

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-120143

(P2005-120143A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C 08 F 220/10</b>	C 08 F 220/10	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 15/08</b>	B 3 2 B 15/08	4 J 0 0 2
<b>B 3 2 B 27/30</b>	B 3 2 B 27/30	4 J 1 0 0
<b>C 08 F 220/42</b>	C 08 F 220/42	
<b>C 08 F 236/06</b>	C 08 F 236/06	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-353730 (P2003-353730)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成15年10月14日 (2003.10.14)		J S R株式会社
			東京都中央区築地五丁目6番10号
		(72) 発明者	澤田 幸廣
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	小林 伸敏
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	後藤 秀且
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エポキシ基含有ゴム、該製造法、該組成物及び積層体

## (57) 【要約】

【課題】樹脂との加硫接着に優れ、機械的強度、圧縮永久歪、耐燃料油性の優れた新規ゴム及び該ゴムの積層体を提供すること。

【解決手段】(A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が1～60質量%、(B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位が20～98.4質量%、(C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が0.5～20質量%、(D) 特定構造の架橋性単量体に由来する構造単位が0.1～30質量%、(E) その他単量体に由来する構造単位が0～78.4質量%と、を含有する(但し、(A)+(B)+(C)+(D)+(E)=100質量%) エポキシ基含有ゴム。

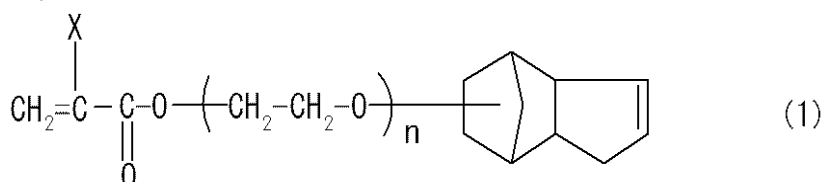
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 60 質量%と、  
 (B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 20 ~ 98.4 質量%と、  
 (C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0.5 ~ 20 質量%と、  
 (D) 非共役環状ポリエン及び下記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) その他単量体に由来する構造単位が 0 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する (但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) エポキシ基含有ゴム。 10

## 【化 1】



(式中、X は水素又はメチル基を表し、n は 0 ~ 10 の整数である。)

## 【請求項 2】

(A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 60 質量%と、  
 (B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 20 ~ 78.4 質量%と、  
 (C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0.5 ~ 20 質量%と、  
 (D) 非共役環状ポリエン及び上記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) ブタジエンに由来する構造単位が 20 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する (但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) 請求項 1 記載のエポキシ基含有ゴム。 20

## 【請求項 3】

(A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 60 質量%と、  
 (B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 20 ~ 98.4 質量%と、  
 (C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0.5 ~ 20 質量%と、  
 (D) 非共役環状ポリエン及び上記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) その他単量体に由来する構造単位が 0 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する (但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) 単量体混合物をラジカル重合開始剤の存在下で共重合させることを特徴とするエポキシ基含有ゴムの製造方法。 30

## 【請求項 4】

(イ) 下記エポキシ基含有ゴム 10 ~ 100 質量部、  
 (A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 60 質量%と、  
 (B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 20 ~ 98.4 質量%と、  
 (C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0.5 ~ 20 質量%と  
 (D) 非共役環状ポリエン及び上記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) その他単量体に由来する構造単位が 0 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する (但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) エポキシ基 40

含有ゴム、

(口)他のゴム90～0質量部(但し、(イ)+(口)=100質量部)、

(ハ)架橋剤0.1から30質量部、

を含有することを特徴とするエポキシ基含有ゴム組成物。

【請求項5】

(口)成分がアクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴムであることを特徴とする請求項4記載のエポキシ基含有ゴム組成物。

【請求項6】

(ハ)成分が芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4又は5記載のエポキシ基含有ゴム組成物。

【請求項7】

(ハ)成分が芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物から選ばれる少なくとも1種と有機過酸化物を併用することを特徴とする請求項4～6記載のエポキシ基含有ゴム組成物。

【請求項8】

請求項4～6のいずれかに記載のエポキシ基含有ゴム組成物からなる層の片面又は両面に熱可塑性樹脂及び金属から選ばれる少なくとも1種の基材層を積層し、架橋して得られる積層体。

【請求項9】

基材層がフッ素樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂、オレフィン樹脂及び塩化ビニル樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項8記載の積層体。

【請求項10】

基材層が金属の場合、(ハ)成分が脂肪族カルボン酸の金属塩又は脂肪族カルボン酸の金属塩と有機過酸化物を併用することを特徴とする請求項8記載の積層体。

【請求項11】

エポキシ基含有ゴム組成物層の厚さが10μm～5cmであり、基材層の厚さが10μm～5cmであることを特徴とする請求項8～10記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ基含有ゴム及びその製造方法、並びに該ゴムと熱可塑性樹脂又は金属からなる基材層の積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題に関連して大気中へのガソリン放出を低減させる必要から、自動車用燃料配管ホースについてもガソリン透過規制がますます厳しくなり、旧来のNBRとPVCブレンド物の単層ホース等では対応できなくなって来ている。

