



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116583560 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 11

(21) 申请号 202180083533.9

(22) 申请日 2021.12.10

(30) 优先权数据

2020-209887 2020.12.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/045460 2021.12.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/131149 JA 2022.06.23

(71) 申请人 日油株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 诹摩佳奈子 林昌树

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.

C08K 5/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

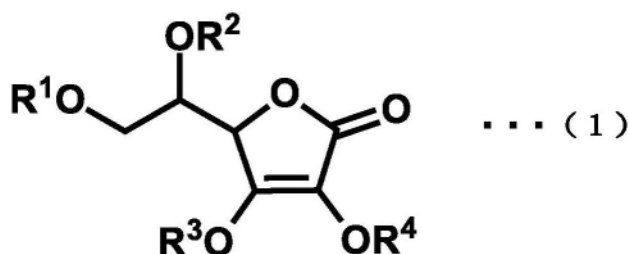
热空气交联用橡胶组合物、交联橡胶及交联橡胶的制造方法

(57) 摘要

本发明提供贮藏稳定性优异、能够在空气的存在下进行交联的热空气交联用橡胶组合物,以及交联后的橡胶的机械特性与耐热性优异的交联橡胶。热空气交联用橡胶组合物含有100质量份的选自由乙烯-丙烯橡胶及乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组中的一种以上的橡胶成分(A)、1.0质量份以上且15.0质量份以下的有机过氧化物(B)、及0.1质量份以上且9.0质量份以下的还原剂(C)。

1. 一种热空气交联用橡胶组合物, 其特征在于, 其含有:
100质量份的选自由乙烯-丙烯橡胶及乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组中的一种以上的橡胶成分(A)、
- 1.0质量份以上且15.0质量份以下的有机过氧化物(B)、及
- 0.01质量份以上且9.0质量份以下的还原剂(C)。
2. 根据权利要求1所述的热空气交联用橡胶组合物, 其特征在于, 其进一步含有硫化促进剂(D)。
3. 根据权利要求1或2所述的热空气交联用橡胶组合物, 其特征在于, 还原剂(C)为选自抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、巴比妥酸、巴比妥酸衍生物、连二亚硫酸阴离子盐、亚硫酸阴离子盐、亚磺酸、亚磺酸盐、及羟基甲烷亚磺酸钠中的一种以上。
4. 根据权利要求3所述的热空气交联用橡胶组合物, 其特征在于, 抗坏血酸衍生物由下述式(1)表示,

[化学式1]



在式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自独立地为氢、碳原子数为2~18的烃基、或碳原子数为2~18的脂肪酸残基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的热空气交联用橡胶组合物, 其特征在于, 有机过氧化物(B)为选自由二烷基过氧化物类及过氧缩酮类组成的组中的一种以上。

6. 一种交联橡胶, 其特征在于, 其由权利要求1~5中任一项所述的热空气交联用橡胶组合物形成。

7. 一种交联橡胶的制造方法, 其特征在于, 在空气的存在下, 以120~250℃对权利要求1~5中任一项所述的热空气交联用橡胶组合物进行加热。

热空气交联用橡胶组合物、交联橡胶及交联橡胶的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热空气交联用橡胶组合物、交联橡胶及交联橡胶的制造方法。

背景技术

[0002] 有机过氧化物作为橡胶或热塑性弹性体、树脂的交联剂而被广泛利用,与硫黄硫化相比,通过有机过氧化物进行的交联能够谋求提高交联橡胶的机械物性或耐热性等。认为这是由于通过有机过氧化物进行的交联中形成的碳-碳键在化学上比通过硫黄交联而形成的碳-硫键稳定。

[0003] 在通过有机过氧化物进行的交联反应中,由有机过氧化物的分解所产生的氧自由基从橡胶中夺取氢而生成聚合物自由基,且该聚合物自由基彼此偶联,由此进行橡胶的交联反应。

[0004] 然而,在空气的存在下通过有机过氧化物进行橡胶的交联时,由于空气中的氧分子,交联反应在橡胶的表面上受到阻碍,橡胶表面发粘。因此,典型地,通过有机过氧化物进行的橡胶的交联在蒸汽管(steam tube)、熔融盐浴、蒸汽高压釜(steam autoclave)、及排气密闭金属模内等实施,其均被设计为在交联工序中一边排除氧分子一边对橡胶加热。这些氧分子的排除所造成的设备导入及设备运转需要时间及高成本。

[0005] 综上,谋求一种具有机械特性与耐热性的、在空气的存在下通过有机过氧化物进行的交联,公开了同时使用硫系化合物(专利文献1、专利文献2)。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开1998-110070号公报

