



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 6 <b>C08F 20/18, 20/28, C08L 33/08, 33/14</b></p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO 95/04764</b></p> <p>(43) 国際公開日 1995年2月16日 (16.02.1995)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01295 (22) 国際出願日 1994年8月4日 (04. 08. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/196305 1993年8月6日 (06. 08. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和高分子株式会社 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田錦町3丁目20番 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 野口 武 (NOGUCHI, Takeshi) [JP/JP] 〒610-03 京都府綴喜郡田辺町花住坂3-16-1 Kyoto, (JP) 稲田忠博 (INADA, Tadahiro) [JP/JP] 〒679-41 兵庫県竜野市竜野町日山16 Hyogo, (JP) 日下義治 (KUSAKA, Yoshiharu) [JP/JP] 〒246 神奈川県横浜市瀬谷区相沢1-34-4 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 着我道照, 外 (SOGA, Michiteru et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 国際ビルディング8階 着我特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title : ACRYLATE RUBBER COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 アクリルゴム組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An acrylate rubber composition containing an acrylate polymer having a weight-average molecular weight of 8 million or above as the rubber component. The invention can provide at a low cost an acrylate rubber composition which is improved in the defects of the conventional acrylate rubbers, necessitates neither expensive raw materials nor complicated steps causative of cost increase, is further improved in the resistances to heat, oil, weather and ozone of the conventional acrylate rubbers, and is excellent in adaptability to rolling, gasoline and gasohol resistance and the balance between tensile strength and elongation, and further in mechanical strength and permanent compression set.</p>		

(57) 要約

重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体をゴム成分として含むアクリルゴム組成物。本発明によれば、従来のアクリルゴムの欠点が改良され、高価な原料、あるいは価格上昇を招く複雑な工程などを用いることなく、従来のアクリルゴムが有する耐熱性、耐油性、耐候性、耐オゾン性などをさらに一層向上させ、ロール加工適性、耐ガソリン性、耐ガスホール性、抗張力と伸びのバランスにすぐれ、さらに機械的強度、耐圧縮永久歪性にすぐれたアクリルゴム組成物を低コストで提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

## 明 細 書

## アクリルゴム組成物

## 技術分野

本発明は、アクリルゴム組成物に関し、さらに詳しくは本発明は、シール類、パッキング類およびホース類などの成形に有用で、加工性、機械的強度および耐圧縮永久歪性にすぐれ、かつ耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐寒性および耐油性をさらに向上させたアクリルゴム組成物に関する。

## 背景技術

アクリルゴムは、耐熱性、耐候性、耐油性および耐オゾン性などにすぐれていることから、自動車のオーリング類、パッキング類、ガスケット類、ホース類、ベルト類などとして使用されている。

しかし、従来のアクリルゴムは、ロール加工性が悪く、ロールへの粘着化傾向が強いため、加工が一般に困難であること、耐寒性および耐溶剤性があまりよくないこと、および耐圧縮永久歪性、機械的強度（引張り強さ）に劣るという欠点があった。

近年、自動車の排ガス規制対策や性能向上を目的としたエンジンの改良により、前記耐熱性、耐油性、耐候性および耐オゾン性にプラスして、高強度、耐圧縮永久歪性にすぐれたアクリルゴムが求められている。

これらの欠点を改良し、様々な要求性能に応ずることのできるアクリルゴムを得るために、従来は主として重合体組成、特に官能基含有単量体の種類および量の変更、あるいは異種ポリマーとのブレンド等が検討されてきた。

前者の例としては、例えばカルボキシル基を有するアクリル系共重合体と、このカルボキシル基に対し反応性を有するエポキシ基および不飽和基を有する化合物とを反応させて得られるアクリル系共重合体、および有機過酸化物を含む変性アクリルゴム組成物（特開平2-251556号公報）が提案されており、後者の例としては、例えばアクリル酸エステル系重合体とフッ素系重合体のブレンド

(特開昭62-19024号公報)が提案されている。

しかし、これらの従来技術は、原料が高価であったり、工程が複雑であったり、または性能が不十分であったりして一長一短があり、必ずしも十分満足すべきものではなかった。

勿論、上記以外に加硫剤、フィラー、滑剤などの成分を加えたり、あるいは混合、加硫、成形条件などの変更によって、アクリルゴムの上記欠点を改良し、アクリルゴムに対する諸要求をある程度充足させることができるが、これらの手段では、いずれも十分満足のいくものではない。

以上のように、アクリルゴムの性質の改良方法としては、大別してアクリルゴムを構成する重合体の組成を変更する方法や、重合体の組成以外の成分の添加や成形条件などを変更する方法が知られているが、本発明は前者の方法に属するものである。