そこで、ゴム材料よりもガソリン非透過性が高い樹脂材料に着目すると共に、燃料ホースの柔軟性をも考慮して、燃料ホースの最内層に薄膜状の樹脂層を設けてガソリン非透過性を向上させることが検討されており、具体的には、燃料ホースの最内層にポリアミド樹脂層や、フッ素樹脂層や、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂層を設けることが提案されている。

例えば、エピクロルヒドリン未加硫ゴムからなるゴム管状体と、押出し成形されたフッ素樹脂層とを積層して加硫接着する発明(例えば、特許文献1参照)、加硫したゴム管状体の内周面にフッ素樹脂粉末を静電塗装した後、加熱及び冷却することにより、ゴム管状体の内周にフッ素樹脂層を形成した2層構造の燃料ホースの発明(例えば、特許文献2参照)、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムとエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂(EVOH)との積層体の発明(例えば、特許文献3参照)、更にはエポキシ化天然ゴムとフッ

10

20

30

40

50

素樹脂との積層体の発明（例えば、特許文献 4 参照）等が知られている。

これらの燃料ホースは、通常のカソリンに対し、ゴム単層ホースよりも優れた非透過性を期待することができる。

しかし、これらの層構造のゴムホースは、加工法が複雑であるためコスト高になる上、カソリン非透過性に優れた合成樹脂は一般にゴムとの接着性が悪いので、各層間が剥離しやすいという問題があった。又、合成樹脂層が厚くなるほど、柔軟性が損なわれるという問題もあった。

【0003】

【特許文献 1】特開平 8 - 1 1 8 5 4 9 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 2 5 5 0 0 4 号公報

10

【特許文献 3】特開平 2 0 0 1 - 7 4 1 7 5 号公報

【特許文献 4】特許第 2 9 8 7 3 9 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記従来の技術を背景になされたもので、接着剤の使用、加工方法、接着性を改善するための表面層の処理を施す等の特殊な手法を用いず、しかも樹脂や金属との加硫接着に優れ、機械的強度、圧縮永久歪、耐燃料油性の優れた新規ゴム及び該ゴムと樹脂又は金属からなる基材層の積層体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0005】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、下記のように特定の単量体を重合することにより、上記課題が改良できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記のエポキシ基含有ゴム、該製造法、該組成物及び積層体が提供される。

[ 1 ] ( A ) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 6 0 質量%と、

( B ) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 2 0 ~ 9 8 . 4 質量%と、

( C ) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0 . 5 ~ 2 0 質量%と

( D ) 非共役環状ポリエン及び下記一般式 ( 1 ) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0 . 1 ~ 3 0 質量%と、

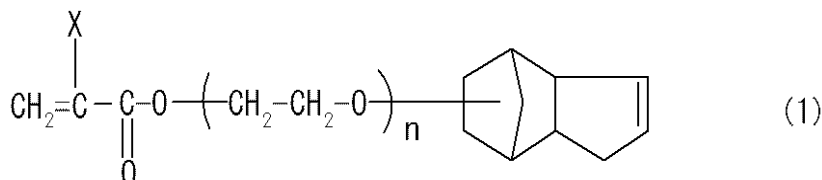
30

( E ) その他単量体に由来する構造単位が 0 ~ 7 8 . 4 質量%と、

を含有する（但し、( A ) + ( B ) + ( C ) + ( D ) + ( E ) = 1 0 0 質量%）エポキシ基含有ゴム。

【0006】

【化 1】



40

（式中、X は水素又はメチル基を表し、n は 0 ~ 1 0 の整数である。）

【0007】

[ 2 ] ( A ) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 6 0 質量%と、

( B ) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 2 0 ~ 7 8 . 4 質量%と、

( C ) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0 . 5 ~ 2 0 質量%と、

( D ) 非共役環状ポリエン及び上記一般式 ( 1 ) で表される化合物から選ばれる少なくとも

50

も 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) ブタジエンに由来する構造単位が 20 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する(但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) 上記 [1] 記載のエポキシ基含有ゴム。

[3] (A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 60 質量%と、  
 (B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 20 ~ 98.4 質量%と、  
 (C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0.5 ~ 20 質量%と、  
 (D) 非共役環状ポリエン及び上記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) その他単量体に由来する構造単位が 0 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する(但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) 単量体混合物をラジカル重合開始剤の存在下で共重合させることを特徴とするエポキシ基含有ゴムの製造方法。

[4] (イ) 下記エポキシ基含有ゴム 10 ~ 100 質量部、  
 (A) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位が 1 ~ 60 質量%と、  
 (B) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 20 ~ 98.4 質量%と、  
 (C) 不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位が 0.5 ~ 20 質量%と、  
 (D) 非共役環状ポリエン及び上記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位が 0.1 ~ 30 質量%と、  
 (E) その他単量体に由来する構造単位が 0 ~ 78.4 質量%と、  
 を含有する(但し、(A) + (B) + (C) + (D) + (E) = 100 質量%) エポキシ基含有ゴム、

(ロ) 他のゴム 90 ~ 0 質量部(但し、(イ) + (ロ) = 100 質量部)、  
 (ハ) 架橋剤 0.1 から 30 質量部、  
 を含有することを特徴とするエポキシ基含有ゴム組成物。