专利文献2:日本特开2018-502949号公报

发明内容

本发明要解决的技术问题

[0007] 专利文献1中公开了通过在有机过氧化物中同时使用硫及硫化促进剂,由此交联橡胶的机械特性与表面特性优异。然而,在有机过氧化物中同时使用硫及硫化促进剂时,橡胶组合物的贮藏稳定性差,会在长期保管的过程中进行交联反应。

[0008] 专利文献2中公开了通过在有机过氧化物中同时使用聚(烷基酚)多硫化物及硫化苯并噻嗪,交联橡胶表面的粘着性得到改善。然而,交联橡胶的机械特性不充分,希望对其进行改善。

[0009] 鉴于如上所述的情况,本发明的目的在于提供一种贮藏稳定性优异、能够在空气的存在下进行交联的热空气交联用橡胶组合物。

进一步,本发明的目的在于提供一种交联后的橡胶的机械特性与耐热性优异的交联橡胶及其制造方法。

解决技术问题的技术手段

[0010] 即,本发明为以下发明。

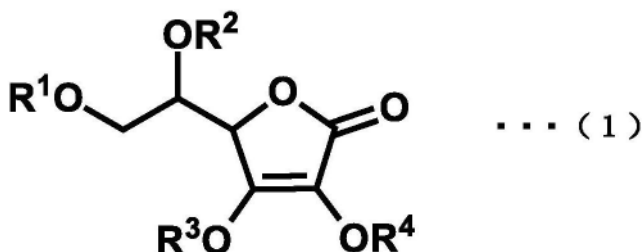
(1) 一种热空气交联用橡胶组合物,其特征在于,其含有:100质量份的选自由乙烯-丙烯橡胶及乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组中的一种以上的橡胶成分(A)、1.0质量份以上且15.0质量份以下的有机过氧化物(B)、及0.01质量份以上且9.0质量份以下的还原剂(C)。

(2) 一种(1)的热空气交联用橡胶组合物,其特征在于,其进一步含有硫化促进剂(D)。

(3) 一种(1)或(2)的热空气交联用橡胶组合物,其特征在于,还原剂(C)为选自抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、巴比妥酸、巴比妥酸衍生物、连二亚硫酸阴离子盐、亚硫酸阴离子盐、亚磺酸、亚磺酸盐、及羟基甲烷亚磺酸钠(雕白粉)中的一种以上。

(4) 一种(3)的热空气交联用橡胶组合物,其特征在于,抗坏血酸衍生物由下述式(1)表示,

[化学式1]



在式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自独立地为氢、碳原子数为2~18的烃基、或碳原子数为2~18的脂肪酸残基。

(5) 一种(1)~(4)的热空气交联用橡胶组合物,其特征在于,有机过氧化物(B)为选自由二烷基过氧化物类及过氧缩酮类组成的组中的一种以上。

(6) 一种交联橡胶,其特征在于,其由(1)~(5)的热空气交联用橡胶组合物形成。

(7) 一种交联橡胶的制造方法,其特征在于,在空气的存在下,以120~250℃对(1)~(5)中所述的热空气交联用橡胶组合物进行加热。

发明效果

[0011] 本发明的热空气交联用橡胶组合物的贮藏稳定性优异、在空气的存在下的交联特性优异。此外,本发明中制造的交联橡胶的机械特性与耐热性优异。

[0012] 本发明的热空气交联用橡胶组合物的效果的作用机制的详情尚有不明确的部分,但推测如下。但本发明不应被解释为限于该作用机制。在空气的存在下通过有机过氧化物进行橡胶的交联时,聚合物自由基被空气中的氧分子捕获,生成过氧自由基,过氧自由基通过夺氢反应而转化为氢过氧化物。由于该氢过氧化物的分解温度高,难以因交联反应时的热而分解,因此交联反应受到阻碍。因此,发粘现象残留在空气界面附近的橡胶的表面。另一方面,还原剂能够通过氧化还原反应在低温度下分解氢过氧化物,促进交联橡胶表面的交联反应。

具体实施方式

[0013] <选自由乙烯-丙烯橡胶及乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组中的一种以上的橡胶成

分(A) >

橡胶成分(A)由乙烯-丙烯橡胶与乙烯-丙烯-二烯橡胶中的一者或两者组成。

从交联橡胶的机械特性的角度出发,作为橡胶成分(A),更优选乙烯-丙烯-二烯橡胶。

[0014] 乙烯-丙烯橡胶的门尼粘度(ML(1+4) 100℃)优选为20以上,更优选为30以上。此外,乙烯-丙烯橡胶的门尼粘度的上限没有特别限定,从获取容易性的角度出发,优选门尼粘度(ML(1+4) 100℃)为60以下,更优选为50以下。

乙烯-丙烯-二烯橡胶的门尼粘度(ML(1+4) 125℃)优选为10以上,更优选为20以上。此外,乙烯-丙烯-二烯橡胶的门尼粘度的上限没有特别限定,从获取容易性的角度出发,优选门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为80以下,更优选为70以下。