本発明は、従来のアクリルゴムの欠点を改良し、高価な原料、あるいは価格上昇を招く複雑な工程などを用いることなく、従来のアクリルゴムが有する耐熱性、耐油性、耐候性、耐オゾン性などをさらに一層向上させ、ロール加工適性、耐ガスリン性、耐ガスホール性、抗張力と伸びのバランスにすぐれ、さらに機械的強度、耐圧縮永久歪性にすぐれたアクリルゴム組成物を低コストで提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

本発明者らは鋭意検討の結果、上記のような課題を解決することができた。

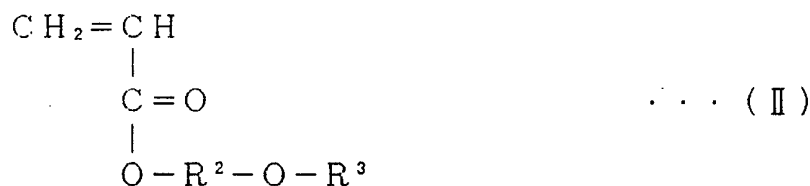
すなわち本発明の第1は、重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体をゴム成分として含むアクリルゴム組成物を提供するものである。

また、本発明の第2は、アクリル酸エステル系重合体が、重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体を粒子の主成分とする高分子乳濁液から得られるものである前記のアクリルゴム組成物を提供するものである。

また、本発明の第3は、アクリル酸エステル系重合体が、一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す) および一般式(II)



(式中、R<sup>2</sup>は炭素数1～12のアルキレン基、R<sup>3</sup>は炭素数1～12のアルキル基を示す)

で表されるアクリル酸エステル系単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体を主成分として乳化重合して得られたものであり、該乳化重合は、その反応系水相の溶存酸素濃度が0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液の酸素濃度よりも低く保持され、全アクリル酸エステル系単量体100重量部に対して、酸化剤-還元剤-活性化剤の組み合わせにおいて酸化剤を0.001～0.2重量部含む重合開始剤および少量の乳化剤の存在下において行われる、前記のアクリルゴム組成物を提供するものである。

本発明の第4は、アクリル酸エステル系重合体が、0.5～5重量%の架橋用単量体を含む共重合体である、前記のアクリルゴム組成物を提供するものである。

本発明でいう重量平均分子量とは、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)によって測定されたスチレン重合体換算値を指す。もし、重合体が溶媒に完全に溶解しない場合には、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基など不溶性の原因となる官能基含有単量体を該重合体の主構成成分である中性単量体に置換して得られるアクリル酸エステル系重合体について測定された値をもって重量平均分子量という。

従来、アクリルゴムの重量平均分子量は、通常5万～100万位の範囲であり、

また重量平均分子量が増大すると何らかの物性が向上するというような事実はこれまでに報告されていない。アクリルゴムに比して研究の多いジエン系ゴムの場合は、重量平均分子量を大きくすると、引張り強さは最初急に立ち上がって増大するが、例えば50万以上になると殆ど飽和し、120万までその傾向が続くことが示され、それ以上の重量平均分子量については実験されていないと古典的な高分子化学の文献に記載されている（P. J. フローリー著，岡小天，金丸競共訳，高分子化学（下），P. 439（第105図），昭和31年1月15日，丸善KK刊）。

また、本発明のアクリルゴムより小さい範囲の分子量の影響については、数平均分子量が120万を超えると加工性が劣ることが知られている（特開昭62-64809号公報）。しかし、上記の特開昭62-64809号公報には、本発明でいう如き超高分子量領域については何ら言及されていない。

むしろ、ジエン系ゴムでは、重量平均分子量が大きくなると加工性が低下するので、せいぜい100万程度が実際的な上限となっている。

さらにまた、ゴムをも含む一般の高分子化合物における物性と分子量との関係が上記ジエン系ゴムの場合に似た傾向を示すと考えられている現状からして、本発明のように重量平均分子量が800万以上の超高分子量アクリルゴムが顕著に向上した性能を示すなど、従来当業者の常識からはとても予想できるところではない。

本発明において使用されるアクリル酸エステル系重合体の重量平均分子量は、800万以上である必要がある。重量平均分子量が800万に満たぬ場合、例えば重量平均分子量が100万～300万では通常重量平均分子量が5万～100万程度のアクリルゴムの性能に比べて大差なく、むしろ伸びが減少気味となる。重量平均分子量が500万を超えるあたりから減少した伸びが元に戻るように変化し始めるが、しかし、その変化は小さい。重量平均分子量が800万を超えると明確に性能の向上が認められる。重量平均分子量は、800万以上1000万くらいまでは分子量の測定ができるが、現在それ以上を信頼性高く実測しかねるので本発明においては、特に上限は設けないことにしておく。

重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体は、重量平均分

子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体を粒子の主成分とする高分子乳濁液より、凝固、乾燥して得ることができる。