[5] (ロ) 成分がアクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴムであることを特徴とする上記 [4] 記載のエポキシ基含有ゴム組成物。

[6] (ハ) 成分が芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 [4] 又は [5] 記載のエポキシ基含有ゴム組成物。

[7] (ハ) 成分が芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物から選ばれる少なくとも 1 種と有機過酸化物を併用することを特徴とする上記 [4] ~ [6] のいずれか記載のエポキシ基含有ゴム組成物。

[8] 上記 [4] ~ [6] のいずれか記載のエポキシ基含有ゴム組成物からなる層の片面又は両面に熱可塑性樹脂及び金属から選ばれる少なくとも 1 種の基材層を積層し、架橋して得られる積層体。

[9] 基材層がフッ素樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂、オレフィン系樹脂及び塩化ビニル樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂であることを特徴とする上記 [8] 記載の積層体。

[10] 基材層が金属の場合、(ハ) 成分が脂肪族カルボン酸の金属塩又は脂肪族カルボン酸の金属塩と有機過酸化物を併用することを特徴とする上記 [8] 記載の積層体。

[11] エポキシ基含有ゴム組成物層の厚さが 10  $\mu$ m ~ 5 cm であり、基材層の厚さが 10  $\mu$ m ~ 5 cm であることを特徴とする上記 [8] ~ [10] のいずれか記載の積層体。

【発明の効果】

【0008】

本発明のエポキシ基含有ゴムは、機械的強度、圧縮永久歪、耐燃料油性に優れ、かつ熱可

塑性樹脂との加硫接着性が優れるため、特に燃料に対する気体非透過性（バリアー性）に優れた熱可塑性樹脂と積層することによりアキュムレーター等のダイヤフラム、エアコンの冷媒用ホースや自動車の燃料ホース等に好適に使用される。更に硫黄を用いずにゴムが架橋できることから硫黄化合物により汚染されることに問題のある製品にも好適である。又、架橋剤として脂肪族カルボン酸の金属塩を含有する組成物は金属との加硫接着に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明のエポキシ基含有ゴムを具体的に説明する。

（イ）エポキシ基含有ゴム

本発明のエポキシ基含有ゴム（以下「本発明のゴム」ともいう）は、（Ａ）不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位（以下、「Ａ成分」ともいう）が１～６０質量％と、

（Ｂ）アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアリルエステルから選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構造単位（以下、「Ｂ成分」ともいう）が２０～９８．４質量％と、

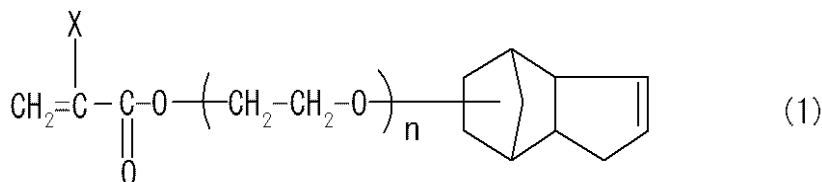
（Ｃ）不飽和エポキシ単量体に由来する構造単位（以下、「Ｃ成分」ともいう）が０．５～２０質量％と、

（Ｄ）非共役環状ポリエン及び下記一般式（１）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構造単位（以下、「Ｄ成分」ともいう）が０．１～３０質量％と、

（Ｅ）その他単量体に由来する構造単位（以下、「Ｅ成分」ともいう）が０～７８．４質量％と、を含有する（但し、（Ａ）＋（Ｂ）＋（Ｃ）＋（Ｄ）＋（Ｅ）＝１００質量％）エポキシ基含有ゴムであることを特徴とする。

【0010】

【化２】



（式中、Xは水素又はメチル基を表し、nは０～１０の整数である。）

【0011】

以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

本発明のゴムの共重合後のＡ成分となる不飽和ニトリル単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -フルオロアクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独あるいは二種以上を組み合わせることができる。この中で、特にアクリロニトリルが耐燃料油性の点で好ましい。Ａ成分の使用割合〔Ａ成分の共重合割合〕は、１～６０質量％、好ましくは７～５０質量％、特に好ましくは１５～４０質量％である。１質量％未満である場合には、得られるゴムの耐燃料油性と樹脂又は金属との加硫接着が不十分であり、一方６０質量％を超えると、得られるゴムの硬さが高くなり好ましくない。

【0012】

本発明のゴムの共重合後のＢ成分となるアクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸２-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは２種以上組み合わせることができる。この中で、特にアクリル酸エチル、アクリル酸ｎ-ブチルが、耐燃料油性、柔軟性の点で好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

また、共重合後の B 成分となるアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、例えばアクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸ブトキシエチルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特にアクリル酸メトキシエチルが耐寒性の点で好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明のゴムにおける B 成分の構成割合〔B 成分の共重合割合〕は、20 ~ 98.4 質量%、好ましくは 30 ~ 83 質量%である。この割合が 20 質量%未満である場合には、得られるゴムの硬さが高くなり好ましくない。一方、この割合が 98.4 質量%を超える場合には、耐燃料油性が乏しくなる。

