

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97121550

※申請日期：97年06月10日

※IPC分類：

108L 33104 (2006.01)

108K 3104 (2006.01)

108K 5717 (2006.01)

108K 5736 (2006.01)

108K 5757 (2006.01)

108J 3104 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 丙烯酸橡膠組成物以及其硫化橡膠及其用途
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 電氣化學工業股份有限公司
(英) DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA代表人：(中) 1. 伊藤東
(英) 1. ITO, HIGASHI地址：(中) 日本國東京都中央區日本橋室町二丁目一番一號
(英) 1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-8338,
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 宮內俊明
(英) MIYAUCHI, TOSHIAKI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 阿部靖
(英) ABE, YASUSHI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/06/13 ; 2007-155857 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：丙烯酸橡膠組成物以及其硫化橡膠及其用途

本發明係提供一種硫化橡膠之耐熱性，尤其在硫化橡膠之斷裂伸長（EB）與加熱條件下之硬度變化少的丙烯酸橡膠組成物及硫化橡膠。

一種丙烯酸橡膠組成物，其特徵為含有含環氧基之丙烯酸橡膠，及對於該含環氧基之丙烯酸橡膠 100 質量份而言，含有碳黑 10~100 質量份、至少一種選自胺系抗老化劑及酚系抗老化劑所成之群的一次抗老化劑 0.1~15 質量份、至少一種選自磷系抗老化劑及硫系抗老化劑所成之群的二次抗老化劑 0.1~15 質量份、咪唑系化合物 0.1~5 質量份、三甲基硫脲 0.1~5 質量份及第四級銨鹽 0.1~5 質量份。

六、英文發明摘要

發明名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使耐熱性提高的丙烯酸橡膠組成物以及其硫化橡膠及其用途。

【先前技術】

隨著產業機械之大型化、高機能化，同時對此等所使用之橡膠零件要求更高度的耐熱性、耐久性。尤其，要求即使在高溫度的條件下使用時亦可長時間連續使用之耐久性。

又，汽車的引擎室（engine room）內係因引擎產生之熱而變高溫。因此，對於汽車的引擎室所使用之橡膠軟管等，係變為使用以耐熱性與耐油性具優異的丙烯酸橡膠作為原料且使此硫化者。然而，因近年來的排氣對策或引擎的高輸出化等，引擎室內之熱的條件係進而嚴苛，且對目前所使用之橡膠軟管亦要求比目前更佳的耐熱性。

作為使此等橡膠軟管之耐熱性提高的方法，已知有於丙烯酸橡膠組成物摻合特定之碳黑的技術（例如，參照專利文獻 1）、或摻合組合特定之抗老化劑的技術（例如，參照專利文獻 2）。

[專利文獻 1] 日本特開 2000-248139

[專利文獻 2] 日本特開 2002-302576

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明之目的係提供一種於硫化之際，可得高耐熱性，尤其在斷裂伸長（EB：Elongation Break）與加熱條件下之硬度變化少的硫化橡膠的丙烯酸橡膠組成物及硫化橡膠。

[欲解決課題之手段]

亦即，本發明係具有以下之要旨。

（1）一種丙烯酸橡膠組成物，其為含有含環氧基之丙烯酸橡膠，及對於該含環氧基之丙烯酸橡膠 100 質量份而言，含有雛晶內之層平面之 C 軸方向的平均堆疊高度 L_c 為 1.5nm 以上之碳黑 10~100 質量份、至少一種選自胺系抗老化劑及酚系抗老化劑所成之群的一次抗老化劑 0.1~15 質量份、至少一種選自磷系抗老化劑及硫系抗老化劑所成之群的二次抗老化劑 0.1~15 質量份、咪唑系化合物 0.1~5 質量份、三甲基硫脲 0.1~5 質量份及第四級銨鹽 0.1~5 質量份。

（2）如上述（1）記載之丙烯酸橡膠組成物，其中碳黑為雛晶內之層平面之 C 軸方向的平均堆疊高度 L_c 為 2nm 以上者。

（3）如上述（1）或（2）記載之丙烯酸橡膠組成物，其中碳黑為乙炔黑。

（4）如上述（1）~（3）中任一項記載之丙烯酸橡膠組成物，其中一次抗老化劑為胺系抗老化劑。

(5) 如上述 (1) ~ (4) 中任一項記載之丙烯酸橡膠組成物，其中一次抗老化劑為 4,4'- α , α -二甲基苄基二苯胺；二次抗老化劑為至少一種選自參(壬基苯基)亞磷酸酯、三異癸基亞磷酸酯、及硫代二丙酸二月桂酯所成之群者。

