



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 585 T2** 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 943 657 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 585.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 101 773.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 33/06**

C08K 5/37, C08K 5/00

(30) Unionspriorität:

9085898

19.03.1998

JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR

(73) Patentinhaber:

Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Moriyama, Iwao, Takahagi city, Ibaraki, JP;

Kuzumaki, Yoshihiro, Kitaibaraki city, Ibaraki, JP;

Sato, Takeshi, Fujisawa city, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: **Acrylelastomerzusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine acrylische Elastomerzusammensetzung, und insbesondere eine acrylische Elastomerzusammensetzung, die in der Lage ist, Dichtungsmaterialien usw. mit hervorragenden Druckverformungsresteigenschaften (compression set characteristics) zu ergeben.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Mit technischen Fortschritten in den Gebieten der Automobile, der elektrischen Haushaltsgeräte, verschiedenen Maschinen usw., werden verschiedene Eigenschaften für Gummimaterialien zur Verwendung in Teilen, die sich darauf beziehen, verlangt. Bei acrylischen Elastomeren zur Verwendung in dem Gebiet, das Wärmebeständigkeit, Kältebeständigkeit und Ölbeständigkeit zur gleichen Zeit verlangt, insbesondere wenn als Dichtungsmaterialien, wie O-Ring, Dichtungen usw. verwendet, steigen die Anforderungen an die Druckverformungsresteigenschaften von Jahr zu Jahr an.

[0003] Um die Anvulkanisationsbeständigkeit (scorch resistance) zu verbessern ohne die physikalischen Eigenschaften im normalen Zustand, die Wärmebeständigkeit, die Druckverformungsresteigenschaften usw. zu erniedrigen, hat der gegenwärtige Anmelder bisher eine acrylische Elastomerzusammensetzung vorgeschlagen, die ein Carboxylgruppen-haltiges acrylisches Elastomer, eine polyfunktionelle Isocyanat-Verbindung als Vulkanisationsmittel und ein Guanidin, eine quaternäre Onium-Verbindung, ein tertiäres Amin oder ein tertiäres Phosphin als Vulkanisationsbeschleuniger umfaßt (japanische Patentanmeldung Nr. 9-279958) oder um die Stabilität der Anvulkanisationsbeständigkeit und die Druckverformungsresteigenschaften zu verbessern, hat der gegenwärtige Anmelder auch eine acrylische Elastomerzusammensetzung vorgeschlagen, die ein aus einem ungesättigten Dicarbonsäuremonoalkylester copolymerisiertes acrylisches Elastomer, eine Diamin-Verbindung als Vulkanisationsmittel, eine Guanidin-Verbindung als Vulkanisationsbeschleuniger und eine Verbindung vom Benzothiazolylsulfenamid-Typ als Vulkanisationsbeschleuniger umfaßt (japanische Patentanmeldung Nr. 9-316300).

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Ein erfindungsgemäßes Ziel ist es, eine acrylische Elastomerzusammensetzung bereitzustellen, die in der Lage ist, Dichtungsmaterialien usw. mit verbesserten Druckverformungsresteigenschaften zu ergeben.

[0005] Das erfindungsgemäße Ziel kann durch eine acrylische Elastomerzusammensetzung erreicht werden, die ein Carboxylgruppen-haltiges acrylisches Elastomer und ein Mercaptobenzimidazol umfaßt, worin eine Kombination aus einem Vulkanisationsmittel und einem Vulkanisationsbeschleuniger, wie (1) eine Kombination aus einer polyfunktionellen Isocyanat-Verbindung und zumindest eines aus einem Guanidin, einer quaternären Onium-Verbindung, einem tertiären Amin und einem tertiären Phosphin, oder (2) eine Kombination aus einer Diamin-Verbindung und zumindest eines aus einem Guanidin, 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undecen-7, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]nonen-5 und deren Salzen als Vulkanisationssystem für die Zusammensetzung verwendet wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0006] Acrylische Elastomere mit Carboxyl-Gruppen als Vernetzungsstellen können durch Copolymerisation von zumindest eines aus einem Alkylacrylat und einem Alkoxyalkylacrylat als Hauptkomponente mit einer Carboxylgruppen-haltigen ungesättigten Verbindung erhalten werden.

[0007] Das Alkylacrylat zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt Alkylacrylate mit einer Alkyl-Gruppe von C₁ bis C₈, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n- oder Isopropylacrylat, n- oder Isobutylacrylat, n-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, usw. ein, worin Ethylacrylat und n-Butylacrylat aus dem Blickpunkt der Balance zwischen der Kältebeständigkeit und der Ölbeständigkeit bevorzugt sind.