10

## 【 0 0 1 5 】

本発明のゴムの共重合後の C 成分となる不飽和エポキシ単量体としては、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エポキシ基含有ビニル化合物などがあり、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして具体的には、(メタ)アクリル酸グリシジル、-エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、-n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、-n-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 3, 4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸 3, 4-エポキシヘブチル、-エチル(メタ)アクリル酸 6, 7-エポキシヘブチルなどが挙げられる。

20

## 【 0 0 1 6 】

エポキシ基含有ビニル化合物として具体的には、アリルグリシジリエーテル、アリル-3, 4-エポキシヘブチリエーテル、3, 4-エポキシヘブチルアリルエーテル、6, 7-エポキシヘブチルアリルエーテル、ビニルグリシジリエーテル、ビニル-3, 4-エポキシヘブチリエーテル、3, 4-エポキシヘブチルビニリエーテル、6, 7-エポキシヘブチルビニリエーテル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等も用いることができる。これらは一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうちでは、特に、(メタ)アクリル酸グリシジルおよびグリシジリアルリルエーテルが好ましい。

30

## 【 0 0 1 7 】

本発明のゴムにおける C 成分の構成割合〔C 成分の共重合割合〕は、0.5 ~ 20 質量%、好ましくは 1 ~ 10 質量%である。この割合が 0.5 質量%未満である場合には、樹脂等との加硫接着が劣る。一方、この割合が 20 質量%を超える場合には、過度に架橋されるためにゴムの伸びがなく脆くなる。

## 【 0 0 1 8 】

架橋点を導入するための共重合後の D 成分となる単量体は非共役環状ポリエン又は上記一般式(1)で表される不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル基含有エステルである。尚、n は好ましくは 1 又は 2 である。

## 【 0 0 1 9 】

非共役環状ポリエンとしては、例えば、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボルナジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2, 3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボ

40

50

ルネン、5 - ( 3 - メチル - 5 - ヘキセニル ) - 2 - ノルボルネン、5 - ( 3 , 4 - ジメチル - 4 - ペンテニル ) - 2 - ノルボルネン、5 - ( 3 - エチル - 4 - ペンテニル )、5 - ( 7 - オクテニル ) - 2 - ノルボルネン、5 - ( 2 - メチル - 6 - ヘプテニル ) - 2 - ノルボルネン、5 - ( 1 , 2 - ジメチル - 5 - ヘキセニル ) - 2 - ノルボルネン、5 - ( 5 - エチル - 5 - ヘキセニル ) - 2 - ノルボルネン、5 - ( 1 , 2 , 3 - トリメチル - 4 - ペンテニル ) - 2 - ノルボルネンなど挙げられる。

#### 【 0 0 2 0 】

上記一般式 ( 1 ) で表される不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル基含有エステルは、ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチレン等とアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸とのエステル反応により合成されたもので、例えば、アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシオキシジエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシジエチルなどが挙げられる。この中で、特にアクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチルが加工性、強度特性の点において好ましい。

尚、共重合後の D 成分となる単量体は 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【 0 0 2 1 】

これら ( D ) 成分の構成割合〔 D 成分の共重合割合〕は、0 . 1 ~ 3 0 質量%が適当であり、好ましくは 1 ~ 1 0 質量%である。この割合が 0 . 1 質量%未満になると圧縮永久歪が悪化し、3 0 質量%をこえると、得られる共重合ゴムの架橋物の伸びが低下する。

#### 【 0 0 2 2 】

また、本発明のゴムは、必要に応じてその他の単量体 ( E ) 成分を共重合してもよい。その他の単量体として、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ビニルトルエン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレン、アクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびシクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレートなどの如き芳香族および脂環族アルコールのアクリル酸エステル並びにメタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの如き不飽和カルボン酸と低級飽和アルコールとのエステルなどが挙げられる。この中でブタジエンが好ましい。

( E ) 成分の構成割合〔 E 成分の共重合割合〕は 8 0 質量%以下、好ましくは 6 0 質量%以下である。ブタジエンを共重合成分とする場合の共重合割合は 2 0 ~ 8 0 質量%、好ましくは 2 0 ~ 6 0 質量%である。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明のゴムは、共重合ゴムの単量体となる上記 ( A ) ~ ( E ) を含む混合物を無機あるいは有機の過氧化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤等のラジカル重合開始剤の存在下で共重合することにより合成される。ラジカル重合開始剤の使用量としては、単量体混合物 1 0 0 質量部あたり 0 . 0 0 1 ~ 2 質量部とされる。重合の方法としては塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が可能であるが、乳化重合がとくに好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

乳化重合に使用する乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、フッ素系の界面活性剤を使用することもできる。これらの乳化剤は 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数 1 0 以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩などが用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸のカリウム塩及びナトリウム塩等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド

10

20

30

40

50



、tert - ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ジ - tert - ブチルパーオキサイド及びジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリルにより代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムにより代表される無機過酸化物、及びこれら過酸化物と硫酸第一鉄との組み合わせにより代表されるレドックス系触媒等を用いることもできる。これらのラジカル重合開始剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