(6) 如上述 (1) ~ (5) 中任一項記載之丙烯酸橡膠組成物，其進而含有至少一種選自 2-巰基苯并咪唑、2-巰基甲基苯并咪唑及 4,5-巰基甲基苯并咪唑所成之群的化合物。

(7) 一種硫化橡膠，其為使上述 (1) ~ (6) 中任一項記載之丙烯酸橡膠組成物進行硫化而得。

(8) 一種橡膠軟管，其為使用上述 (7) 之硫化橡膠。

(9) 一種密封零件，其為使用上述 (7) 之硫化橡膠。

(10) 一種防震橡膠零件，其為使用上述 (7) 之硫化橡膠。

[發明效果]

若依據本發明，可得高耐熱性，尤其在硫化橡膠之斷裂伸長 (EB) 與加熱條件下之硬度變化少的丙烯酸橡膠組成物及硫化橡膠。

[實施發明之最佳形態]

本發明之丙烯酸橡膠組成物為含有含環氧基之丙烯酸橡膠、特定之碳黑、特定之一次抗老化劑、特定之二次抗老化劑與特定之硫化劑。

含環氧基之丙烯酸橡膠為含有環氧基作為交聯位置 (site) 的丙烯酸橡膠，且將作為交聯位置之具有有效的官能基的交聯位置單體與可與此共聚合的至少 1 種的單體藉由乳化聚合、懸濁聚合、溶液聚合、塊狀聚合等周知的方法經共聚合而得。在此，交聯位置係指用以與硫化劑鍵結形成網目構造而具備之含環氧基之丙烯酸橡膠中的環氧基。

作為交聯位置單體，可列舉環氧丙基丙烯酸酯、環氧丙基甲基丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚、甲基烯丙基環氧丙基醚等的含有環氧基者。於本發明中的丙烯酸橡膠係以含有此等交聯位置單體單位 0~5 質量%、較佳為 0.1~5 質量%、特佳為 0.5~3 質量%者為理想。

作為可與交聯位置單體共聚合的單體，係可列舉作為主成分之丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基烷基酯；作為其它成分之可共聚合的乙烯性不飽和化合物。丙烯酸烷基酯之例，可列舉甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、n-丙基丙烯酸酯、n-丁基丙烯酸酯、異丁基丙烯酸酯、n-戊基丙烯酸酯、異戊基丙烯酸酯、n-己基丙烯酸酯、2-甲基戊基丙烯酸酯、n-辛基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、n-癸基丙烯酸酯、n-十二烷基丙烯酸酯、n-十八烷基丙烯酸酯、氰基甲基丙烯酸酯、1-氰基乙基丙烯酸酯、2-氰基乙基丙烯酸

酯、1-氟基丙基丙烯酸酯、2-氟基丙基丙烯酸酯、3-氟基丙基丙烯酸酯、4-氟基丁基丙烯酸酯、6-氟基己基丙烯酸酯、2-乙基-6-氟基己基丙烯酸酯、8-氟基辛基丙烯酸酯等。

丙烯酸烷氧基烷基酯之例，可列舉 2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、2-(n-丙氧基乙基)丙烯酸酯、2-(n-丁氧基乙基)丙烯酸酯、3-甲氧基丙基丙烯酸酯、3-乙氧基丙基丙烯酸酯、2-(n-丙氧基)丙基丙烯酸酯、2-(n-丁氧基)丙基丙烯酸酯等。

又，作為可共聚合的乙烯性不飽和化合物，係視需要可使用各種的化合物。其例可列舉 1,1-二氫全氟乙基(甲基)丙烯酸酯、1,1-二氫全氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1,1,5-三氫全氟己基(甲基)丙烯酸酯、1,1,2,2-四氫全氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1,1,7-三氫全氟庚基(甲基)丙烯酸酯、1,1-二氫全氟辛基(甲基)丙烯酸酯、1,1-二氫全氟癸基(甲基)丙烯酸酯等的含氟丙烯酸酯；1-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、羥基乙基(甲基)丙烯酸酯等的含羥基之丙烯酸酯；二乙胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、二丁基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯等的含第3級胺基之丙烯酸酯；甲基甲基丙烯酸酯、辛基甲基丙烯酸酯等的甲基丙烯酸酯；如甲基乙烯基酮的烷基乙烯基酮；乙烯基乙基醚、烯丙基甲基醚等的乙烯基及烯丙基醚；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯等的乙烯基芳香族化合物；丙烯腈、甲基丙烯腈等的