[0008] Das Alkoxyalkylacrylat zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt Alkoxyalkylacrylate mit einer Alkoxyalkyl-Gruppe von C₂ bis C₈, wie Methoxymethylacrylat, Ethoxymethylacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, usw. ein, worin 2-Methoxyethylacrylat und 2-Ethoxyethyl-

acrylat aus dem Blickpunkt der Balance zwischen der Kältebeständigkeit und der Ölbeständigkeit bevorzugt sind.

[0009] Etwa 20 bis etwa 99,9 Gew.-%, bevorzugt etwa 40 bis etwa 99 Gew.-% von Alkylacrylat oder Alkoxyalkylacrylat auf Basis der Monomermischung werden der Copolymerisationsreaktion unterworfen, worin die Rate der Copolymerisation etwa 90% oder mehr erreichen kann, und so wird der Monomermischungsanteil im wesentlichen dem Copolymerisationsanteil entsprechen.

[0010] Die Carboxylgruppen-haltige ungesättigte Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure usw., aliphatische ungesättigte Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure usw.; und aliphatische ungesättigte Dicarbonsäuremonoalkylester, wie Monomethylmaleat, Monoethylmaleat, Monopropylmaleat, Monoisopropylmaleat, Mono-n-butylmaleat, Monoisobutylmaleat, Monomethylfumarat, Monoethylfumarat, Monopropylfumarat, Monoisopropylfumarat, Mono-n-butylfumarat, Monomethylitaconat, Monoethylitaconat, Monopropylitaconat, Mono-n-butylitaconat, Monomethylcitraconat, Monoethylcitraconat, Monopropylcitraconat, Monoisopropylcitraconat, Mono-n-butylcitraconat, Monoisobutylcitraconat, usw. ein, worin Mono-n-butylmaleat, Monoethylfumarat und Mono-n-butylfumarat bevorzugt sind. Etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-%, bevorzugt etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, der Carboxylgruppen-haltigen ungesättigten Verbindung auf Basis der Monomermischung werden der Copolymerisationsreaktion unterworfen. Unter etwa 0,1 Gew.-% wird die Vulkanisation nicht zufriedenstellend sein, was zu erniedrigten Druckverformungsresteigenschaften führt, wohingegen über etwa 15 Gew.-% die Anvulkanisation dazu neigt aufzutreten.

[0011] Das aus einem aliphatischen ungesättigten Dicarbonsäuremonoalkylester copolymerisierte acrylische Elastomer kann weiter mit anderen Vinyl- oder Olefin-Monomeren, wie Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Vinyl-naphthalin, Acrylnitril, Methacrylonitril, Acrylamid, Vinylacetat, Cyclohexylacrylat, Benzylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Isopren, Butadien, Piperilen(1,3-pentadien), 1,4-Pentadien, usw. innerhalb eines Bereichs copolymerisiert werden, daß die Eigenschaften nicht gehemmt werden (nicht mehr als etwa 30 Gew.-%).

[0012] Um die Knetverarbeitbarkeit, Extrusionsverarbeitbarkeit usw. zu verbessern, kann nicht mehr als 1 Gew.-% eines polyfunktionellen ungesättigten Monomers oder Oligomers, wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butadioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Polypropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol A-Ethylenoxid-Addukt-Diacrylat, Dimethyloltricyclodecandiacrylat, Glycerindimethacrylat, 3-Acryloyloxyglycerinmonomethacrylat, usw., falls gewünscht, der Copolymerisationsreaktion unterworfen werden.

[0013] Bei dem Vulkanisationssystem (1) wird eine polyfunktionelle Isocyanat-Verbindung als Vulkanisationsmittel zu dem acrylischen Elastomer als ein Copolymer der oben genannten Komponenten zusammen mit einem Vulkanisationsbeschleuniger zugegeben.

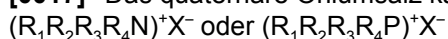
[0014] Die polyfunktionelle Isocyanat-Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt zum Beispiel o-Toluylendiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphit, Polymethylenpolyphenyldiisocyanat, Chlorphenyldiisocyanat, Dimethoxydiphenyldiisocyanat, Dimethyldiphenyldiisocyanat, Tetramethyldiphenyldiisocyanat, Diphenyldiphenyldiisocyanat, Dichlordiphenyldiisocyanat, Dimethoxydiphenyldiisocyanat, Phenyldiisocyanat, Toluoldiisocyanat, Transvinylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diphenyldiisocyanat)uredion, 4,4',4''-Trimethyl-3,3',3''-triisocyanato-2,4,6-triphenylcyanurat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat, blockiertes Isocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, usw. ein.

