

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880022503.1

[51] Int. Cl.

C08L 33/08 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/3442 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 101688043A

[22] 申请日 2008.1.29

[21] 申请号 200880022503.1

[30] 优先权

[32] 2007. 6. 28 [33] JP [31] 170799/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/051315 2008.1.29

[87] 国际公布 WO2009/001571 日 2008.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.28

[71] 申请人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 山岸宇一郎 宫内俊明 阿部靖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 刘多益 胡 烨

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物

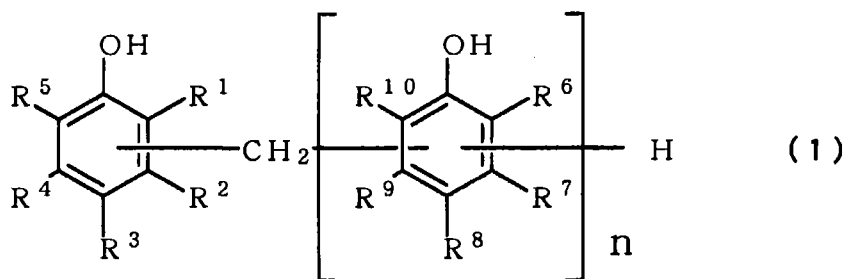
[57] 摘要

本发明提供具有优良的操作性且硫化特性、焦烧性、橡胶的机械物性、压缩永久变形、耐热性的平衡良好的丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物。丙烯酸类橡胶组合物的特征在于，包含含羧基的丙烯酸类橡胶、二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐、多元胺化合物。尤其，二氮杂双环烯烃化合物较好是 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10 - 八氢嘧啶并(1, 2 - a) 氮杂草或 2, 3, 4, 6, 7, 8 - 六氢吡咯并(1, 2 - a) 嘧啶，多元胺化合物较好是芳香族多元胺或脂肪族多元胺。

1. 丙烯酸类橡胶组合物, 其特征在于, 包含含羧基的丙烯酸类橡胶, 且相对于100质量份所述含羧基的丙烯酸类橡胶, 包含0.1~2.0质量份二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐和0.1~4.5质量份多元胺化合物。

2. 如权利要求1所述的丙烯酸类橡胶组合物, 其特征在于, 二氮杂双环烯烃化合物为选自2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10-八氢嘧啶并(1, 2-a)氮杂萘和2, 3, 4, 6, 7, 8-六氢吡咯并(1, 2-a)嘧啶的至少一种化合物。

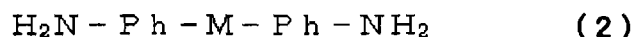
3. 如权利要求1或2所述的丙烯酸类橡胶组合物, 其特征在于, 酚醛清漆型酚醛树脂为以下述式(1)表示的树脂:



式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 分别独立地表示H、OH、 $(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 或Ph, $m=0 \sim 20$, Ph表示苯环。

4. 如权利要求1~3中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物, 其特征在于, 多元胺化合物为选自芳香族多元胺和脂肪族多元胺的至少一种化合物。

5. 如权利要求1~3中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物, 其特征在于, 多元胺化合物为以下述式(2)表示的芳香族多元胺:



式中, M为O、S、 SO_2 、CONH或O-R-O, O-R-O的R为Ph、Ph-Ph、Ph- SO_2 -Ph、 $(\text{CH}_2)_m$ 、Ph- CH_2 -C(CX₃)₂- CH_2 -Ph或 $(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)$, $m=3 \sim 5$, X为H或F, Ph表示苯环。

6. 如权利要求1~3中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物, 其特征在于, 多元胺化合物为选自4, 4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4, 4'-二氨基二苯基硫醚、1, 3-双(4-氨基苯氧基)-2, 2-二甲基丙烷、1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯、1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯、1, 4-双(4-氨基苯氧基)戊烷、2, 2-双[4-(4-氨基