乙烯基腈；乙烯、丙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、乙酸乙烯、丙酸乙烯酯、烷基富馬酸酯等。

本發明中之碳黑為使丙烯酸橡膠組成物硫化而得之硫化橡膠的耐熱性提高而摻合者，可使用依據熱分解法之熱碳黑（thermal black）、乙炔黑，依據不完全燃燒法之爐黑（furnace black）、槽黑（channel black）中任一者。尤其，使用雛晶內之層平面之 C 軸方向的平均堆疊高度 L_c 為較佳 2nm 以上者、特佳為 L_c 2.5nm 以上者，可更適於使硫化丙烯酸橡膠組成物而得之硫化橡膠的耐熱性提高。此等碳黑中亦尤其以熱分解乙炔氣體而得之乙炔黑為結晶化顯著地進步、且結構（structure）亦高度地發達，硫化橡膠的耐熱性之改善效果大而為佳。又，雛晶內之層平面之 C 軸方向的平均堆疊高度 L_c 係如「碳黑便覽」（61～62 頁、碳黑協會、日本平成 7 年（1995）發行）中記載的為藉由 X 線繞射法所求得。

碳黑之添加量係對於丙烯酸系橡膠 100 質量份以 10～100 質量份為佳、30～80 質量份更佳。添加量超過 100 質量份則加工性變差，易引起焦化（scorch），又硫化物之脆化溫度變高。添加量比 10 質量份少則硫化物之拉伸強度或模數降低。

本發明之丙烯酸系橡膠組成物中所摻合的碳黑，在不損及本發明之目的的範圍內亦可組合 1 種以上之其它的碳黑。

一次抗老化劑為至少一種選自胺系抗老化劑及酚系抗

老化劑所成之群的抗老化劑，為用以使丙烯酸橡膠組成物硫化而得之硫化橡膠的耐熱性，尤其斷裂伸長提高而摻合者。作為一次抗老化劑，特別以胺系為佳。

作為胺系抗老化劑，可例舉辛基化二苯基胺、二辛基化二苯基胺、4,4'-(α, α -二甲基苄基)二苯基胺、p-(p-甲苯磺醯基醯胺)二苯基胺、二苯基胺與丙酮的反應物、二苯基胺與異丁烯的反應物、二苯基胺與丙酮與苯胺的反應物、各種烷基化二苯基胺等的二苯基胺系抗老化劑；N,N'-二苯基-p-苯二胺、N-異丙基-N'-苯基-p-苯二胺、N,N'-二-2-萘基-p-苯二胺、N-環己基-N'-苯基-p-苯二胺、N-苯基-N'-(3-methylol 氧基-2-羥基丙基)-p-苯二胺、N,N'-雙(1-甲基庚基)-p-苯二胺、N,N'-雙(1,4-二甲基戊基)-p-苯二胺、N,N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺、混合芳基-p-苯二胺、苯基己基-p-苯二胺等的 p-苯二胺系抗老化劑；苯基- α -萘基胺、苯基- β -萘基胺等的萘基胺系抗老化劑；2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉等的喹啉系抗老化劑；其它係芳香族胺與脂肪族胺的縮合物；丁醛與苯胺的縮合物等。此等亦可單獨使用、或併用 2 種以上。