かような超高分子量の重合体粒子よりなるアクリル酸エステル系重合体乳濁液は、例えば乳化重合により合成される。さらに詳述すれば、重量平均分子量を増大させるために有効とされている方法、例えば超微粒子エマルジョンとする方法、重合温度を低下させる方法、重合開始剤を著しく減量する方法などによって合成することができる。勿論、乳化重合以外の方法で調製した重合体を加熱下に高速攪拌して乳濁液とする方法などによって調製しても差し支えない。

次に、乳化重合の場合の1例につき詳述する。

まず、反応容器に脱酸素モジュールにより脱酸素化された脱イオン水（以下、脱酸素脱イオン水という）を仕込む。別に、脱酸素脱イオン水に、単量体および少量の乳化剤を加えて乳化し単量体乳濁液を調製し、これを滴下装置に仕込む。上記の反応容器と滴下装置の2つに、脱酸素した窒素ガスを導入する。反応系水相の酸素濃度は、例えば0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液中に電極を浸漬し、酸素濃度をゼロppmに較正した溶存酸素濃度計（東亜電波（株）製）を用いてゼロppmまたはそれ以下を示すようになるまでこれを続ける。続いて、通常乳化重合で用いられる1/10以下の濃度の重合開始剤を、反応容器中の脱酸素脱イオン水に溶解する。以上で準備を終え、室温付近の温度にて乳化重合を行い、所期の重量平均分子量を持った高分子乳濁液を合成する。すなわち、乳化重合反応は、反応系の酸素濃度を0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液の酸素濃度より低く保持し、単量体100重量部に対して、酸化剤-還元剤-活性化剤の組み合わせからなる重合開始剤において、酸化剤を0.001~0.2重量部を含む上記重合開始剤と少量の乳化剤の存在下、しかも低温で乳化重合反応を進めることが好ましく、このようにして高分子乳濁液を合成することができる。

この条件は従来の乳化重合法のように単に反応系を窒素置換した程度では達成できないほどの溶存酸素濃度である。これは、例えば窒素ガスを十分にバブリングすることにより達成することができる。溶存酸素濃度がこの水準を超えるときは重合が進行せず重合開始剤および/または乳化剤の増量を必要とし、その結果アクリル酸エステル系重合体の分子量の低下、エマルジョンの安定性、得られる

アクリルゴム組成物の加硫物の機械的性質、化学的性質等を低下させる。特にアクリルゴム加硫物の強度、耐圧縮永久歪性が低下する。従来のように単に反応系を窒素置換してアクリル酸エステル系単量体またはこれと架橋用単量体を併用して乳化重合して得られたアクリル酸エステル系重合体を用いても本発明のような効果を発揮するアクリルゴム組成物が得られない。

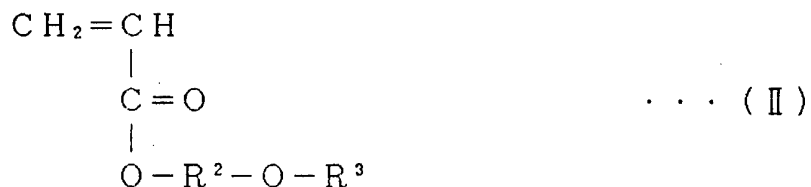
乳化重合反応に用いるアクリル酸エステル系単量体としては、アクリルゴムを与えるのに適したものなら全て使用し得る。

代表的な単量体としては、例えば、下記一般式(I)



(式中、R'は炭素数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す)  
で表されるアクリル酸エステル系単量体があげられ、具体的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シアノメチルアクリレート、1-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、4-シアノブチルアクリレートがあげられる。これらの中で特に好ましいものは、メチルアクリレート、エチルアクリレートである。

また、下記一般式(II)



(式中、R<sup>2</sup>は炭素数1～12のアルキレン基、R<sup>3</sup>は炭素数1～12のアルキル



基を示す)

で表されるアクリル酸エステル系単量体も使用することができる。具体的には2-メトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(n-プロポキシ)エチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、2-(n-ブトキシ)プロピルアクリレートがあげられ、これらの中で特に好ましいものは2-メトキシエチルアクリレートである。

本発明においては、前記の一般式(I)および一般式(II)で表されるアクリル酸エステル系単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体を使用し、これを乳化重合してアクリル酸エステル系重合体を粒子の主成分とする高分子乳濁液を合成してもよく、また、アクリル酸エステル系重合体に加硫サイトを付与するために、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルのようなエポキシ基含有不飽和単量体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、けい皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなどのカルボキシル基含有不飽和単量体、クロロ酢酸ビニル、ブロム酢酸ビニル、 $\alpha$ -クロロプロピオンビニル、クロロ酢酸アリル、ブロム酢酸アリル、アクリル酸クロロエチル、アクリル酸クロロ・n-プロピル、クロロエチルビニルエーテル、クロロメチルスチレンなどのハロゲン含有不飽和単量体、ビニルアミンやN-ビニルイミダゾールのような塩基性窒素含有不飽和単量体、さらにはブタジエンのようなジエン系不飽和単量体、その他反応により架橋結合を起こし得る官能基を有する不飽和単量体などの架橋用単量体をアクリル酸エステル系単量体と共重合させてもよい。