[0015] 乙烯-丙烯橡胶可以单独使用,也可以同时使用两种以上。此外,乙烯-丙烯-二烯橡胶可以单独使用,也可以同时使用两种以上。另外,所述乙烯-丙烯橡胶和/或所述乙烯-丙烯-二烯橡胶的聚合方法能够适用公知的方法。

[0016] 在所述乙烯-丙烯-二烯橡胶中,作为结构单元的二烯单体没有特别限定,例如可列举出5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚丙基-5-降冰片烯、二环戊二烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、降冰片二烯等环状二烯类;1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,5-庚二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、6-甲基-1,7-辛二烯等链状非共轭二烯类等。特别优选为5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0017] 作为所述乙烯-丙烯橡胶和/或乙烯-丙烯-二烯橡胶的市售品,有含有增塑剂等的充油级与不含有增塑剂等的非充油级,只需根据对橡胶要求的物性进行适当选择即可。

所述乙烯-丙烯橡胶的乙烯量优选为30wt%~70wt%,进一步优选为40wt%~60wt%。

所述乙烯-丙烯-二烯橡胶的乙烯量优选为30wt%~80wt%,进一步优选为40wt%~70wt%。

所述乙烯-丙烯-二烯橡胶的二烯量优选为2wt%~15wt%,进一步优选为4wt%~9wt%。

作为所述乙烯-丙烯橡胶和/或乙烯-丙烯-二烯橡胶的非充油级的市售品,例如可列举出商品名称:“MITSUI EPT3045(二烯量为4.7wt%,乙烯量为56wt%)”、“MITSUI EPTX-4010M(二烯量为7.6wt%,乙烯量为54wt%)”、“MITSUI EPT4021(二烯量为8.1wt%,乙烯量为51wt%)”、“MITSUI EPT4045(二烯量为8.1wt%,乙烯量为54wt%)”、“MITSUI EPT4045M(二烯量为7.6wt%,乙烯量为45wt%)”、“MITSUI EPT8030M(二烯量为9.5wt%,乙烯量为47wt%)”(以上,为Mitsui Chemicals, Inc.制造的EPDM),商品名称:“JSREP33(二烯量为8.1wt%,乙烯量为52wt%,门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为28)”、“JSRT7241(二烯量为7.7wt%,乙烯量为52wt%,门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为27)”、“JSREP21(二烯量为5.8wt%,乙烯量为61wt%,门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为26)”、“JSREP51(二烯量为5.8wt%,乙烯量为67wt%,门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为23)”、“JSREP22(二烯量为4.5wt%,乙烯量为54wt%,门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为27)”、“JSREP123(二烯量为4.5wt%,乙烯量为58wt%,门尼粘度(ML(1+4) 125℃)为19.5)”(以上,为JSR Corporation制造的EPDM),商品名称:“MITSUI EPT0045(乙烯量为51wt%,门尼粘度(ML(1+4) 100℃)为40)”(以上,为Mitsui Chemicals,

Inc.制造的EPM),商品名称:“JSREP11(乙烯量为52wt%,门尼粘度(ML(1+4)100℃)为40)”(以上,为JSR Corporation制造的EPM)等。

[0018] <有机过氧化物(B)>

所述有机过氧化物(B)只需根据后述的热塑性弹性体和/或橡胶的交联形态进行适当选择即可。所述有机过氧化物(B)可以单独使用,也可以同时使用两种以上。

[0019] 作为所述有机过氧化物(B),例如可列举出氢过氧化物类、二烷基过氧化物(dialkyl peroxide)类、过氧化酯类、过氧缩酮类、过氧化单碳酸酯类、二酰基过氧化物类、过氧化二碳酸酯类等,从有机过氧化物的热分解性或橡胶组合物的贮藏稳定性、交联橡胶的机械特性等角度出发,优选二烷基过氧化物类、过氧缩酮类,更优选二烷基过氧化物类。

[0020] 作为所述二烷基过氧化物类,例如可列举出1,4-双叔丁基过氧异丙基苯、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔、过氧化叔丁基异丙基苯、二叔丁基过氧化物、二叔己基过氧化物(di-tert-hexyl peroxide)等。

[0021] 此外,作为所述过氧缩酮类,例如可列举出1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔己基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧)环己基)丙烷等。

此外,在这些成分中,由于半衰期温度适合于橡胶的交联温度,因此特别优选1,4-双叔丁基过氧异丙基苯、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷。