其中，胺系抗老化劑係以 4,4'-(α, α -二甲基苄基)二苯基胺、辛基化二苯基胺、或二辛基化二苯基胺為佳。

作為酚系抗老化劑，可例舉 2,6-二-t-丁基-p-甲酚、2-t-丁基-4-甲氧基苯酚、3-t-丁基-4-甲氧基苯酚、2,6-二-

t-丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-t-丁基-4-sec 丁基苯酚、2-(1-甲基環己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-t-丁基- α -二甲胺基-p-甲酚、2,4,6-三-t-丁基酚、苯乙烯化苯酚、烷基化苯酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚、n-十八烷基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2-t-丁基-6-(3'-t-丁基-5'-甲基-2'-羥基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二-t-丁基-3,5-二-t-戊基苯基)-乙基]4,6-二-t-戊基苯基丙烯酸酯、2,2'-甲基雙(4-甲基-6-t-丁基酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-t-丁基酚)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二-t-丁基酚)、2,2'-亞甲基雙[6-(1-甲基環己基)酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基環己基)-p-甲酚]、2,2'-亞甲基雙(6- α -甲基苄基-p-甲酚)、亞甲基交聯之多元烷基酚、雙[3,3-雙(4-羥基-3-t-丁基苯基)丁酸(butyric acid)]乙二醇酯、4,4'-亞丁基雙(6-t-丁基-m-甲酚)、2,2'-亞乙基雙(4-sec-丁基-6-t-丁基酚)、2,2'-亞乙基雙(4,6-二-t-丁基酚)、三乙二醇雙[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,1-雙-(4-羥基苯基)環己烷、2,2'-二羥基-3,3'-(α -甲基環己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷、3,9-雙[2-{3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺「5、5」十一烷、烷基化雙酚、p-甲酚與二環戊二烯之丁基化反應生成物、聚丁基化雙酚 A、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-t-丁基苯基)丁烷、1,3,5-參(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)-

2,4,6-三甲基苯、1,3,5-參(4-t-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)異三聚氰酸酯、1,3,5-參(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)異三聚氰酸酯、1,3,5-三(2-羥基乙基)-S-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮之3,5-二-t-丁基-4-羥基氫化肉桂酸三酯、肆[亞甲基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]甲烷、4,4'-硫雙(6-t-丁基-m-甲酚)、4,4'-硫雙(6-t-丁基-o-甲酚)、雙(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)硫化物、2,2-硫雙(4-甲基-6-t-丁基酚)、2,2-硫二乙烯雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]、2,4-雙[(辛基硫)甲基]-o-甲酚、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二-t-丁基-4-羥基氫桂皮醯胺(hydrocinnamamide))、2,4,6-參(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三吡啶、2,4-雙(n-辛基硫)-6-(4-羥基-3,5-二-t-丁基苄基)-1,3,5-三吡啶、雙(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)膦酸乙酯)鈣、3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基膦酸酯二乙基酯等。

其中，作為酚系抗老化劑係以2,6-二-t-丁基-p-甲酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-t-丁基酚)、或4,4'-硫雙(6-t-丁基-m-甲酚)為佳。

此等一次抗老化劑的添加量，以合計計係對於丙烯酸橡膠100質量份而言，以0.1~15質量份為佳、0.5~5質量份更佳。添加量超過15質量份則熱老化後的斷裂拉伸強度變低。添加量比0.1質量份少則熱老化後的斷裂伸長變小。

二次抗老化劑為至少一種選自磷系抗老化劑及硫系抗

老化劑所成之群的抗老化劑，為用以使丙烯酸橡膠組成物硫化而得之硫化橡膠的耐熱性、尤其斷裂伸長提高而摻合者。作為二次抗老化劑，特別以磷系為佳。

作為磷系抗老化劑，可列舉三苯基亞磷酸酯、二苯基-2-乙基己基亞磷酸酯、二苯基異辛基亞磷酸酯、二苯基異癸基亞磷酸酯、二苯基十三烷基亞磷酸酯、二苯基壬基苯基亞磷酸酯、二丁基氫化亞磷酸酯、4,4-亞丁基雙(3-甲基-6-t-丁基苯基雙十二烷基)亞磷酸酯、參(2-乙基己基)亞磷酸酯、三異癸基亞磷酸酯、參(十三烷基)亞磷酸酯、參(壬基苯基)亞磷酸酯、參(壬基苯基)亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、二硬脂醯季戊四醇二亞磷酸酯、雙壬基苯基季戊四醇二亞磷酸酯、參(4-氧基-2,5-二-t-丁基苯基)亞磷酸酯、參(4-氧基-3,5-二-t-丁基苯基)亞磷酸酯、參(2,4-二-t-丁基苯基)亞磷酸酯、1,1,3-參(2-甲基-4-雙十三烷基亞磷酸酯-5-t-丁基苯基)丁烷、2,2-亞甲基雙(4,6-二-t-丁基苯基)辛基亞磷酸酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯、四苯基四(十三烷基)季戊四醇四亞磷酸酯、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-t-丁基雙十三烷基亞磷酸酯)、2,2'-亞乙基雙(3-甲基-6-t-丁基酚)氟亞磷酸酯、環新戊烷四基1雙(十八烷基)亞磷酸酯、4,4'-異亞丙基二酚烷基(C₁₂~C₁₈)亞磷酸酯、環新戊烷四基1雙(2,4-二-t-丁基苯基亞磷酸酯)、環新戊烷四基1雙(2,6-二-t-丁基-4-甲基苯基亞磷酸酯)、環新戊烷四基1雙(壬基苯基亞磷酸酯)、氫化雙酚A·季戊四