架橋用単量体とアクリル酸エステル系単量体とを共重合して得られるアクリル酸エステル系重合体は、架橋用単量体を用いないアクリル酸エステル系重合体に比較して加硫が可能であり、かつ機械的強度および耐圧縮永久歪性が格段に向上する。

架橋用単量体の使用量は、全アクリル酸エステル系単量体中の0.5~5重量%、好ましくは1~1.5重量%である。架橋用単量体の使用量が全単量体中の0.5重量%未満では添加の効果が認められず、また使用量が5重量%より多い

場合はゴム本来の特長である伸びが低下する。

また、本発明においては、アクリル酸エステル系重合体に好ましい物性のバランスを与えるために必要に応じて $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ジシクロペンテニールアクリレート、さらには例えばアクリロイルポリジメチルシロキサンなどのマクロモノマーなどの不飽和単量体を共重合させてもよい。これらの必要に応じて用いられる不飽和単量体の使用量は、全単量体中30重量%以下である。

重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体を製造する際に使用する重合開始剤は、酸化剤-還元剤-活性化剤の組み合わせからなり、酸化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して0.001~0.2重量部、好ましくは0.01~0.1重量部である。0.001重量部未満の使用量では重合を完結させるためには長時間の反応が必要となるばかりでなく、反応が完結せず、また0.2重量部を越える使用量では重合体の重合度が低下するため好ましくない。

酸化剤としては、ヒドロペルオキシドとしてはクメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシドや過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの過硫酸塩が使用される。

重合開始剤の還元剤としては、グルコース、デキストロース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート（ロンガリット）、チオ硫酸ナトリウム等が使用される。

活性化剤としては、硫酸第一鉄、硫酸銅、ヘキサシアノ鉄(III)カリウム等を使用することができる。これら還元剤および活性化剤の使用量はそれぞれの開始剤系の組み合わせに応じ適量を用いる。

乳化重合を行う際に使用する乳化剤は、アニオン系、ノニオン系およびカチオン系のいずれであってもよく、また反応性乳化剤であってもよい。

乳化剤の使用量は、単量体100重量部に対し0.5～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。乳化剤の使用量が0.5重量部未満では、乳濁液の安定性が乏しく、また反応速度も遅くなる。また、乳化剤の使用量が5重量部を越えると、得られるアクリル酸エステル系重合体の耐水性、機械的性質、化学的性質を劣化させることになる。

乳化重合を行う際に単量体および乳化剤以外に用いられる保護コロイドなどの成分あるいはさらに必要に応じてpH調整剤、フィラー、可塑剤などについては、特に制限されるものでなく、公知のものが使用される。

乳化重合を行う際の重合温度は、重合開始剤の分解温度であればその範囲内で自由に選択し得るが、重合温度が高いと、グラフト重合物が生成したり、生成重合体の分子量が低下するので好ましくない。そのため、重合温度は50℃以下、好ましくは30℃以下がよい。

本発明においては、以上の如くにして得られた重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体を粒子の主成分とする高分子乳濁液を用いてアクリルゴム組成物を調製するわけであるが、アクリルゴム組成物の調製は当業者に公知の方法なら何れの方法でもよく作業工程、配合薬品は目的とする性能に応じて適宜選択される。

上記乳濁液よりアクリルゴム組成物を得る最初の工程となる該乳濁液の凝固は、例えば塩類の添加、あるいは凍結乾燥など公知の方法で容易に行い得る。但し、所謂ロール練り工程では、従来のアクリルゴムのように特にロール練り初期においてゴムがロールに巻きつき、剥し難く作業に難渋することなく、極めて円滑にロール練りが行われる。これは、本発明のアクリルゴムの高分子成分の超高分子量性に起因していると考えられる。

本発明のアクリルゴム組成物を調製するには、アクリルゴム組成物に、目的とする性能に応じて、架橋剤、補強剤、充填剤、可塑剤、軟化剤、離型剤、安定剤、架橋速度調節剤などが配合されるが、特に架橋剤はその使用量が一般より少なくよく、これも前述同様本発明の特徴に由来するものである。