共重合ゴムの分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。この連鎖移動剤としては、tert - ドデシルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、タ - ピノーレン、 - メチルスチレンダイマー及び - テルピネン類等を使用することができる。

本発明のゴムの重合において、各々の単量体、乳化剤、ラジカル重合開始剤及び連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に連続的或いは間欠的に追加し、添加してもよい。この重合は酸素を除去した反応器を用いて0 ~ 100で行うことができ、0 ~ 80の重合温度で行うことが好ましい。反応途中で温度或いは攪拌等の操作条件などを適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

重合時間は0.01 ~ 30時間程度で、重合終了後、乳化液を塩化ナトリウム、塩化カルシウム等の無機塩の水溶液に投入して、共重合ゴムを凝固せしめ、水洗、乾燥することにより目的とするゴムが得られる。

#### 【0025】

上記のようにして得られる本発明のゴムは、そのムーニー粘度 $[ML_1 + 4(100)]$ は10 ~ 200、好ましくは20 ~ 100である。

#### 【0026】

本発明のゴムは、通常知られているゴムと同様の方法で架橋することが可能である。

尚、本発明のゴムを実用に供する場合、通常、架橋剤、架橋促進剤、充填剤、可塑剤等が配合される。この他に、カーボンブラック補強剤、金属酸化物、軟化剤、老化防止剤などを適量配合することができる。更にその際、ゴム成分として他のゴムをブレンドすることもできる。

#### 【0027】

##### (ロ) 他のゴム

本発明のエポキシ基含有ゴムとブレンドされる他のゴム成分(以下「ロ成分」ともいう)は特に限定されないが、本発明以外のゴム、即ちスチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエン・イソプレン共重合体ゴム、ブタジエン・スチレン・イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン・アクリル酸アルキルエステル共重合ゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム等が挙げられる。この中でアクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴムが特に好ましい。

(ロ)成分のブレンド割合は、(イ)と(ロ)成分の合計量100質量部に対して、0 ~ 90質量部、好ましくは20 ~ 70質量部が適当である。

#### 【0028】

##### (ハ) 架橋剤

本発明のエポキシ基含有ゴムに配合される架橋剤(以下、「ハ成分」ともいう)は特に限定されないが、(1)芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物から選ばれる少なくとも1種、(2)有機過酸化物、又は(3)硫黄を用いることが好ましい。硫黄による汚染に問題がある場合は、硫黄を使用せずに(1)芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物から選ばれる少なくとも1種、又は(2)有機過酸化物を用いることが好ましい。

この架橋剤は、ゴム成分である(イ)と(ロ)成分の合計量100質量部とした場合に、0.1 ~ 30質量部、特に1 ~ 10部質量配合することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

( 1 ) 芳香族カルボン酸若しくは脂肪族カルボン酸の金属塩、又はその酸無水物としては、無水マレイン酸、ドデシル無水コハク酸等の脂肪族カルボン酸無水物、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸等の芳香族カルボン酸無水物、アクリル酸亜鉛、アクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリル酸亜鉛等の脂肪族カルボン酸の金属塩などが挙げられる。この中で無水フタル酸が特に好ましい。尚、脂肪族カルボン酸の金属塩を使用すると鉄、アルミ、銅、亜鉛等の金属との加硫接着性に優れる。

10

## 【 0 0 3 0 】

( 2 ) 有機過酸化物としては、たとえば、ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキシ - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、t - ブチルヒドロパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ ) ヘキシン - 3 , 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( ベンゾイルパーオキシ ) ヘキサン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - モノ ( t - ブチルパーオキシ ) - ヘキサン、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  - ビス ( t - ブチルパーオキシ - m - イソプロピル ) ベンゼンなどが挙げられる。なかでも、ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキシ - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。これらの有機過酸化物は 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

20

## 【 0 0 3 1 】

( 3 ) 硫黄としては、具体的には、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などが挙げられる。また、架橋温度で活性硫黄を放出して架橋する硫黄化合物、たとえばモルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなども挙げられる。

## 【 0 0 3 2 】

また、上記架橋剤とともに架橋促進剤を配合することもできる。

30

架橋促進剤としては、具体的には、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - オキシジエチレン - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N , N - ジイソプロピル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系化合物；2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - ( 2' , 4' - ジニトロフェニル ) メルカプトベンゾチアゾール、2 - ( 4' - モルホリノジチオ ) ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアニド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；アセトアルデヒド - アニリン反応物、ブチルアルデヒド - アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒド - アンモニア系化合物；2 - メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ - n - ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテ - ト系化合物；亜鉛華等の化合物を挙げることができる。

40

50

## 【 0 0 3 3 】

可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ジ - ( 2 - エチルヘキシル ) フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル類、ジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ - ( 2 - エチルヘキシル ) アジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ - ( 2 - エチルヘキシル ) アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソブチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ - ( 2 - エチルヘキシル ) セバケート、ジイソオクチルセバケート等の脂肪酸エステル類、トリメリット酸イソデシルエステル、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸 n - オクチルエステル、トリメリット酸系イソノニルエステル等のトリメリット酸エステル類の他、ジ - ( 2 - エチルヘキシル ) フマレート、ジエチレングリコールモノオレート、グリセリルモノリシノレート、トリラウリルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリ - ( 2 - エチルヘキシル ) ホスフェート、エポキシ化大豆油、ポリエーテルエステル等の可塑剤が挙げられる。可塑剤は単独または 2 種以上を併用することができる。