醇亞磷酸酯聚合物等。

其中，作為磷系抗老化劑係以參（壬基苯基）亞磷酸酯、三異癸基亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、或參（2,4-二-t-丁基苯基）亞磷酸酯為佳。

硫系抗老化劑，可列舉如硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二（十三烷基）酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、硫代二丙酸二硬脂醯酯的硫代二丙酸二烷基酯；硫丙酸丁酯、硫丙酸辛酯、硫丙酸月桂酯、硫丙酸硬脂醯酯等的硫丙酸烷酯之多元醇；丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、參羥基乙基異三聚氰酸酯等的酯；季戊四醇四硫丙酸月桂基酯。

其中，硫系抗老化劑係以硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二（十三烷基）酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、或季戊四醇硫丙酸四月桂基酯為佳。

丙烯酸橡膠組成物中摻合至少一種選自 2-巯基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑、及 4,5-巯基甲基苯并咪唑所成之群的化合物，則所得之硫化橡膠的耐熱性、尤其斷裂伸長（EB）更為提高故佳。此等化合物的添加量以合計計係對於丙烯酸橡膠 100 質量份而言，以 0.1~5 質量份為佳、0.5~2.0 質量份更佳。

丙烯酸橡膠組成物係進而添加特定的硫化劑經硫化處理成為硫化橡膠。硫化劑係可使用含有咪唑系化合物、三甲基硫脲與第 4 級銨鹽的硫化劑。

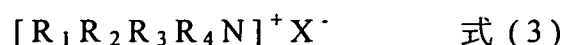
作為咪唑系化合物，可列舉 1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-甲基-2-乙基咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑、1-苄基-

2-乙基-5-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑·偏苯三酸鹽、1-氰基乙基咪唑、1-胺基乙基-2-甲基咪唑、1-胺基乙基-2-乙基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氰基乙基-2-十一烷基-咪唑偏苯三甲酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三吡啶·異三聚氰酸加成物、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二-(氰基乙氧基甲基)咪唑、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)脲、N,N'-雙-(2-甲基咪唑基-1-乙基)脲、1-(氰基乙胺基乙基)-2-甲基咪唑、N,N'-[2-甲基咪唑基-(1)-乙基]-己二醯基二醯胺、N,N'-[2-甲基咪唑基-(1)-乙基]-十二烷二醯基二醯胺基(dodecane dioyldiamide)、N,N'-[2-甲基咪唑基-(1)-乙基]-二十烷二醯基二醯胺(eicosane dioyldiamide)、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-s-三吡啶、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎗(imidazolium)氯化物、1,3-二苄基-2-甲基咪唑鎗氯化物等。

此等咪唑系化合物的摻合量係對於丙烯酸橡膠 100 質量份而言，較佳為 0.2~5 質量份、更佳為 0.5~3 質量份。該摻合量低於 0.2 質量份係彈性體硫化物的物性不足；超過 5 質量份則有損加工安全性之虞。

三甲基硫脲的摻合量係對於丙烯酸橡膠 100 質量份而言，以 0.1~5 質量份為佳、0.3~4 質量份更佳。該摻合量低於 0.1 質量份係硫化速度及壓縮永久變形之改善不足；超過 5 質量份則於成型上有問題產生之虞。

作為第 4 級銨鹽，可使用以下通式 (3) 所示者。



上述式 (3) 中之 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 係各自獨立為碳數 1~25 的烷基、烷氧基、芳基、烷基芳基、芳烷基或聚氧基伸烷基，此等之 2~3 個亦可形成雜環構造。X 為鹵素原子的陰離子，例如 Cl、Br、I 等。

第 4 級銨鹽之例，可列舉四乙基銨溴化物、四丁基銨溴化物、四丁基銨氯化物、四丁基銨碘化物 (iodide)、十六烷基三甲基銨溴化物、n-十二烷基三甲基銨溴化物、十六烷基二甲基苄基銨氯化物、甲基十六烷基二苄基銨溴化物、十六烷基二甲基乙基銨溴化物、十八烷基三甲基銨溴化物、十六烷基吡啶鎰氯化物、十六烷基吡啶鎰溴化物、1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一烯-7-苄基銨氯化物、十六烷基吡啶鎰碘化物等。