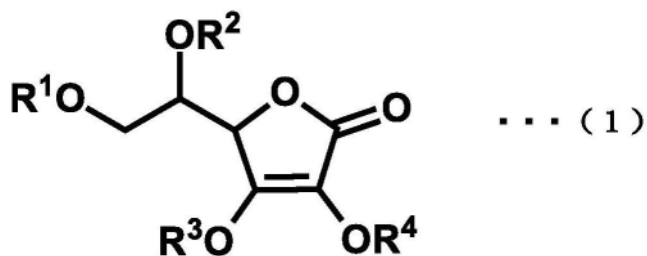
[0022] <还原剂(C)>

作为所述还原剂(C),没有特别限定,例如可列举出吡啶、抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、巴比妥酸、巴比妥酸衍生物、连二亚硫酸阴离子盐、亚硫酸阴离子盐、亚磺酸及亚磺酸盐、羟基甲烷亚磺酸钠(雕白粉)、脂肪族胺、杂环式胺、芳香族胺、及硫脲化合物,从交联橡胶的机械特性及表面的发粘的角度出发,优选抗坏血酸及抗坏血酸衍生物。其理由没有特别限定,可列举出有效地对在交联橡胶表面上通过与空气中的氧的反应而生成的氢过氧化物进行还原。

[0023] “抗坏血酸及抗坏血酸衍生物

作为上述抗坏血酸衍生物,可列举出下述通式(1)所表示的抗坏血酸衍生物。

[化学式1]



在式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自独立地为氢、碳原子数为2~18的烃基、或碳原子数为2~18的脂肪酸残基。

[0024] 构成 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的烃基可以为直链烃基或支链烃基,此外,可以为饱和烃基或不饱和烃基。此外,该烃基的碳原子数优选为8~17,进一步优选为12~16。作为该烃基,例如

可列举出乙烷、戊烷、癸烷、十四烷、十八烷等。

[0025] 此外,构成 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的脂肪酸残基是指从脂肪酸(R^1COOH 、 R^2COOH 、 R^3COOH 、 R^4COOH)的羧基($COOH$)中去除了羟基(OH)的基团(R^1CO- 、 R^2CO- 、 R^3CO- 、 R^4CO-)。该脂肪酸可以为直链脂肪酸或支链脂肪酸,此外,可以为饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸。此外,该脂肪酸残基的碳原子数优选为8~17,进一步优选为12~16。该脂肪酸例如可列举出乙酸、辛酸、癸酸、月桂酸、豆蔻酸、棕榈酸、异棕榈酸、己基癸酸、油酸、亚油酸等。

[0026] 作为通式(1)所表示的抗坏血酸衍生物,具体而言,例如可列举出3-0-乙基抗坏血酸、5,6-0-异亚丙基抗坏血酸、3-0-辛基抗坏血酸、3-0-十二烷基抗坏血酸等烃系抗坏血酸;抗坏血酸-6-棕榈酸酯等抗坏血酸棕榈酸酯;抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯等抗坏血酸二棕榈酸酯;抗坏血酸硬脂酸酯、抗坏血酸四棕榈酸酯、抗坏血酸四-2-己基癸酸酯。这些抗坏血酸衍生物能够单独使用或组合使用两种以上。在这些抗坏血酸衍生物中,从交联橡胶的机械特性及表面的发粘的角度出发,更优选抗坏血酸-6-棕榈酸酯、抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯、抗坏血酸四-2-己基癸酸酯、3-0-乙基抗坏血酸,从机械特性的角度出发,特别优选抗坏血酸-6-棕榈酸酯。

[0027] 此外,作为抗坏血酸衍生物的具体例,例如可列举出抗坏血酸-2-磷酸酯钠、抗坏血酸-2-磷酸酯镁、抗坏血酸-2-硫酸酯钠、抗坏血酸-2-硫酸酯镁等抗坏血酸酯盐类、抗坏血酸-2-葡萄糖苷、抗坏血酸-5-葡萄糖苷、抗坏血酸生育酚马来酸酯、磷酸抗坏血酸酯生育酚酯钾、十四烷基-3-甘油基抗坏血酸、辛酰基-2-甘油基抗坏血酸等抗坏血酸糖衍生物、这些抗坏血酸糖衍生物的6位酰基化物(酰基为己酰基、辛酰基、癸酰基等)、抗坏血酸-2-磷酸-6-0-棕榈酸酯钠、抗坏血酸甘油酯或其酰基化衍生物、双甘油抗坏血酸等抗坏血酸丙三醇衍生物、氨基丙醇抗坏血酸磷酸酯、抗坏血酸的玻尿酸衍生物、3-0-D-乳糖-L-抗坏血酸、异硬脂酰基抗坏血酸磷酸盐、异抗坏血酸钠等。

