B)成分 | 碳酸钙 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | |
| | (D)成分 | 环烷烃油 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | 其它成分 | 交联剂(硫) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| | | 交联促进剂(1) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | | 交联促进剂(2) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | | 交联助剂(1) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | | 交联助剂(2) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | | 防老剂 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | (A)成分的含量(质量%) | | | 27.4 | 27.4 | 0 | 0 | 0 |
| | (B)成分相对于(A)成分100 质量份的量(质量份) | | | 150 | 150 | — | — | — |
| 评价 | 粘度(相对值) | | 2 | 19 | 100 | 16 | 71 | |
| | 固化性 | | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | |
| | 粘接性(相对值) | | 98 | 106 | 100 | 95 | 105 | |

[0111] 将实施例1、2与比较例1~3进行对比时可知：在使用聚法呢烯的情况下，能够得到粘度低、作业性、固化性良好且粘接性优异的密封材料组合物。

[0112] [表3]

表3

| | | | 实施例 | | 比较例 | | |
|--------------------------------|----------|----------|------|------|-----|-----|-----|
| | | | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 配合比例 〔质量份〕 | (A)成分 | A-1 | 60 | | | | |
| | | A-2 | | 60 | | | |
| | (X)成分 | X-1 | | | 60 | | |
| | | X-2 | | | | 60 | |
| | | X-3 | | | | | 60 |
| | (B)成分 | 碳酸钙 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| | (C)成分 | 聚丁二烯橡胶 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | (D)成分 | 环烷烃油 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 其它成分 | 交联剂(硫) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | 交联促进剂(1) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 交联促进剂(2) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 交联助剂(1) | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 交联助剂(2) | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | 防老剂 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| (A)成分的含量(质量%) | | | 11.7 | 11.7 | 0 | 0 | 0 |
| (B)成分相对于(A)成分100 质量份的量(质量份) | | | 500 | 500 | — | — | — |
| 评价 | 粘度(相对值) | | 36 | 59 | 100 | 52 | 73 |
| | 固化性 | | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| | 粘接性(相对值) | | 101 | 105 | 100 | 94 | 103 |

[0113] 将实施例3、4与比较例4~6进行对比时可知：在使用聚法呢烯的情况下，能够得到粘度低、作业性、固化性良好且粘接性优异的密封材料组合物。