此等第 4 級銨鹽的摻合量係對於丙烯酸橡膠 100 質量份而言，較佳為 0.1~5 質量份、更佳為 0.3~2 質量份。該摻合量低於 0.1 質量份係硫化速度及壓縮永久變形之改良不夠；超過 5 質量份則有損加工安全性之虞。

咪唑系化合物、三甲基硫脲、及第 4 級銨鹽係藉由同

時使用而使與上述抗老化劑的相乘效果發揮，尤其使所得之丙烯酸橡膠組成物的耐熱性卓越地提高。

調整硫化速度的目的，進而可將環氧樹脂之硬化劑，例如熱分解銨鹽、有機酸、酸酐、胺類、硫、硫化化合物等在不減退本發明之效果的範圍下進行添加。

丙烯酸橡膠組成物係為將上述之化合物於硫化溫度以下之溫度進行混煉而得者。所得之丙烯酸橡膠組成物係成型為所欲之各種的形狀之後，進行硫化成為硫化物、或亦可於使之硫化後成型為各種的形狀。硫化溫度係依據橡膠組成物之摻合或硫化劑的種類而作適宜地設定，一般以 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ 為佳、 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍更佳。

將丙烯酸橡膠組成物及其硫化物進行混煉、成型、硫化的機械，可使用一般於橡膠工業中使用者。

將丙烯酸橡膠組成物硫化而得之硫化橡膠，係尤其適於被使用作為橡膠軟管或密封墊材（gasket）、包裝等的密封零件，防振橡膠零件。又，作為橡膠軟管，具體地係可使用於汽車、建造機械、油壓機器之各種配管等中所使用的軟管。

尤其，以本發明之丙烯酸橡膠組成物及其硫化橡膠製得的橡膠軟管係不僅擠壓加工性或拉伸強度等橡膠物性具優異，耐油性、耐寒性及耐熱性亦優異，故尤其極適於被使用作為最近使用環境上為嚴苛之汽車用橡膠軟管。

又，耐熱性於實驗上為依據 JIS K6257，藉由求出於 200°C 下曝露 7 天後的拉伸試驗之斷裂伸長來進行評估。

此斷裂伸長係其絕對值愈大，顯示耐熱性為良好，而作為此斷裂伸長之絕對值保持 100% 以上，係作為耐熱性可謂極為優異的。

作為橡膠軟管之構成，係以本發明之丙烯酸橡膠組成物製得之單一軟管、或者依橡膠軟管之用途，本發明之丙烯酸橡膠以外的合成橡膠亦可應用於複合軟管，例如應用氟系橡膠、氟改性丙烯酸橡膠、聚環氧氨丙烷橡膠（hydrin rubber）、CSM（氯磺化化聚乙烯橡膠）、CR（氯丁二烯橡膠）、NBR（丙烯腈丁二烯橡膠）、乙烯·丙烯橡膠，本發明之丙烯酸橡膠以外的丙烯酸橡膠等於內層、中間層、或外層。

又，依橡膠軟管所要求之特性，如一般較常被施行地亦可設置加固紗或金屬線於軟管的中間、或橡膠軟管的最外層。

【實施方式】

[實施例]

以下以實施例更詳細說明本發明，但本發明不被此等實施例給任何限制。

< 實驗例 1 >

含環氧基之丙烯酸橡膠之製作

內容積 40 升的耐壓反應容器中，投入丙烯酸乙酯 5.5kg 與丙烯酸 n-丁酯 5.5kg 的混合液 11kg、部分皂化之

聚乙烯醇為 4 質量 % 的水溶液 17kg、醋酸鈉 22g、環氧丙基甲基丙烯酸酯 120g，且以攪拌機預先適當地混合以製作均一的懸濁液。槽內上部之空氣置換為氮之後，將乙烯壓入於槽上部，調整壓力為 $21\text{kg}/\text{cm}^2$ 。持續攪拌，且保持槽內為 55°C 之後，藉由另一途徑注入口壓入 t-丁基氫過氧化物水溶液（0.3 質量 % 水溶液、1L）開始聚合。反應中，槽內溫度保持在 55°C 、於 6 小時反應結束。生成之聚合液中添加硼酸鈉水溶液（3 質量 % 水溶液、10L）將聚合物固化，藉由舉行脫水及乾燥而成為含環氧基之丙烯酸橡膠。

< 實施例 1~18、及比較例 1~5 >

丙烯酸橡膠組成物及硫化物之製作

將實驗例 1 中所得的含環氧基之丙烯酸橡膠 100 質量份、與硬脂酸 1 質量份及表 1~表 4 中記載的化合物以 8 英吋開放輥進行混煉，分出於厚度 2.4mm 的薄板之後，以壓製硫化機於 170°C 進行 20 分鐘壓製硫化。此硫化物係進而於吉爾老化恆溫箱（Geer's (ageing) oven）內以 170°C 進行 4 小時熱處理而供予物性試驗。