[0028] “巴比妥酸及巴比妥酸衍生物

作为巴比妥酸衍生物,例如可列举出1-甲基巴比妥酸、1-乙基巴比妥酸等巴比妥酸的1-烷基体;1,3-二甲基巴比妥酸、1,3-二乙基巴比妥酸、1,3-二丁基巴比妥酸等巴比妥酸的1,3-二烷基体;1,3-二苯基巴比妥酸、1,3-二(对氯苯基)巴比妥酸、1,3-二(对乙氧羰基苯基)巴比妥酸等巴比妥酸的1,3-二芳基体;1-乙基-3-苯基巴比妥酸等巴比妥酸的1-烷基-1-芳基体;1,3-二(2-吡啶基)巴比妥酸等巴比妥酸的1,3位二杂环取代体等。

[0029] “连二亚硫酸阴离子盐或亚硫酸阴离子盐

作为上述的具体例,可列举出连二亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸铵等。

“亚磺酸及亚磺酸盐

作为亚磺酸的例子,可列举出苯亚磺酸、半胱氨酸亚磺酸等。作为亚磺酸盐类,若具体地进行例示,则可列举出苯亚磺酸钠、苯亚磺酸锂、对甲苯亚磺酸钠等。

[0030] “脂肪族胺

作为上述脂肪族胺的具体例,可列举出三乙醇胺及二乙烯三胺。

“杂环式胺

作为上述杂环式胺的具体例,可列举出苯基吗啉及哌啶。

[0031] “芳香族胺

作为上述芳香族胺的例子,可列举出苯胺、苯胺衍生物、对甲苯胺、间甲苯胺、N-取

代对甲苯胺、N,N-取代对甲苯胺及4- (N,N-取代氨基) 苯甲醛。

作为上述苯胺衍生物的具体例,可列举出N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-双(羟基乙基)苯胺及二乙醇苯胺。

作为上述N-取代对甲苯胺的具体例,可列举出N-乙基间甲苯胺。

作为上述N,N-取代对甲苯胺的具体例,可列举出N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)对甲苯胺、N,N-二(2-羟基丙基)对甲苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)对甲苯胺或N,N-二(2-羟基丙基)对甲苯胺的环氧乙烷加成物、N,N-二(2-羟基乙基)-对甲苯胺及N,N-二(2-羟基丙基)对甲苯胺的环氧丙烷加成物。

作为上述4- (N,N-取代氨基) 苯甲醛的具体例,可列举出4- (N,N-二甲基氨基) 苯甲醛、4- [N,N-双(2-羟基乙基)氨基] 苯甲醛及4- (N-甲基-N-羟基乙基氨基) 苯甲醛。

[0032] “硫脲化合物

作为上述硫脲化合物的具体例,可列举出硫脲、乙烯硫脲、N,N'-二甲基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二丙基硫脲、N,N'-二正丁基硫脲、N,N'-二月桂基硫脲、N,N'-二苯基硫脲、三甲基硫脲、1-乙酰基-2-硫脲及1-苯甲酰-2-硫脲。

[0033] 在上述成分中,优选抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、巴比妥酸、巴比妥酸衍生物、连二亚硫酸阴离子或亚硫酸阴离子的盐、亚磺酸、及亚磺酸盐、雕白粉(羟基甲烷亚磺酸钠),更优选抗坏血酸。

[0034] <硫化促进剂(D)>

作为上述硫化促进剂(D),没有特别限定,可列举出醌型(quinoid)系、树脂系、硫系、三嗪系、多元醇系、多胺系、马来酰亚胺系,可以同时使用两种以上。

[0035] 作为醌型系硫化促进剂,例如可列举出对醌二肟、二苯甲酰对醌二肟、四氯对苯醌、聚对二硝基苯等。这些醌型硫化促进剂能够单独使用或混合使用两种以上。

[0036] 作为树脂硫化促进剂,例如可列举出烷基酚-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛缩合物、三嗪-甲醛缩合物、辛基酚-甲醛树脂、烷基酚-硫化物树脂、六甲氧基甲基-三聚氰胺树脂等。这些树脂硫化促进剂能够单独使用或混合使用两种以上。

[0037] 作为硫系硫化促进剂,可列举出2,2'-二硫化二苯并噻唑、二硫代二吗啉、二硫化烷基酚、1,1'-二硫代双己内酰胺、多硫化秋兰姆、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑、二硫化戊基苯酚聚合物等。这些含硫有机硫化剂能够单独使用或混合使用两种以上。

[0038] 作为多胺系硫化促进剂,例如可列举出六亚甲基二胺氨基甲酸酯、六亚甲基二胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、4,4'-亚甲基双(环己基胺)氨基甲酸酯、N,N'-二次肉桂基-1,6-己二胺、苯甲酸铵等。这些多胺系硫化促进剂能够单独使用或混合使用两种以上。

[0039] 作为三嗪系硫化促进剂,例如可列举出2,4,6-三巯基-s-三嗪、2-二正丁基氨基-4,6-二巯基-s-三嗪等。这些三嗪系硫化促进剂能够单独使用或混合使用两种以上。