本発明のアクリルゴム組成物の架橋に用いる架橋剤は、アクリル酸エステル系重合体の組成やアクリル酸エステル系重合体中に導入された架橋用単量体の種類

に応じて好適な化合物を選択すればよく、特に制限されるものではない。

本発明のアクリルゴム組成物は、従来のアクリルゴムに比べて何故に前記のような顕著な効果を発揮するのか、その詳細は不明であるが、次のように推測される。すなわち、従来のアクリルゴムは、その重量平均分子量が本発明のアクリルゴム組成物に比べて小さく、専ら化学結合型の架橋によってゴムとしての特徴を出している。それに対し、本発明のアクリルゴム組成物では、主鎖の重量平均分子量が極めて大きく、そのために物理的な絡み合いが生成しており、その絡み合いは恰も移動し得る架橋点のように働き、なおかつ主鎖が長く、絡み合いが容易にほどけないので、従来法の化学結合型架橋と相共に実用化されても所謂ゴムとしての性質は非常にすぐれたものになっていると理解される。勿論、高分子量化によって分子末端の数が減り、耐ガソリン性などが向上したと考えられることもある。

こうしたことがこれまでに見出されなかったのは、本発明のような超高分子領域ともいえる極めて高い分子量を有するゴムが合成され、それを用いたゴムが試作、検討されなかったためと考えられる。実際、本発明者らにとっても重量平均分子量をここまで巨大化した場合、前記のようにすぐれたアクリルゴムが得られるのを知ったのは大きな驚きであった。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下ロート、窒素ガス導入管および酸素濃度計の電極を備えた2リットルの6つ口フラスコに、脱イオン水に窒素ガスを吹き込み、0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液でゼロに較正した酸素濃度計がゼロとなった脱酸素脱イオン水150gを仕込んだ。

2リットルビーカーに、エチルアクリレート500g、グリシジルメタクリレート15g、ニューレックスH（アニオン性乳化剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、花王（株）製）5gおよび脱イオン水に窒素ガスを吹き込み、0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液でゼロに較正した酸素濃度計がゼロとなった脱酸素脱

イオン水300gを仕込み、ホモミキサーで乳化して単量体乳濁液を調製した。この単量体乳濁液を滴下ロートに仕込んだ。

上記の6つ口フラスコおよび滴下ロートに、脱酸素した窒素ガスを100ml/分の割合で導入し、0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液でゼロに較正した酸素濃度計がゼロになるまで窒素ガスの導入を続けた。約2時間窒素ガスを導入すると溶存酸素濃度はゼロになった。

両系の酸素濃度がゼロ以下になったら、単量体乳濁液、パーブチルH（トープチルヒドロパーオキサイド、日本油脂（株）製）を脱酸素脱イオン水に溶解した0.5%パーブチルH水溶液25gおよびロンガリットを脱酸素脱イオン水に溶解した0.5%ロンガリット水溶液25gを、それぞれ3ヶの滴下ロートからフラスコに4時間かけて滴下した。但し、0.5%パーブチルH水溶液25gのうち5gと0.5%ロンガリット水溶液25gのうち5g、および硫酸第一鉄アンモニウム（モール塩）を脱酸素脱イオン水に溶解した2%水溶液の全量1gは、乳化重合開始時に滴下した。重合温度25～30℃で、4時間重合を行った。

重合反応終了後、乳濁液（固形分濃度51%）を凍結乾燥し、水洗、乾燥して得たアクリル酸エステル系重合体（a）をテトラヒドロフランに溶解しようとしたところ、膨潤したが完全に溶解しなかった。

そこで、前記の単量体乳濁液中のグリシジルメタクリレートに替え、他は同様の処方にて重合および処理を行ってエチルアクリレート重合体を得、これを上述の如くにしてテトラヒドロフランに溶解したものをゲル透過クロマトグラフにより測定し、ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は980万であった。

#### 比較例 1

実施例1において、0.5%パーブチルH水溶液25gの代わりに5%のパーブチルH水溶液25gを使用し、0.5%ロンガリット水溶液25gの代わりに5%ロンガリット水溶液25gを使用し、重合温度25～30℃の代わりに60～65℃とした以外は、実施例1と同様に乳化重合を行って、固形分濃度50.5%の乳濁液を得た。以下、実施例1と同様に処理して得られたエチルアクリレート重合体（b）をテトラヒドロフランに溶解したものをゲル透過クロマトグラ

フにより測定し、ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は、65万であった。

実施例1および比較例1で得られたアクリル酸エステル系重合体(a)およびアクリル酸エステル系重合体(b)に、各々表1に示す配合処方によって各成分を配合し、アクリルゴム組成物(A)および(B)を調製した。

表 1

配合処方(重量部)	アクリルゴム組成物	
	(A)	(B)
アクリル酸エステル系重合体(a)	100	—
アクリル酸エステル系重合体(b)	—	100
ステアリン酸	1	1
ヘキサメチレンジアミンカーバメート	1.13	1.13
酸化チタン(R-930)	5	5
酸化ケイ素(ハイミール223)	20	20
可塑剤(アデカサイザーRC-735)	5	5