物性試驗方法

拉伸強度、伸長為依據 JIS K6251 進行測定。硬度為依據 JIS K6253 進行測定。耐熱性係依據 JIS K6257 求出於 200°C 下暴露 168 小時（ $200^\circ\text{C} \times 168\text{h}$ ）後之拉伸試驗的

斷裂伸長、硬度之變化。硬度之變化度 (ΔH_s) 係其絕對值愈小，顯示耐熱性為良好。

對各實施例、及各比較例之硫化物的測定結果，示於表 1~表 4。丙烯酸橡膠組成物係應為滿足其用途相關之要求性能，而選擇橡膠本身的組成、特性、各種添加劑的種類、量等，如表 1 係清楚地，將本發明之丙烯酸橡膠組成物經硫化而得的硫化橡膠，係為在其斷裂伸長 (EB) 與加熱條件下之硬度變化為少者。

[表 1]

摻合 (質量份)			實施例					
			1	2	3	4	5	6
丙烯酸橡膠			100	100	100	100	100	100
High Ablation Furnace 碳黑			50	50	50			
Fast Extruding Furnace 碳黑								
Semi-Reinforcing Furnace 碳黑								
乙炔黑						55	55	55
4,4'- α,α -二甲基苄基二苯胺			2	2	2	2	2	2
參 (壬基苯基) 亞磷酸酯			1			1		
三異癸基亞磷酸酯				1			1	
硫代二丙酸二月桂酯					1			1
2-巰基苯并咪唑			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
三甲基硫脲			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1-苄基-2-乙基咪唑			1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
十六烷基三甲基銨溴化物			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
常態物性	拉伸強度	MPa	11.0	11.0	10.7	8.2	8.4	8.5
	斷裂伸長	%	525	541	533	602	610	629
	硬度(JIS-A)	度	65	66	65	66	65	65
耐熱性 200°C×168h	拉伸強度	MPa	5.1	5.2	5.6	6.3	5.9	6.0
	斷裂伸長	%	144	149	139	164	168	161
	硬度變化 ΔH_s 之絕對值	度	25	22	25	22	20	22

[表 2]

摻合 (質量份)			實施例					
			7	8	9	10	11	12
丙烯酸橡膠			100	100	100	100	100	100
High Ablation Furnace 碳黑								
Fast Extruding Furnace 碳黑								
Semi-Reinforcing Furnace 碳黑								
乙炔黑			55	55	55	55	55	55
4,4'- α,α -二甲基苄基二苯胺			2	2	5	2	2	2
參(壬基苯基)亞磷酸酯			3	1	1	1		
三異癸基亞磷酸酯							1	
硫代二丙酸二月桂酯								1
2-巰基苯并咪唑			0.5	2	0.5			
三甲基硫脲			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1-苄基-2-乙基咪唑			1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
十六烷基三甲基銨溴化物			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
常態物性	拉伸強度	MPa	8.5	8.4	8.0	8.5	8.8	9.0
	斷裂伸長	%	611	614	631	619	622	621
	硬度(JIS-A)	度	65	66	64	64	64	65
耐熱性 200°C×1 68	拉伸強度	MPa	6.0	7.1	5.6	6.7	6.2	6.3
	斷裂伸長	%	164	158	170	158	160	154
	硬度變化 ΔH_s	度	25	25	24	25	23	25
	之絕對值							

[表 3]

摻合 (質量份)			實施例					
			13	14	15	16	17	18
丙烯酸橡膠			100	100	100	100	100	100
High Ablation Furnace 碳黑			50	50	50			50
Fast Extruding Furnace 碳黑						60		
Semi-Reinforcing Furnace 碳黑							70	
乙炔黑								
4,4'- α,α -二甲基苄基二苯胺			2	2	2	2	2	
辛基化二苯胺								2
參(壬基苯基)亞磷酸酯			1			1	1	1
三異癸基亞磷酸酯				1		1	1	1
硫代二丙酸二月桂酯					1			
2-巰基苯并咪唑								0.5
三甲基硫脲			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1-苄基-2-乙基咪唑			1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
十六烷基三甲基銨溴化物			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
常態物性	拉伸強度	Mpa	11.1	11.2	11.4	8.7	7.8	11.2
	斷裂伸長	%	515	526	525	470	488	620
	硬度(JIS-A)	度	65	64	65	63	60	65
耐熱性	拉伸強度	Mpa	5.5	5.8	6.0	4.0	4.1	5.1
	斷裂伸長	%	139	140	131	133	135	141
	200°C 硬度變化 ΔH_s	度	28	28	27	26	28	25
	$\times 168$ 之絕對值							