基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、4,4'-二氨基二苯基砒、双(4-3-氨基苯氧基)苯基砒、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺及四亚乙基五胺的至少一种化合物。

7. 硫化物,其特征不在于,将权利要求1~6中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物硫化而得。

8. 橡胶软管,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

9. 密封部件,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

10. 防震橡胶部件,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

11. 橡胶管,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

12. 工业用带部件,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

13. 电线被覆用橡胶,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

14. 汽车用防尘罩,其特征不在于,采用权利要求7所述的硫化物。

丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物

技术领域

本发明涉及掺合和混炼的操作容易进行、各物性的平衡良好的丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物。

背景技术

丙烯酸类橡胶组合物由于耐热性和耐油性良好，因而被广泛用作汽车的发动机室内的软管部件和密封部件。然而，由于如今的尾气对策和发动机的高功率化等，软管部件和密封部件的使用条件变得越来越苛刻，需要更具有耐热性的材料。

这些软管部件和密封部件还被要求具有常态物性和压缩永久变形特性等物性。另外，近年来，为了使生产性提高，要求改善焦烧性(日语:スコーチ性)来实现硫化速度和加工性的提高。

作为满足这样的要求的丙烯酸类橡胶组合物，已知以羧基为交联位点的组合物(例如参照专利文献1)。

以羧基为交联位点的丙烯酸类橡胶组合物的硫化，根据所要求的硫化物特性，一般认为理想的是二胺硫化。尤其，作为硫化促进剂，已知2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂萘及其盐类是有效的(例如参照专利文献2)。

这些硫化促进剂虽然使丙烯酸类橡胶组合物的各物性提高，但其改善效果依然不足。特别是2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂萘是强碱性液体化合物，存在使用困难、在开放式炼胶机中的混炼难以进行等操作性上的问题。此外，2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂萘盐类通常呈液体，即使是固体也具有潮解性，因此与上述化合物同样在操作性上存在问题。另外，所得的丙烯酸类橡胶组合物的常态物性、压缩永久变形特性、耐热性等的平衡性也不够好。

专利文献1:日本专利特开平11-100478号公报

专利文献2:日本专利特开平11-080488号公报

发明的揭示

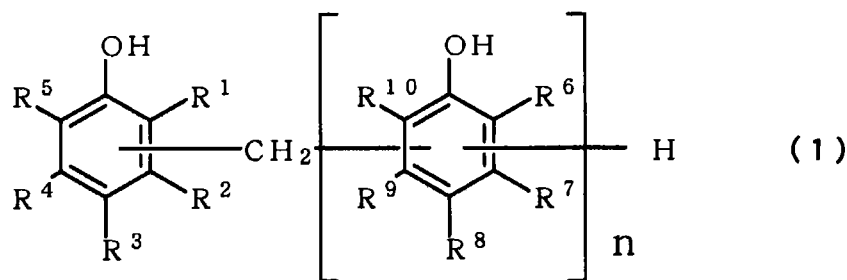
本发明的目的在于提供掺合和混炼的操作容易进行且硫化特性、焦烧性、橡胶的机械物性、压缩永久变形、耐热性等的平衡性良好的丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物。

即,本发明具有以下要点。

(1)丙烯酸类橡胶组合物,其特征在于,包含含羧基的丙烯酸类橡胶,且相对于100质量份该含羧基的丙烯酸类橡胶,包含0.1~2.0质量份二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐和0.1~4.5质量份多元胺化合物。

(2)如上述(1)所述的丙烯酸类橡胶组合物,其中,二氮杂双环烯烃化合物为选自2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂草和2,3,4,6,7,8-六氢吡咯并(1,2-a)嘧啶的至少一种化合物。

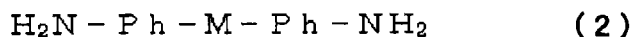
(3)如上述(1)或(2)所述的丙烯酸类橡胶组合物,其中,酚醛清漆型酚醛树脂为以下述式(1)表示的树脂;