10

## 【 0 0 3 4 】

カーボンブラック補強剤としては、例えば S A F カーボンブラック、I S A F カーボンブラック、H A F カーボンブラック、F E F カーボンブラック、G P F カーボンブラック、S R F カーボンブラック、F T カーボンブラック、M T カーボンブラック、アセチレンカーボンブラック、ケッチェンブラック等を挙げることができる。これらは単独でまたは 2 種以上を併用することができる。

20

## 【 0 0 3 5 】

充填剤としては、シリカ、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽微性炭酸カルシウム、極微細活性化炭酸カルシウム、特殊炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、カオリンクレー、焼成クレー、パイロフライトクレー、シラン処理クレー、合成ケイ酸カルシウム、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリン、セリサイト、タルク、微粉タルク、ウォラスナイト、ゼオライト、ゾーノトナイト、アスベスト、P M F ( P r o c e s s e d M i n e r a l F i b e r 、セピオライト、チタン酸カリウム、エレスタダイト、石膏繊維、ガラスバルン、シリカバルン、ハイドロタルサイト、フライアシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン等を挙げられる。これらは単独でまたは 2 種以上を併用して使用することができる。

30

## 【 0 0 3 6 】

金属酸化物としては、例えば、亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛華、複合活性亜鉛華、表面処理酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、極微細水酸化カルシウム、一酸化鉛、鉛丹、鉛白等を挙げることができる。これらは単独でまたは 2 種以上を併用することができる。

## 【 0 0 3 7 】

軟化剤としては、石油系軟化剤、植物油系軟化剤、サブを挙げることができる。石油系軟化剤は、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系軟化剤等を挙げることができる。植物油系軟化剤は、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう等を挙げることができる。サブとしては、黒サブ、白サブ、飴サブ等を挙げることができる。

40

## 【 0 0 3 8 】

老化防止剤としては、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p - フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体系、モノ、ビス、トリス、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダートフェノール系、亜リン酸エステル系、イミダゾール系、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系、リン酸系の老化防止剤等を挙げることができる。これらは単独あるいは 2 種以上を併用することができる。

50

## 【 0 0 3 9 】

本発明のゴムを用いたゴム製品は、以下のようにして製造することができる。

先ず、本発明のゴムを、例えば充填剤、カーボンブラック補強剤、軟化剤、その他の配合剤などをバンバリーミキサー等の混練機を使用して70～180の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、これにさらに芳香族カルボン酸等の架橋剤及び架橋促進剤などを、バンバリーミキサー或いはミキシングロール等を用いて配合し、ゴム組成物として所定の形状に成形する。次いで、130～200の温度で架橋し、所要の架橋ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

## 【 0 0 4 0 】

## (二) 積層体

10

本発明のゴム組成物は熱可塑性樹脂又は金属からなる基材層の片面あるいは両面に積層して使用される。

基材層となる熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、カーボネート樹脂、ポリアセタール、ポリオキシメチレン、フッ素樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂、ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂が挙げられる。この中で、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂、オレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂が好適に使用される。

20

## 【 0 0 4 1 】

金属としては、特に制限はなくマグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、鉄、コバルト、ベリリウム、アルミニウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、錫、カドミウム、銀、白金、金、鉛などがあげられる。この中で鉄、アルミ、銅、亜鉛が好適に使用される。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の積層体の各層の厚さは、実用的にはエポキシ基含有ゴム組成物層（以下「ゴム層」ともいう）の厚さが10μm～5cm、好ましくは0.01～3cm、特に好ましくは0.1～2cm、樹脂又は金属の基材層の厚さが10μm～5cm、好ましくは0.2mm～1cmの範囲である。

30

本発明の積層体は本発明のゴム組成物をシートに成形後、熱可塑性樹脂又は金属を未加硫の状態と接触させ、ホットプレス又は、加硫缶を用い加圧、加硫を行い、加硫接着させる。また、2層押出し法により積層チューブに成形後、加硫缶を用い加圧、加硫をさせる方法でもよい。ホットプレスの条件としては、温度140～200程度で加圧し約5分～60分程度加硫する。加硫缶を用い場合は、温度130～180程度で約10分～120分程度加硫させることにより容易に得られる。

又、本発明の積層体は、同時押出成形、逐次押出成形により得ることが出来る。押出成形により得られた積層体を加熱加硫成型する方法としては金型による成型があり、加熱加硫の方法としてはスチム缶、エアパス、赤外線、マイクロウエーブ、被鉛加硫等を用いる公知の方法が適宜採用できる。加硫温度は通常100～200であり、加熱時間は温度によって異なるが0.5～300分間の範囲で選ばれる。

40

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 3 】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例、比較例中の部及び％は、特に断らない限り質量基準である。