上記の組成物(A)および(B)を各々ロールで混練し、これを155℃で30分間プレスキュアーした。得られた架橋ゴム(A-1)および(B-1)を用いて各種の物性評価を行った。その結果を表2に示した。

なお、物性の測定は、JIS K6301に準じて行った。

表 2

	実施例	比較例
アクリルゴム加硫物	(A-1)	(B-1)
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	130	110
伸び (%)	600	300
硬度 (JIS-A)	60	72
圧縮永久歪 (120°C×70hrs) (%)	28	54
耐熱性 (120°C×70hrs空気加熱老化)		
引張り強さ変化率	+15	+30
伸び変化率	-21	-35
硬さ変化率	+8	+13
耐ガソリン性 (Fuel C, 40°C×48hrs浸漬)		
体積変化率ΔV (%)	+25	+50
耐油性 (JIS#3オイル、150°C×70hrs浸漬)		
体積変化率ΔV (%)	+20	+30
耐寒性		
衝撃ぜい化温度 (°C)	-18	-8

### 実施例 2

攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下ロート、窒素ガス導入管および酸素濃度計の電極を備えた2リットルの6つ口フラスコに、脱イオン水に窒素ガスを吹き込み、0.5%重硫酸ソーダ水溶液でゼロに較正した酸素濃度計がゼロとなった脱酸素脱イオン水150gを仕込んだ。

2リットルビーカーにエチルアクリレート500g、グリシジルメタクリレート5g、ニューレックスH（アニオン性乳化剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、花王（株）製）5gおよび脱イオン水に窒素ガスを吹き込み、0.5%重硫酸ソーダ水溶液でゼロに較正した酸素濃度計がゼロとなった脱酸素脱イオン水300gを仕込み、ホモミキサーで乳化して単量体乳濁液を調製した。この単

量体乳濁液を滴下ロートに仕込んだ。

フラスコ、滴下ロートに窒素ガスを100ml/分の割合で導入し、0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液でゼロに較正した酸素濃度計がゼロになるまで窒素ガスの導入を続けた。窒素ガス導入後、約2時間で溶存酸素濃度はゼロになった。

両系の酸素濃度がゼロ以下になったら単量体乳濁液、パーブチルH（トープチルヒドロパーオキサイド、日本油脂（株）製）を脱酸素脱イオン水に溶解した0.5%パーブチルH水溶液25g、ロンガリットを脱酸素脱イオン水に溶解した0.5%ロンガリット水溶液25gを、それぞれ3ヶの滴下ロートからフラスコに4時間かけて滴下した。但し、0.5%パーブチルH水溶液25gのうち5gと0.5%ロンガリット水溶液25gのうち5gおよび硫酸第一鉄アンモニウム（モール塩）を脱酸素脱イオン水に溶解した2%水溶液の全量1gは、乳化重合開始時に滴下した。重合温度25～30℃で4時間重合を行った。

重合反応終了後、乳濁液（固形分濃度49.5%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（c）を得た。

このアクリル酸エステル系重合体（c）をテトラヒドロフランに溶解しようとしたところ、膨潤したが完全に溶解しなかった。

そこで、前記の単量体乳濁液中のグリシジルメタクリレートにエチルアクリレートに替え、他は同様の処方にて重合および処理を行ってエチルアクリレート重合体を得、これを上述の如くにしてテトラヒドロフランに溶解したものをゲル透過クロマトグラフにより測定し、ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例1とほぼ同様であった。

### 実施例 3

実施例2においてグリシジルメタクリレートの使用量を7.5gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度49.6%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（d）を得た。

このアクリル酸エステル系重合体（d）は、テトラヒドロフランに溶解しなかったため、単量体乳濁液中のグリシジルメタクリレートにエチルアクリレートに替え、他は同様の処方にて重合および処理を行ってエチルアクリレート重合体を得、



これを実施例1の如くにしてテトラヒドロフランに溶解したものをゲル透過クロマトグラフにより測定し、ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例1とほぼ同様であった。

#### 実施例 4

実施例1においてグリシジルメタクリレートの使用量を25gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度50.4%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（e）を得た。

以下、実施例1と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例1とほぼ同様であった。

#### 実施例 5

実施例1においてグリシジルメタクリレートの使用量を2.5gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度49.4%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（f）を得た。

以下、実施例1と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例1とほぼ同様であった。

#### 実施例 6

実施例1においてグリシジルメタクリレート5gの代わりにモノクロル酢酸ビニルを5g用いた以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度49.0%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（g）を得た。

このアクリル酸エステル系重合体（g）をテトラヒドロフランに溶解しようとしたところ、膨潤したが完全に溶解しなかった。

そこで、実施例1と同様に前記の単量体乳濁液中のモノクロル酢酸ビニルをエチルアクリレートに替え、他は同様の処方にて重合および処理を行ってエチルアクリレート重合体を得、これを上述の如くにしてテトラヒドロフランに溶解した