式中, $R^1 \sim R^{10}$ 分别独立地表示H、OH、 $(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 或Ph, $m=0 \sim 20$,Ph表示苯环。

(4)如上述(1)~(3)中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物,其中,多元胺化合物为选自芳香族多元胺和脂肪族多元胺的至少一种化合物。

(5)如上述(1)~(3)中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物,其中,多元胺化合物为以下述式(2)表示的芳香族多元胺;



式中,M为O、S、 SO_2 、CONH或O-R-O,O-R-O的R为Ph、Ph-Ph、Ph- SO_2 -Ph、

$(\text{CH}_2)_m$ 、 $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CX}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 或 $(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)$ ， $m=3\sim 5$ ， X 为H或F，Ph表示苯环。

(6)如上述(1)～(3)中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物，其中，多元胺化合物为选自4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基二苯基硫醚、1,3-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)戊烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砹、4,4'-二氨基二苯基砹、双(4-3-氨基苯氧基)苯基砹、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砹、六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺及四亚乙基五胺的至少一种化合物。

(7)将上述(1)～(6)中的任一项所述的丙烯酸类橡胶组合物硫化而得的硫化物。

(8)采用上述(7)所述的硫化物的橡胶软管。

(9)采用上述(7)所述的硫化物的密封部件。

(10)采用上述(7)所述的硫化物的防震橡胶部件。

(11)采用上述(7)所述的硫化物的橡胶管(日语:チューブ)。

(12)采用上述(7)所述的硫化物的工业用带部件。

(13)采用上述(7)所述的硫化物的电线被覆用橡胶。

(14)采用上述(7)所述的硫化物的汽车用防尘罩。

本发明的丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物的掺合和混炼的操作容易进行，硫化特性、焦烧性、橡胶的机械物性、压缩永久变形、耐热性的平衡良好。

实施发明的最佳方式

丙烯酸类橡胶组合物通过将含羧基的丙烯酸类橡胶、二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐、多元胺化合物混炼而得。

含羧基的丙烯酸类橡胶通过以乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或本体

聚合等公知的方法将丙烯酸烷基酯等不饱和单体与含羧基的不饱和脂肪酸共聚而得。

作为丙烯酸烷基酯，可以例举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯。

另外，作为丙烯酸烷基酯，还可以使用丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸正十八烷基酯、丙烯酸氰基甲酯、丙烯酸-1-氰基乙酯、丙烯酸-2-氰基乙酯、丙烯酸-1-氰基丙酯、丙烯酸-2-氰基丙酯、丙烯酸-3-氰基丙酯、丙烯酸-4-氰基丁酯、丙烯酸-6-氰基己酯、丙烯酸-2-乙基-6-氰基己酯、丙烯酸-8-氰基辛酯等。

此外，作为丙烯酸烷基酯，也可以使用丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸-2-正丙氧基乙酯、丙烯酸-2-正丁氧基乙酯、丙烯酸-3-甲氧基丙酯、丙烯酸-3-乙氧基丙酯、丙烯酸-2-正丙氧基丙酯、丙烯酸-2-正丁氧基丙酯等丙烯酸烷氧基烷基酯等。

另外，作为丙烯酸烷基酯，还可以使用1,1-二氢全氟乙基(甲基)丙烯酸酯、1,1-二氢全氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1,1,5-三氢全氟己基(甲基)丙烯酸酯、1,1,2,2-四氢全氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1,1,7-三氢全氟庚基(甲基)丙烯酸酯、1,1-二氢全氟辛基(甲基)丙烯酸酯、1,1-二氢全氟癸基(甲基)丙烯酸酯等含氟丙烯酸酯，1-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯等含羟基的丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二丁基氨基乙酯等含叔氨基的丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸辛酯等甲基丙烯酸酯。