[0040] 作为多元醇系硫化促进剂,例如可列举出双酚A、双酚AF、对苯二酚、季戊四醇等。这些多元醇系硫化促进剂能够单独使用或混合使用两种以上。

[0041] 作为马来酰亚胺系硫化促进剂,例如可列举出N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺等。

[0042] 以下,对本发明的热空气交联用橡胶组合物的各成分的掺合量进行说明。

将选自自由乙烯-丙烯橡胶及乙烯-丙烯-二烯橡胶组成的组中的一种以上的橡胶成分(A)的量设为100质量份。在橡胶成分(A)为混合物时,将总量设为100质量份。

[0043] 从交联橡胶的机械特性及耐热性的角度出发,相对于100质量份的橡胶成分(A),将有机过氧化物(B)的比例设为1.0质量份以上。此外,从橡胶的伸长率的角度出发,将有机过氧化物(B)的比例设为15.0质量份以下。

有机过氧化物(B)的比例优选为2.0质量份以上,更优选为3.0质量份以上。此外,有机过氧化物(B)的比例优选为10.0质量份以下,更优选为8.0质量份以下,特别优选为6.0质量份以下。

[0044] 相对于100质量份的橡胶成分(A),还原剂(C)的比例为0.01质量份以上且9.0质量份以下。从交联橡胶的机械特性的角度出发,将还原剂(C)的比例设为0.01质量份以上,但更优选设为0.1质量份以上。此外,从机械特性的角度出发,将还原剂(C)的比例设为9.0质量份以下,优选为5.0质量份以下,更优选为3.0质量份以下。

[0045] 从交联橡胶的机械特性的角度出发,有机过氧化物(B)与还原剂(C)的质量比(有机过氧化物(B)/所述还原剂(C))优选为1.0以上且400.0以下,更优选为3.0以上且100.0以下。

相对于100质量份的橡胶成分(A),硫化促进剂(D)的比例优选为0.1质量份以上,更优选为1.0质量份以上。此外,硫化促进剂(D)的比例优选为10.0质量份以下,更优选为7.0质量份以下。

[0046] 此外,从耐磨性的角度出发,本发明的热空气交联用橡胶组合物可以含有炭黑。

作为所述炭黑,能够使用市售的炭黑,能够使用通常用作增强剂的炉黑。从对沥青质微粉末进行高填充时的混炼性及成型性这些角度出发,所述炭黑优选使用氮吸附比表面积为 $20\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量为 $40\sim 130\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑,例如FEF炭黑、SRF炭黑等。

[0047] 作为所述炭黑的市售品,可列举出商品名称:“SEAST SO”、“SEAST S”(以上,为Tokai Carbon Co.,Ltd.制造)、“Asahi#55”、“Asahi#51”、“Asahi#50”(以上,为ASAHI CARBON CO.,LTD.制造)等。

[0048] 在本发明的热空气交联用橡胶组合物含有所述炭黑时,从耐磨性的角度出发,相对于100质量份的橡胶成分(A),所述炭黑的比例优选为5质量份以上,更优选为20质量份以上,并且,从橡胶的伸长率的角度出发,优选为150质量份以下,更优选为120质量份以下。

此外,本发明的热空气交联用橡胶组合物能够以任意的比例掺合在弹性体的加工中通常使用的交联助剂、填充剂、抗氧化剂、抗老化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂等添加剂、加工油等增塑剂、硬脂酸等润滑剂等其他成分。所述其他成分可以单独使用或同时使用两种以上。

[0049] 在本发明的热空气交联用橡胶组合物含有所述其他成分时,相对于100质量份的橡胶成分(A),所述其他成分的比例优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,此外,优选为100质量份以下,更优选为60质量份以下。

[0050] <热空气交联用橡胶组合物的制备方法>

本发明的热空气交联用橡胶组合物的制备方法能够通过对上述的各成分进行混合而得到。混炼方法能够使用在弹性体的加工中通常使用的公知的方法,例如能够使用开放式辊压机(open roll)、班伯里混炼机、捏合机、挤压机、传递式混合器(transfer mixer)等混炼机,优选为捏合机。

[0051] <交联橡胶>

本发明的交联橡胶由所述热空气交联用橡胶组合物形成。具体而言,其通过在空气的存在下对所述橡胶组合物进行加热(交联)而得到。加热(交联)方法能够使用公知的方法进行实施,只需根据所使用的有机过氧化物的种类及需要交联的橡胶的种类、需要的物性等适当确定即可。

在本发明中,作为开放式交联装置,能够使用具有热风式烘箱或具有微波(高频)、远红外线、电热等预加热装置的热风式加热炉(例如,Micro Denshi Co.,Ltd.制造的MMV型热风式加热炉;TOYO SEIKI Co.,Ltd.制造的吉尔式老化试验机等)等。加热温度优选为120℃至250℃,更优选为130℃至200℃。加热时间优选为3分钟至60分钟,更优选为5分钟至30分钟。