[表 4]

摻合 (質量份)			比較例				
			1	2	3	4	5
丙烯酸橡膠			100	100	100	100	100
High Ablation Furnace 碳黑			50	50	50	50	50
Fast Extruding Furnace 碳黑							
Semi-Reinforcing Furnace 碳黑							
乙炔黑							
4,4'- α,α -二甲基苄基二苯胺				2	2	16	0.05
參(壬基苯基)亞磷酸酯						1	1
三異癸基亞磷酸酯							
硫代二丙酸二月桂酯							
2-巯基苯并咪唑					1		
三甲基硫脲			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1-苄基-2-乙基咪唑			1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
十六烷基三甲基銨溴化物			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
常態物性	拉伸強度	MPa	11.3	10.8	10.6	7.4	11.2
	斷裂伸長	%	438	442	444	475	440
	硬度(JIS-A)	度	65	64	65	64	65
耐熱性 200°C×168	拉伸強度	MPa	5.4	5.2	5.5	3.6	5.6
	斷裂伸長	%	38	88	80	105	41
	硬度變化 ΔH_s 之絕對值	度	33	30	30	30	32

表 1~4 中使用的碳黑材料如下述。

1) High Ablation Furnace 碳黑、東海碳素 (Tokai Carbon) 公司製、SEAST 3 H (Lc = 1.8nm 以下)

2) Fast Extruding Furnace 碳黑、旭碳 (Asahi Carbon) 公司製、旭 # 60 (Lc = 1.8nm 以下)

3) Semi-Reinforcing Furnace 碳黑、旭碳 (Asahi Carbon) 製、旭 # 50 (Lc = 1.8nm 以下)

4) 乙炔黑、電氣化學工業公司製、DENKA black 粒狀品 (Lc = 3.5nm)

[產業上可利用性]

硫化本發明之丙烯酸橡膠組成物所得的硫化橡膠為有益於作為密封零件、防震橡膠零件，尤其，橡膠軟管不僅具擠壓加工性或拉伸強度等之橡膠物性優異，而且耐油性、耐寒性及耐熱性優異，故極適於作為使用環境為嚴苛的汽車用橡膠軟管。

又，引用 2007 年 6 月 13 日提出申請之日本專利申請 2007-155857 號說明書、申請專利範圍、及摘要之全內容於此，納入作為本發明之說明書之揭示。

十、申請專利範圍

1. 一種丙烯酸橡膠組成物，其特徵為含有含環氧基之丙烯酸橡膠，及對於該含環氧基之丙烯酸橡膠 100 質量份而言，含有雜晶內之層平面之 C 軸方向之平均堆疊高度 L_c 為 1.5nm 以上之碳黑 10~100 質量份、4,4'- α , α -二甲基苄基二苯胺之一次抗老化劑 0.1~15 質量份、至少一種選自參(壬基苯基)亞磷酸酯、三異癸基亞磷酸酯、及硫代二丙酸二月桂酯所成之二次抗老化劑 0.1~15 質量份、咪唑系化合物 0.1~5 質量份、三甲基硫脲 0.1~5 質量份及第四級銨鹽 0.1~5 質量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯酸橡膠組成物，其中碳黑為雜晶內之層平面之 C 軸方向之平均堆疊高度 L_c 為 2nm 以上者。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之丙烯酸橡膠組成物，其中碳黑為乙炔黑。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之丙烯酸橡膠組成物，其進而含有至少一種選自 2-巰基苯并咪唑、2-巰基甲基苯并咪唑及 4,5-巰基甲基苯并咪唑所成之群的化合物。

5. 一種硫化橡膠，其特徵為使申請專利範圍第 1 項~第 4 項中任一項之丙烯酸橡膠組成物進行硫化而得。

6. 一種橡膠軟管，其特徵為使用申請專利範圍第 5 項之硫化橡膠。

7. 一種密封零件，其特徵為使用申請專利範圍第 5

項之硫化橡膠。

8. 一種防震橡膠零件，其特徵為使用申請專利範圍
第 5 項之硫化橡膠。