丙烯酸烷基酯不仅可以单独使用这些单体，还可以并用2种以上的单体。

作为含羧基的不饱和脂肪酸，没有特别限定。例如，可以例举丙烯酸或甲基丙烯酸等不饱和羧酸，马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等脂肪酸不饱和二羧酸，马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单正丙酯、马来酸单异丙酯、马来酸单正丁酯、马来酸单异丁酯、富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单正丙酯、富马酸单异丙酯、富马酸单正丁酯、衣康酸单甲

酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单正丙酯、柠康酸单正丙酯、柠康酸单正丁酯、柠康酸单异丁酯等脂肪族不饱和二羧酸单酯等。这些化合物不仅可以单独使用，还可以并用2种以上的单体。

如果使含羧基的不饱和脂肪酸以在所得的含羧基的丙烯酸类橡胶中达到0.1~20质量%、较好是0.1~10质量%的比例的条件共聚，则含羧基的丙烯酸类橡胶的硫化特性提高，因此优选。

在不妨碍本发明的效果的范围内，含羧基的丙烯酸类橡胶中可以根据其用途共聚除丙烯酸烷基酯以外的具有交联位点的单体或者其他可共聚的单体。

作为除丙烯酸烷基酯以外的具有交联位点的单体，可以例举丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、2-戊烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等含羧基的化合物，丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基烯丙基缩水甘油醚等含环氧基的化合物，2-氯乙基乙烯基醚、丙烯酸-2-氯乙酯、氯甲基苯乙烯、氯乙酸乙烯基酯、氯乙酸烯丙基酯等含活性氯的化合物。这些化合物不仅可以单独使用，还可以并用2种以上的单体。

关于这些具有交联位点的单体的掺入量，优选以在所得的含羧基的丙烯酸类橡胶中达到0.1~20质量%、较好是0.1~10质量%的比例的条件共聚。

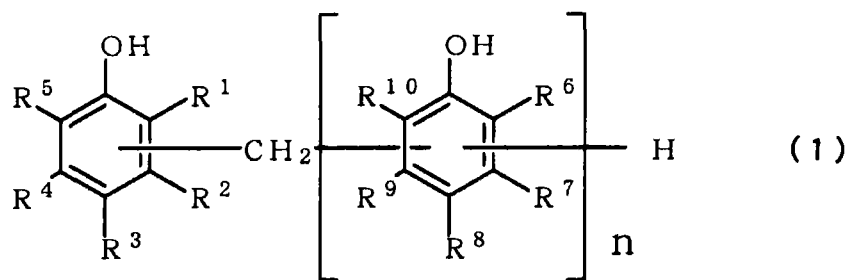
作为上述的可共聚的单体，可以例举如甲基乙烯基酮等烷基乙烯基酮，乙烯基乙基醚、烯丙基甲基醚等乙烯基和烯丙基的醚，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘等乙烯基芳香族化合物，丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈，丙烯酰胺、乙酸乙烯基酯、乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、丙酸乙烯基酯、富马酸烷基酯等乙烯性不饱和化合物。

关于这些其他的可共聚的单体的掺入量，优选以在所得的含羧基的丙烯酸类橡胶中达到0.1~20质量%、较好是0.1~10质量%的比例的条件共聚。

二氮杂双环烯烃化合物是具有二氮杂双环烯烃结构的化合物。例如，可以例举2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-a]氮杂萘(也称为1,8-二氮

杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯)、2,3,4,6,7,8-六氢吡咯并(1,2-a)嘧啶、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯或者这些化合物的母体骨架的碳原子和/或氮原子上具有取代基的化合物。

酚醛清漆型酚醛树脂是以下述式(1)表示的树脂。例如,可以例举苯酚型酚醛清漆树脂、烷基酚型酚醛清漆树脂、甲酚型酚醛树脂、双酚A酚醛清漆树脂等。其中,从成本方面来看,较好是苯酚型酚醛清漆树脂。



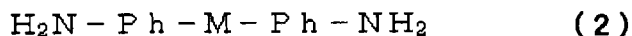
式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 分别独立地表示H、OH、 $(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 或Ph, $m=0 \sim 20$ 。Ph表示苯环。