实施例

[0052] 以下,举出实施例对本发明进行进一步详细说明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0053] 在各实施例及比较例中,掺合表1~表4所示的原料(单位:质量份),使用捏合机混炼至均匀,然后使用辊压机进行延伸,成型为板状。接着,冷却至室温,由此制备橡胶组合物(橡胶片,10cm×20cm,厚度为2cm)。

将上述组合物裁切为竖15cm×横20cm并打孔,用钩子挂在保温箱中央部,在空气的存在下以180℃×15分钟进行加热,由此得到交联橡胶。

[0054] <机械特性的评价>

将上述交联橡胶冲压成3型哑铃状试样,进行以JIS K6251为基准的拉伸试验(拉伸速度为500mm/分钟),测定断裂应力及伸长率。

[0055] <表面的发粘>

在对上述交联橡胶进行交联之后,在23℃、湿度为50%的空间冷却1小时,以人的手指指肚的整个面与交联橡胶接触的强度接触10秒钟,评价其发粘现象。评价以10名24~55岁的男女作为对象,根据下述基准,以五个阶段进行评价,然后取平均值来进行判定。将结果示于表1~表4。

评分;

5分:无发粘

4分:略微确认到了发粘

3分:虽然没有指痕残留,但确认到了发粘

2分:略微有指痕残留

1分:指痕残留

判定符号;

◎:平均分为4.0分以上

○:平均分为3.0分以上且小于4.0分

△:平均分为2.0分以上且小于3.0分

×:平均分为1.0分以上且小于2.0分

[0056] <化合物的贮藏稳定性>

将上述橡胶组合物(交联前)在30℃的保温箱中保存一个月,进行上述机械特性试验,通过下述公式进行计算。

评价基准;

◎:99%以上
○:95%以上且小于99% × :小于95%
[数学式1]

$$\frac{\text{贮藏后断裂应力(MPa)}}{\text{贮藏前断裂应力(MPa)}} \times 100 + \frac{\text{贮藏后伸长率(\%)}}{\text{贮藏前伸长率(\%)}} \times 100$$

[0057]

[表 1]
表1

	橡胶成分 (A)	EPDM		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
		1	2						
组成	有机过氧化物 (B)	EPM			100.0				
		1		3.7	3.7	100.0	20.0		
	还原剂 (C)	2				3.0	3.5	10.0	
		抗坏血酸							3.7
		L-抗坏血酸-6-棕榈酸酯		0.2	0.2	1.0	2.0	0.2	0.2
		L-抗坏血酸-2, 6-二棕榈酸酯							
		抗坏血酸四-2-己基癸酸酯							
		3-0-乙基抗坏血酸							
	(B) / (C)			18.5	18.5	3.7	1.8	50.0	18.5
	硫化促进剂 (D)	NOCCELER TRA							
NOCCELER CZ									
SANCELER AP									
MBTS									
	硫								
	炭黑								
	其他掺合剂	氧化锌	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		硬脂酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加工油		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
机械特性	断裂应力 (MPa)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
	伸长率 (%)	4.3	4.2	4.2	4.1	5.7	4.3		
	234.0	245.1	221.0	244.0	213.4	231.0			
效果	表面的发粘	◎	◎	○	○	◎	○	○	
	化合物的贮藏稳定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0058]

[表 2]

表2

			实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
橡胶成分 (A)	EPDM		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1	2					
有机过氧化物 (B)	EPM						
	1	2	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
还原剂 (C)	抗坏血酸		0.1	0.01			
	L-抗坏血酸-6-棕榈酸酯				0.2		
	L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯					0.2	0.2
	抗坏血酸四-2-己基癸酸酯						
	3-O-乙基抗坏血酸						
	(B)/(C)		37.0	370.0	18.5	18.5	18.5
硫化促进剂 (D)	NOCCELER TRA						
	NOCCELER CZ						
	SANCELER AP						
	MBTS						
其他掺合剂	硫						
	炭黑		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	氧化锌		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加工油		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
机械特性	断裂应力 (MPa)		4.2	4.0	4.4	4.0	4.6
	伸长率 (%)		223.3	235.2	278.1	219.6	233.1
效果	表面的发粘		☺	○	☺	☺	☺
	化合物的贮藏稳定性		☺	☺	☺	☺	☺

[0059]

[表 3]