ものをゲル透過クロマトグラフにより測定し、ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は950万であった。

#### 実施例 7

実施例6において、モノクロル酢酸ビニルの使用量を7.5gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度49.1%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（h）を得た。

以下、実施例6と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例6とほぼ同様であった。

#### 実施例 8

実施例6において、モノクロル酢酸ビニルの使用量を25gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度49.9%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（i）を得た。

以下、実施例6と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例6とほぼ同様であった。

#### 実施例 9

実施例6において、モノクロル酢酸ビニルの使用量を2.5gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度48.9%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（j）を得た。

以下、実施例6と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例6とほぼ同様であった。

#### 実施例 10

実施例1においてグリシジルメタクリレートの使用量を2.0gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度48.9%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（k）を得た。

以下、実施例1と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例1とほぼ同様であった。

#### 実施例 1 1

実施例1において、グリシジルメタクリレートの使用量を30gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度50.7%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（l）を得た。

以下、実施例1と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例1とほぼ同様であった。

#### 実施例 1 2

実施例6において、モノクロル酢酸ビニルの使用量を2.0gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度48.8%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（m）を得た。

以下、実施例6と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例6とほぼ同様であった。

#### 実施例 1 3

実施例6において、モノクロル酢酸ビニルの使用量を30gにした以外はすべて同様に行った。

重合反応終了後乳濁液（固形分濃度50.1%）を凍結し水洗、乾燥してアクリル酸エステル系重合体（n）を得た。

以下、実施例6と同様の処方にて重合および処理を行って得られたエチルアクリレート重合体のポリスチレン換算で求めた重量平均分子量は実施例6とほぼ同様であった。

実施例 2～5 および 10～11 で得られたアクリル酸エステル系重合体 (c)、(d)、(e)、(f)、(k) および (l) に、各々表 3 に示す配合処方によって各成分を配合し、アクリルゴム組成物 (C)、(D)、(E)、(F)、(K) および (L) を調製した。

表 3

各アクリル酸エステル系重合体	100	重量部
ステアリン酸	1	重量部
HAFカーボン (ショーブラック N330)	50	重量部
ノクラック CD <sup>1)</sup>	2	重量部
促進剤 AB <sup>2)</sup>	1	重量部

1) 老化防止剤、芳香族第 2 級アミン系

2) 加硫促進剤、アンモニウムベンゾエイト

得られたアクリルゴム組成物 (C)、(D)、(E)、(F)、(K) および (L) を各々 6 インチロールで混練した後、電熱プレスで 170℃ にて 20 分一次加硫した。次いで 150℃ オープン中で 15 時間二次加硫してアクリルゴム加硫物 (C-1)、(D-1)、(E-1)、(F-1)、(K-1) および (L-1) を得た。得られたアクリルゴム加硫物 (C-1)、(D-1)、(E-1)、(F-1)、(K-1) および (L-1) を用いて各種の物性評価を行った。その結果を表 4 に示した。なお、物性の測定は、JIS K6301 に準じて行った。

表 4

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 10	実施例 11
アクリルゴム加硫物	(C-1)	(D-1)	(E-1)	(F-1)	(K-1)	(L-1)
引張り強さ(kgf/cm)	170	180	170	138	120	165
伸び(%)	430	320	140	600	600	130
硬度(JIS-A)	64	65	69	60	58	69
引裂き強さ(kgf/cm)	32	31	22	31	34	19
圧縮永久歪(%)	36.5	29.8	28.4	47.2	58.0	25.0
体積変化率(%)	16.5	15.9	14.6	17.2	18.7	14.0

注) 体積変化率(%)はJIS #3オイルに150℃にて72時間浸漬後のデータ

実施例6～9および12～13で得られたアクリル酸エステル系重合体(g)、(h)、(i)、(j)、(m)および(n)に、各々表5に示す配合処方によって各成分を配合し、アクリルゴム組成物を調製した。

表 5

各アクリル酸エステル系重合体	100	重量部
ステアリン酸	1	重量部
HAFカーボン(ショーブラック N330)	50	重量部
ノクラック CD	2	重量部
ステアリン酸ナトリウム	0.5	重量部
ステアリン酸カリウム	0.3	重量部

得られたアクリルゴム組成物(G)、(H)、(I)、(J)、(M)および(N)を各々6インチロールで混練した後、電熱プレスで170℃にて20分一次加硫した。次いで150℃オープン中で15時間二次加硫してアクリルゴム加硫物(G-1)、(H-1)、(I-1)、(J-1)、(M-1)および(N