二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐通过将上述的二氮杂双环烯烃化合物与酚醛清漆型酚醛树脂混合而得。通过上述的混合,质子从酚醛清漆型酚醛树脂的酚基迁移至二氮杂双环烯烃化合物的氮原子,形成呈离子状态的二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐。二氮杂双环烯烃化合物和酚醛清漆型酚醛树脂较好是以质量换算为10:90~90:10、更好是20:80~70:30的比例混合。

通过在相对于100质量份含羧基的丙烯酸类橡胶为0.1~2.0质量份、较好是0.2~1.4质量份的范围内掺入二氮杂双环烯烃化合物的酚醛清漆型酚醛树脂盐,能够以良好的操作性充分地进行含羧基的丙烯酸类橡胶的硫化反应。因此,可以使所得的丙烯酸类橡胶组合物的机械特性和高温下的压缩永久变形特性提高。

多元胺化合物是选自芳香族多元胺和脂肪族多元胺的至少一种化合物。

芳香族多元胺化合物是以下述式(2)表示的化合物。



式中, M为O、S、 SO_2 、CONH或O-R-O中的一种, O-R-O的R为Ph、Ph-Ph、

$\text{Ph-SO}_2\text{-Ph}$ 、 $(\text{CH}_2)_m$ 、 $\text{Ph-CH}_2\text{-C}(\text{CX}_3)_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$ 或 $(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)$ ， $m=3\sim 5$ ， X 为H或F，Ph表示苯环。

作为以上述式(2)表示的芳香族多元胺化合物，可以例举例如4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基二苯基硫醚、1,3-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)戊烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、4,4'-二氨基二苯基砜、双(4-3-氨基苯氧基)苯基砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜等。

作为脂肪族多元胺化合物，没有特别限定，可以例举六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等。多元胺化合物不仅可以单独使用，还可以2种以上并用。

多元胺化合物的掺入量在相对于100质量份含羧基的丙烯酸类橡胶为0.1~4.5质量份的范围内，较好是在0.6~1.5质量份的范围内。如果是该掺入量，可以使含羧基的丙烯酸类橡胶按照需要充分地进行硫化反应，能够使所得的丙烯酸类橡胶组合物的机械特性和高温下的压缩永久变形特性提高。

供实际使用时根据其用途，丙烯酸类橡胶组合物中可以添加填充剂或增强剂、增塑剂、防老化剂、稳定剂、润滑剂等来进行成形、硫化。

填充剂和增强剂可以使用通常用于橡胶的填充剂和增强剂，没有特别限定。例如，可以例举炭黑、乙炔炭黑、二氧化硅等硅酸酐、表面处理碳酸钙等。这些填充剂和增强剂不仅可以单独使用，还可以2种以上并用。

填充剂和增强剂的总添加量相对于100质量份丙烯酸类橡胶组合物较好是10~100质量份，更好是30~80质量份。

增塑剂可以使用通常用于橡胶的各种增塑剂，没有特别限定。例如，可以例举酯类增塑剂、聚氧乙烯醚等醚类增塑剂等。这些增塑剂不仅可以单独使用，还可以2种以上并用。增塑剂的添加量相对于100质量份丙烯酸

类橡胶组合物较好是在约50质量份以下的范围内，更好是30质量份以下。

作为防老化剂，可以使用通常用于橡胶的防老化剂，没有特别限定。例如，可以例举胺类、咪唑类、氨基甲酸金属盐、酚类、磷类、硫类、蜡等防老化剂。防老化剂的添加量相对于100质量份丙烯酸类橡胶组合物较好是0.1~15质量份，更好是0.5~5质量份。

丙烯酸类橡胶组合物中的橡胶成分以含羧基的丙烯酸类橡胶为主要成分，但除了含羧基的丙烯酸类橡胶之外，还可以根据需要掺入天然橡胶或者例如IIR、BR、NBR、HNBR、CR、EPDM、FKM、Q、CSM、CO、ECO、CM等合成橡胶。还有，这些合成橡胶的缩写基于ISO 1329。