表3

	橡胶成分 (A)			实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
		EPDM	12				
组成	有机过氧化物 (B)	EPM	1	100.0	100.0	100.0	90.0
			2				
	还原剂 (C)	抗坏血酸	1	3.7	3.7	3.7	3.7
			2				
		L-抗坏血酸-6-棕榈酸酯			0.2	0.2	0.2
		L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯					
		抗坏血酸四-2-己基癸酸酯					
	(B) / (C)	3-0-乙基抗坏血酸		0.2			
				18.5	18.5	18.5	18.5
	硫化促进剂 (D)	NOCCELER TRA					
		NOCCELER CZ					
		SANCELER AP			1.8		1.8
效果	其他掺合剂	MBTS				0.2	0.2
		硫					
		炭黑		100.0	100.0	100.0	100.0
		氧化锌		5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸		1.0	1.0	1.0	1.0
	机械特性	加工油		50.0	50.0	50.0	50.0
		断裂应力 (MPa)		4.3	4.8	4.0	4.3
		伸长率 (%)		229.2	290.9	245.4	313.0
		表面的发粘		☉	☉	☉	☉
		化合物的贮藏稳定性		☉	○	○	○

[0060]

[表 4]

表4		EPDM		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
		1	2				
组成	橡胶成分 (A)			100.0	80.0	90.0	100.0
	有机过氧化物 (B)						
	还原剂 (C)						
	(B) / (C)			3.7	20.0	10.0	3.7
	抗坏血酸						
	硫化促进剂 (D)			—	10.0	0.2	—
					0.4	0.0	—
效果	其他掺合剂	NOCCELER TRA				0.5	
		NOCCELER CZ				0.5	
		SANCELER AP					1.8
		MBTS					0.2
		硫				1.5	
	机械特性	炭黑		100.0	100.0	100.0	100.0
		氧化锌		5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸		1.0	1.0	1.0	1.0
	表面的发粘	加工油		50.0	50.0	50.0	50.0
		断裂应力 (MPa)		3.7	3.5	5.0	4.4
		伸长率 (%)		180.0	280.0	350.0	240.0
化合物的贮藏稳定性	表面的发粘		×	○	○	○	△
	化合物的贮藏稳定性		○	○	×	○	○

[0061] 表1～表4中示出的各成分如下。
(橡胶成分(A))

EPDM 1: 乙烯-丙烯-二烯共聚物 (Mitsui Chemicals, Inc. 制造, 商品名称“EPT4045”, 丙烯含量为37.9wt%, 二烯量为8.1wt%, 乙烯量为54wt%)

EPDM 2: 乙烯-丙烯-二烯共聚物 (JSR Corporation 制造, 商品名称“JSREP21”, 门尼粘度 (ML (1+4) 125℃) 为26, 丙烯含量为33.2wt%, 二烯量为5.8wt%, 乙烯量为61wt%)

EPM: 乙烯-丙烯共聚物 (JSR Corporation 制造, 商品名称“EP11”, 门尼粘度 (ML (1+

4) 100℃) 为40, 丙烯含量为48.0wt%, 乙烯量为52.0wt%)

有机过氧化物(B):

1:1, 4-双叔丁基过氧异丙基苯(10小时半衰期温度为119℃, 纯度为99.0wt%);

2:1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷(10小时半衰期温度为90.7℃, 纯度为94.1wt%);

还原剂(C):

抗坏血酸(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

L-抗坏血酸-6-棕榈酸酯(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

L-抗坏血酸-2,6-棕榈酸酯(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

抗坏血酸四-2-己基癸酸酯(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

3-O-乙基抗坏血酸(Sigma-Aldrich Co. 制造)

硫化促进剂(D):

商品名称“NOCCELER TRA”, DPTT (四硫化双五亚甲基秋兰姆, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 制造);

商品名称“NOCCELER CZ”, CBS (N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 制造);

商品名称“SANCELER AP”, AP (二硫化戊基苯酚聚合物, SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. 制造);

MBTS (2,2'-二硫化二苯并噻唑, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

硫: (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 制造, 纯度为99.0wt%)

炭黑: (商品名称“SEAST G-SO”, Tokai Carbon Co., Ltd. 制造);

其他掺合剂:

氧化锌: (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

硬脂酸: (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造);

加工油: (商品名称“PW-90”, Idemitsu Kosan Co., Ltd. 制造)。

[0062] 实施例1~15中得到的橡胶组合物表现出了优异的交联橡胶的机械特性(断裂应力、伸长率), 表面未发粘, 橡胶组合物的贮藏稳定性也优异。

[0063] 比较例1的橡胶组合物由于未使用还原剂(C), 因此交联橡胶的机械特性低, 表面发粘。

比较例2的橡胶组合物由于还原剂(C)的比例超过了9.0质量份, 因此交联橡胶的机械特性变低。

比较例3的橡胶组合物未使用有机过氧化物(B)而使用了硫, 结果虽然表现出了优异的机械特性与表面发粘抑制作用, 但在贮藏中硫与硫化促进剂反应, 贮藏后的橡胶组合物无法成型。

比较例4的橡胶组合物虽然使用了有机过氧化物(B)与硫化促进剂, 但由于未使用还原剂(C), 因此表面略微发粘。