— 1 ) を得た。得られたアクリルゴム加硫物を用いて各種の物性評価を行った。その結果を表 6 に示した。

表 6

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 12	実施例 13
アクリルゴム加硫物	(G-1)	(H-1)	(I-1)	(J-1)	(M-1)	(N-1)
引張り強さ(kgf/cm)	177	181	171	164	115	158
伸び(%)	340	280	150	480	430	140
硬度(JIS-A)	65	67	69	66	62	70
引裂き強さ(kgf/cm)	30	29	27	33	36	25
圧縮永久歪(%)	29.4	20.8	21.3	30.7	40.4	22.0
体積変化率(%)	17.5	14.7	17.2	17.0	18.7	14.5

注) 体積変化率(%)は J I S # 3 オイルに 1 5 0 ° C にて 7 2 時間浸漬後のデータ

なお、本明細書において、重量平均分子量は、次の条件により測定された値を意味するものとする。

0.2%ポリマー濃度のテトラヒドロフラン溶液のサンプルを用意し、このサンプルをShodex DT MX-13Kのフィルターで濾過し、濾過したサンプルをゲル透過クロマトグラフ(GPC)測定用試料とする。

次に、昭和電工(株)社製のShodex GPC SYSTEM-11装置で、カラムはShodex KF-807を用いてサンプルの重量平均分子量を測定した。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によって、従来のアクリルゴムの欠点が改良され、高価な原料、あるいは価格上昇を招く複雑な工程などを用いることなく、従来のアクリルゴムが有する耐熱性、耐油性、耐候性、耐オゾン性などをさらに一層向上させ、ロール加工適性、耐ガソリン性、耐ガスホール性、抗張力と伸びのバランスにすぐれ、さらに機械的強度、耐圧縮永久歪性にすぐれたアクリルゴム組成物を低コストで提供

することができる。

## 請求の範囲

1. 重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体をゴム成分として含むアクリルゴム組成物。

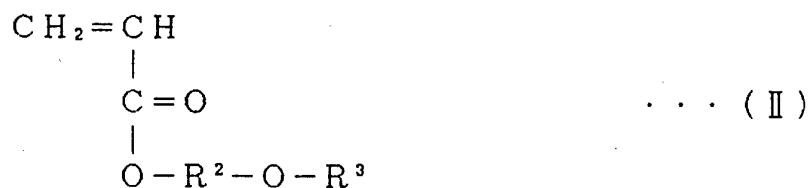
(但し、ここでいう重量平均分子量とはゲル透過クロマトグラフ(GPC)によって測定されたスチレン重合体換算値を指す。もし、重合体が溶媒に完全に溶解しない場合にはエポキシ基、カルボキシ基、アミノ基など不溶性の原因となる官能基含有単量体を該重合体の主構成成分である中性単量体に置換して得られるアクリル酸エステル系重合体について測定された値をもって重量平均分子量という。)

2. アクリル酸エステル系重合体が、重量平均分子量が800万以上のアクリル酸エステル系重合体を粒子の主成分とする高分子乳濁液から得られるものである請求の範囲第1項に記載のアクリルゴム組成物。

3. アクリル酸エステル系重合体が、一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す) および一般式(II)



(式中、R<sup>2</sup>は炭素数1～12のアルキレン基、R<sup>3</sup>は炭素数1～12のアルキル基を示す)

で表されるアクリル酸エステル系単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体を主成分として乳化重合して得られたものであり、該乳化重合は、その



反応系水相の溶存酸素濃度が0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液の酸素濃度よりも低く保持され、全アクリル酸エステル系単量体100重量部に対して、酸化剤-還元剤-活性化剤の組み合わせにおいて酸化剤を0.001~0.2重量部含む重合開始剤および少量の乳化剤の存在下において行われる、請求の範囲第1項または第2項に記載のアクリルゴム組成物。

4. アクリル酸エステル系重合体が、0.5~5重量%の架橋用単量体を含む共重合体である、請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のアクリルゴム組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl <sup>6</sup> C08F20/18, C08F20/28, C08L33/08, C08L33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl <sup>5</sup> C08F20/18, C08F20/28, C08L33/08, C08F33/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 3-160008 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), July 10, 1991 (10. 07. 91), Claim, lower right column, page 6, (Family: none)	1-4
A	JP, A, 62-64809 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), March 23, 1987 (23. 03. 87), Claim, (Family: none)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
October 24, 1994 (24. 10. 94)		November 15, 1994 (15. 11. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 08F20/18, C 08F20/28, C 08L33/08, C 08L33/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 08F20/18, C 08F20/28, C 08L33/08, C 08F33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 3-160008 (日本合成ゴム株式会社), 10. 7月. 1991 (10. 07. 91), 特許請求の範囲, 公報 6 頁右下欄 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, A, 62-64809 (日本合成ゴム株式会社), 23. 3月. 1987 (23. 03. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 10. 94	15.11.94	
名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)	谷口 浩行	4 J 7 2 4 2
郵便番号100		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	☎	
	電話番号 03-3581-1101 内線	3459