本发明的丙烯酸类橡胶组合物通过将上述的各构成成分掺合、混合而制成，其方法可以采用已知的方法。例如，通过使用班伯里混炼机、炼胶机等混合机，以优选的10~80℃、3~30分钟的条件混合来进行制造。此外，由本发明的丙烯酸类橡胶组合物获得其硫化物时，也使用已知的方法。即，对本发明的丙烯酸类橡胶组合物进行混炼、成形和硫化，作为用于该方法的装置，可以使用通常在橡胶领域中所用的机械设备和条件。

丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物特别是可以用作橡胶软管或衬垫、填料等密封部件及防震部件。作为橡胶软管，具体用于变速器油冷却器软管、发动机油冷却器软管、涡轮用中央冷却器软管、涡轮用空气导管软管、动力转向系统用软管、热空气软管、散热器软管、柴油机涡轮用软管以及其他的产业机械、建筑机械等的包括高压类的油类或燃料类软管及排放类软管等。

作为密封部件，具体用于发动机气缸盖罩衬垫、机油盘衬垫、油封、唇形密封填料、O形密封圈、变速器密封衬垫、曲轴或凸轮轴的密封衬垫、气门杆、动力转向密封正时皮带室盖密封、CVJ或R&P的防尘罩材料等。

作为防震橡胶部件，用于减震器皮带轮、中央支架缓冲橡胶、悬架衬套、发动机支架等。

特别是本发明的丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物不仅机械性质良好，而且耐寒性、耐油性及耐热性优良，因此非常适合用作最近使用环境变得越来越苛刻的汽车用橡胶软管、衬垫等油封制品。

作为橡胶软管的构成，有由本发明的丙烯酸类橡胶组合物得到的单一软管。此外，根据用途，也可以用于将例如氟橡胶、氟改性丙烯酸类橡胶、表氯醇橡胶、CSM、CR、NBR、HNBR或乙烯-丙烯橡胶等作为内层、中间层或外层与由本发明的丙烯酸类橡胶组合物形成的层组合而成的复合软管。

此外，还可以根据橡胶软管所要求的特性，像一般经常采用的那样将加强丝或钢丝设置于软管的中间或软管的最外层。

实施例

以下，通过实施例对本发明进行更详细的说明，但本发明不应解释为受到这些实施例的特别限定。

<含羧基的丙烯酸类橡胶的制造>

将100质量份丙烯酸类橡胶(电气化学工业株式会社(電気化学工業社)制DENKA ER-A403)、1质量份硬脂酸、1质量份4,4-双(α , α -二甲基苄基)二苄基胺、50质量份炭黑(FEF, 旭碳株式会社(旭カーボン社)制旭#609)、0.3质量份硬脂胺、1质量份液体石蜡用8英寸辊混炼，得到含羧基的丙烯酸类橡胶。

<实施例1>

相对于100质量份含羧基的丙烯酸类橡胶，添加1.0质量份2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷和0.7质量份2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-a]氮杂草的酚醛清漆型酚醛树脂盐，得到丙烯酸类橡胶组合物。

对于所得的丙烯酸类橡胶组合物，按照JIS K6300，使用L形转子，进行试验温度125℃下的焦烧时间(t_5)的评价。

<硫化>

将所得的丙烯酸类橡胶组合物用电热压力机进行170℃、20分钟的热处理，制成一次硫化物。将所得的一次硫化物进一步在热老化试验仪(日语：ギヤーオーブン)内进行170℃、4小时的热处理，制成二次硫化物。