## 【 0 0 4 4 】

50

## ( 1 ) エポキシ基含有ゴム

## 実施例 1

アクリロニトリル 20 質量部、アクリル酸エチル 70 質量部、メタアクリル酸グリシジル 5 質量部、アクリル酸ジヒドロジシクロペンタンジエニルオキシエチル (DCPOEA) 5 質量部からなる単量体混合物をラウリル硫酸ナトリウム 4 質量部、水 200 質量部、過硫酸カリウム 0.2 質量部を窒素置換したステンレス製反応器に仕込み 50 で重合させた。重合転化率がほぼ 100 % に達したところで、N, N - ジエチルヒドロキシルアミン 0.5 質量部を反応系に添加して共重合反応を停止させた (反応時間 15 時間)。次いで、反応生成物 (ラテックス) を取り出し、反応生成物に塩化カルシウム水溶液 (0.25 %) を添加して共重合ゴムを凝固させた。この凝固物を十分に水洗した後、約 90 で 3 時間乾燥させることにより、ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100)] 72 の表 1 に示す共重合組成の共重合ゴム (試作品 1) を得た。

10

## 【0045】

得られた共重合ゴム 100 質量部にステアリン酸 1.0 質量部、カーボンブラック 50 質量部、亜鉛華 5.0 質量部、硫黄 2.0 質量部、加硫促進剤であるノクセラー TOTN (大内新興化学工業社製) 2 質量部、ノクセラー CZ (大内新興化学工業社製) 1.0 質量部、ノクセラー M (大内新興化学工業社製) 0.5 質量部とをロールで練りこみ、170 で 20 分プレス加硫を行うことにより加硫ゴムシートを作成し、物性評価を行った。その結果を表 1 に示す。尚、架橋ゴムの評価は下記方法に拠った。

## 【0046】

20

- ( 1 ) 引張破断強度及び引張破断伸び : J I S - K 6 2 5 1 に準拠して測定した。
- ( 2 ) 硬度 : 柔軟性の指標として J I S - K 6 2 5 3 に準拠して測定した。
- ( 3 ) 圧縮永久歪 : J I S - K 6 2 6 2 に準拠し、100、70 時間、25 % 圧縮後の値を測定した。
- ( 4 ) 耐燃料油性 : J I S - K 6 2 5 8 に準拠し、Fuel C 試験油を用い 40、48 時間漬せき試験による体積変化率 ( V ) を求めた。

## 【0047】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	参考例
共重合体組成(質量%)	試作品 1	試作品 2	試作品 3	比較品 1	比較品 2	ENR50
アクリロニトリル	20	25	20	25	20	
アクリル酸エチル	70	35	40	40	67	
アクリル酸ブチル			30			
アクリル酸メトキシエチル					10	
メタアクリル酸グリシジル	5	5	5	5		
DCPOEA	5	5			3	
5-エチリデン-2-ノルボルネン			5			
ブタジエン		30		30		
常態物性						
引張強度(MPa)	12	15	10	16	10	25
伸び(%)	400	450	500	550	400	550
硬度(デュロA)	65	70	65	70	65	60
圧縮永久歪み(100°C×70hrs)						
(%)	35	40	35	55	30	50
耐燃料油性(FuelC、40°C×48hrs)						
ΔV	35	45	40	50	30	120

実施例 2 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2

実施例 1 と同様にして表 1 に示す単量体混合物の重合を行い、表 1 に示す共重合組成の共重合ゴム（試作品 2、試作品 3、比較品 1、比較品 2）を得、加硫ゴムシートを作成し、物性評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

（ 2 ）積層体

実施例 4 ～ 1 3、比較例 3 ～ 9

表 2 及び表 3 に示すゴム配合物をロール機で厚さ 2 mm の平滑なゴムシートに形成し、予め作成した厚さ 0.2 mm の平滑な EVOH シートの上面と下面に該ゴムシートを重ね合わせ、160 で 20 分間加硫し 3 層の積層体（ 1 ）を得た。

又、該ゴムシートと厚さ 2 mm の鋼板を重ね合わせ、160 で 20 分間加硫し 2 層の積層体（ 2 ）を得た。尚、表 2 及び表 3 で使用した各成分は以下の通りである。又剥離試験は、180 度剥離試験をオートグラフを用いて、積層体（ 1 ）は、上下のゴム層を引っ張ることにより、また、積層体（ 2 ）はゴム層と金属層を引っ張ることにより行なった。これらの結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 0 5 0 】

（ 3 ）各種成分

（イ）成分：エポキシ基含有ゴム；表 1 に示す試作品 1 ～ 試作品 3

（ロ）成分：アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム；J S R 社製、品名「N 2 2 0 S H」

（ハ）成分：架橋剤

無水フタル酸：大内新興化学工業社製、品名「スコノック 5」

過酸化物：日本油脂社製、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ピス（t - ブチルパーオキシ）ヘキサ（商品名パーヘキサ 2 5 B）