对于一次硫化物和二次硫化物，按照JIS K6251评价100%模量、抗拉强度、伸长率，并且按照JIS K6253使用杜罗回跳式硬度计进行硬度的评价。

另外，对于所得的二次硫化物，按照JIS K6262，进行150℃、70小时的条件下的压缩永久变形的评价。

实施例2~5及比较例1~8

基于表1、表2所示的掺入量(质量份)与实施例1同样地得到丙烯酸类橡胶组合物、一次硫化物及二次硫化物,与实施例1同样地进行了评价。

表1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
含羧基的丙烯酸类橡胶		100	100	100	100	100
2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷		1.0	1.0	1.0	0.6	1.5
2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10-八氢嘧啶并(1, 2-a)氮杂草的酚 醛清漆型酚醛树脂盐		0.7	0.2	1.4	0.4	0.4
加工安全性(焦烧时间)	MLt5 (125°C)	13.6	18.2	11.2	13.1	15.4
一次硫化物特性	100%模量	3.6	3.3	4.4	3.9	3.2
	抗拉强度	10.1	9.9	10.6	10.4	8.8
	伸长率	304	322	264	311	330
二次硫化物特性	硬度	58	58	58	58	57
	100%模量	5.9	5.9	6.2	4.9	6.7
	抗拉强度	11.3	11.3	11.6	10.9	11.8
压缩永久变形	伸长率	175	176	172	188	164
	硬度	67	68	68	68	68
硫化促进剂的性状	CS (150°Cx70h)	16	17	18	15	19
		粉末	粉末	粉末	粉末	粉末

表2

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
含羧基的丙烯酸类橡胶		100	100	100	100	100	100	100	100
2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷		1.2	1.0	1.0	0.05	3.0	1.0	1.0	1.0
2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂草		0.4	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂草的酚醛清漆型酚醛树脂盐		-	0.05	3.0	0.4	0.4	-	-	-
2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂草的2-乙基己酸盐		-	-	-	-	-	1.2	-	-
2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂草的对甲苯磺酸盐		-	-	-	-	-	-	1.4	-
2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂草的苯酚盐		-	-	-	-	-	-	-	1.0
加工安全性(焦烧时间)		分钟	13.3	13.3	33.4	33.4	8.3	9.4	
一次硫化物特性	MLt5 (125°C)	8.1	4.8	4.8	4.9	4.9	3.8	3.8	
	100%模量	3.7	13.2	13.2	13.1	13.1	10.6	11.0	
	抗拉强度	11.2	183	183	193	193	234	247	
	伸长率	225	58	58	58	58	57	57	
二次硫化物特性	肖氏A	58	5.9	5.9	4.9	4.9	5.5	5.6	
	100%模量	5.3	13.9	13.9	13.6	13.6	11.1	11.0	
	抗拉强度	12.6	81	81	86	86	144	132	
	伸长率	121	68	68	68	68	66	68	
压缩永久变形	肖氏A	66	44	44	89	89	25	26	
	%	23							
硫化促进剂的性状		CS (150°Cx70h)	粉末	粉末	粉末	粉末	潮解性固体	粘稠液体	

各实施例中所用的作为硫化促进剂的2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并(1,2-a)氮杂萘的酚醛清漆型酚醛树脂是不会潮解的粉末固体,因此测量时可以使用刮勺进行测量。此外,由于含羧基的丙烯酸类橡胶和混炼辊不会发生表面打滑,因此辊混炼容易。本实施例中,制造丙烯酸类橡胶组合物时的掺合和混炼的操作容易进行。

比较例7中,将各化合物用8英寸辊混炼时,2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-a]氮杂萘的对甲苯磺酸盐形成块状,未能使其分散于含羧基的丙烯酸类橡胶中,无法得到均匀的硫化物。

产业上利用的可能性

本发明的丙烯酸类橡胶组合物及其硫化物不仅机械性质良好,而且耐寒性、耐油性及耐热性优良,因此作为使用环境变得越来越苛刻的汽车用橡胶软管、衬垫等油封制品非常有用。

在这里引用2007年6月28日提出申请的日本专利申请2007-170799号的说明书、权利要求书和说明书摘要的全部内容,作为本发明说明书的揭示采用。