メタクリル酸亜鉛：川口化学社製、品名「アクター Z M A」

（ニ）成分

シリカ：日本シリカ社製、品名「ニプシール V N 3」

（ホ）成分

比較品 1 及び比較品 2：表 1 に示す重合体

アクリロニトリル・ブタジエン・アクリル酸エチル共重合ゴム；J S R 社製、品名「N 6 4 0 H」

エポキシ系アクリルゴム；J S R 社製、品名「A R E X 2 2 0」

エポキシ化天然ゴム；マレイシアゴム研究所製、品名「E N R 5 0」

熱可塑性樹脂：エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂（EVOH）；クラレ社製、品名「エパール F 1 0 1」

鉄：鋼板（S P C C - B）

【 0 0 5 1 】

10

20

30

【表 2】

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(イ)成分	試作品1 100	試作品1 100	試作品2 100	試作品2 100	試作品2 50	試作品2 50	試作品2 100	試作品2 100	試作品3 100	試作品3 100
(ロ)成分					50	50				
(ハ)成分										
無水フタル酸	2	2	2	2	2	2		2		2
パーヘキサ25B		2		2	2	2	2	2	2	2
メタクリル酸亜鉛							5		5	
(ニ)成分										
シリカ								10		10
合計	102	104	102	104	102	104	107	114	107	114
EVOHとゴムとの接着力 (kgf/2.5cm)	12	8	13	9	13	9	8	8	8	8
鉄とゴムとの接着力 (kgf/2.5cm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7	<1	7	<1



【表 3】

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(ホ)成分	比較品1 100	比較品2 100	N640H 100	N640H 100	AREX220 100	AREX220 100	ENR50 100
(ロ)成分							
(ハ)成分							
無水フタル酸	2		2	2	2	2	2
パーヘキサ25B	2	2		2		2	
メタクリル酸亜鉛		5					
(ニ)成分							
シリカ	5	5	5	5	5	5	5
合計	109	112	107	109	107	109	107
EVOHとゴムとの接着力 (kgf/2.5cm)	8	0	0	0	0	0	6
鉄とゴムとの接着力 (kgf/2.5cm)	0	0	0	0	0	0	0

表 1 ~ 表 3 の結果、本発明のゴムは、機械的強度、圧縮永久歪、耐燃料油性に優れ、かつ E V O H との積層体の加硫接着性に優れていることが分かる。比較品 1 のゴムは、( D ) 成分の単量体由来の構成単位が共重合されていないため、圧縮永久歪が劣る。比較品 2 のゴムは、( C ) 成分の単量体由来の構成単位が共重合されていないため、比較例 4 から明らかなように E V O H とは加硫接着しない。同様に耐燃料油性に優れる市販のゴムを使用した比較例 5 ~ 比較例 8 も加硫接着しない。比較例 9 は天然ゴムをエポキシ化したもので、本発明のゴムに比べて、耐燃料油性、加硫接着性に劣ることが分かる。

又、本発明のゴムと鉄との積層体は、( ハ ) 成分としてメタクリル酸亜鉛を使用しない場合、加硫接着はするが、十分な接着強度は得られない。これに対し、メタクリル酸亜鉛を使用した場合、十分な接着強度が得られた。一方、比較品 1 及び比較品 2 並びに市販のゴムと鉄との積層体は加硫接着しないこと分かる。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 4 】

本発明のゴム組成物又は積層体は機械的強度、圧縮永久歪、耐燃料油性に優れるためアキュムレーター等のダイヤフラム、エアコンの冷媒用ホース、オイルクーラーホース、エアーダクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、インタークーラーホース、トルコンホース、オイルリターンホース、耐熱ホースなどの各種ホース材、ベアリングシール、バルクシステムシール、各種オイルシール、O - リング、パッキン、ガスケットなどのシール材、各種ダイヤフラム、ゴム板、ベルト、オイルレベルゲージ、ホースマスキング、配管断熱材などの被覆材、ロール、制振材、電子機器の筐体などの用途に用いられる。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 21/00	C 0 8 L 21/00	
C 0 8 L 33/04	C 0 8 L 33/04	

F ターム(参考) 4F100 AB01B AB01C AH02A AH08A AK01B AK01C AK02J AK02K AK04B AK04C  
 AK15B AK15C AK17B AK17C AK25A AK25J AK27A AK27J AK29A AK41B  
 AK41C AK48B AK48C AK53A AK53J AK68B AK68C AK69B AK69C AL01A  
 AN00A BA03 BA06 BA10B BA10C CA02A EJ19 EJ20 GB32 GB51  
 JB07 JK01 JL11  
 4J002 AC00X AC07X BG04W BG09W BK00W BQ00W EG006 EG036 EG046 EK006  
 EK016 EK036 EK046 EK066 EL136 EL146 FD146 GF00 GG01 GJ02  
 GM00  
 4J100 AB00T AB02T AB03T AB04T AB07R AB08T AB09T AB10T AC03T AC04T  
 AE09R AE18R AG04T AL02T AL03Q AL04Q AL08Q AL08S AL10R AL34T  
 AL36T AL44T AM01P AM02P AM03P AM15T AM21T AQ01R AR09S AR16S  
 AR18S AR21S AR22S AS02T AS03T AS15S AU21S BA02R BA03T BA04Q  
 BA06S BB01P BB07P BC04T BC28S BC43T BC54R CA03 CA06 JA28  
 JA43