[0015] Etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-Teile zumindest einer dieser polyfunktionellen Isocyanat-Verbindungen werden auf Basis von 100 Gew.-Teilen des acrylischen Elastomers verwendet. Unter etwa 0,1 Gew.-Teilen werden keine zufriedenstellenden Druckverformungsresteigenschaften erhalten, wogegen über etwa 10 Gew.-Teilen die physikalischen Eigenschaften im Normalzustand und die Wärmebeständigkeit erniedrigt werden.

[0016] Der zusammen mit der polyfunktionellen Isocyanat-Verbindung als Vulkanisationsmittel zu verwendende Vulkanisationsbeschleuniger schließt zumindest eines aus einem Guanidin, einem quaternären Oniumsalz, einem tertiären Amin und einem tertiären Phosphin ein. Das Guanidin zur Verwendung in der vorliegen-

den Erfindung schließt die hier später angegebenen ein.

[0017] Das quaternäre Oniumsalz kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



worin R_1 bis R_4 jeweils eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Alkylaryl-Gruppe, eine Aralkyl-Gruppe oder eine Polyoxyalkylen-Gruppe sind, oder zwei oder drei von ihnen eine heterocyclische Struktur zusammen mit N oder P bilden können; und X^- ein Anion, wie Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, $RCOO^-$, $ROSO_2^-$, RSO^- , $ROPO_2H^-$, CO_3^- usw., ist.

[0018] Spezifischer schließt es quaternäre Ammoniumsalze, wie Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumiodid, Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumiodid, n-Dodecyltrimethylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Trimethylbenzylammoniumbromid, Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Cetylpyridiniumsulfat, Tetraethylammoniumacetat, Trimethylbenzylammoniumbenzoat, Trimethylbenzylammoniumborat, 5-Benzyl-1,5-diaza-bicyclo[4,3,0]-5-noneniumchlorid, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo[4,3,0]-5-noneniumtetrafluorborat, usw.; quaternäre Phosphoniumsalze wie Tetraphenylphosphoniumchlorid, Benzyltriphenylphosphoniumbromid, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid, Triphenylmethylcarbonylmethylphosphoniumchlorid, Triphenylethoxycarbonylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylbenzylphosphoniumchlorid, Trioctylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumacetat, Tetraoctylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumdimethylphosphat, usw. ein.

[0019] Das tertiäre Amin zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt z.B. Triethylamin, Tributylamin, Diethylcyclohexylamin, Dimethylaurylamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexamethylendiamin, N,N-Dimethylbenzylamin, Triphenylamin, Triethylendiamin, Hexamethylentetramin, Pentamethyldiethylentriamin, Hexamethyltriethylentetramin, 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undecen-7, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, Pyridin und dessen substituierten Verbindungen, Pyrrol und dessen substituierten Verbindungen, Methylmorpholin, Ethylmorpholin, Dimethylpiperazin, Diethylpiperazin, usw. ein.

[0020] Das tertiäre Phosphin zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt z.B. Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin usw. ein.

[0021] Etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 1 bis etwa 10 Gew.-Teile des Vulkanisationsbeschleunigers werden auf Basis von 100 Gew.-Teilen des acrylischen Elastomers verwendet. Unter etwa 0,5 Gew.-Teilen wird die Vulkanisation nicht zufriedenstellend sein, was zu erniedrigten Druckverformungsresteigenschaften führt, wogegen über etwa 15 Gew.-Teilen die Vulkanisation gehemmt wird, was zu erniedrigten Druckverformungsresteigenschaften führt.

[0022] Bei dem Vulkanisationssystem (2) wird eine Diamin-Verbindung als Vulkanisationsmittel zu dem Carboxylgruppen-haltigen acrylischen Elastomer zusammen mit einem Vulkanisationsbeschleuniger zugegeben.

[0023] Die Diamin-Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung als Vulkanisationsmittel schließt bevorzugt aromatische Diamin-Verbindungen, wie 4,4'-Methyldianilin, m-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylether, p-Phenylendiamin, p,p'-Ethylendianilin, 4,4'-(p-Phenylendiisopropyliden)dianilin, 4,4'-(m-Phenylendiisopropyliden)dianilin, 3,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propan, Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfon, Bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfon, 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)bisphenol, Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluorpropan, 1,4-Bis(4-aminophenoxy)benzol, 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol, usw. ein, worin p-Diamino-substituierte Verbindungen bevorzugt sind. Neben diesen aromatischen Diamin-Verbindungen können auch aliphatische Diamin-Verbindungen, wie Hexamethylendiamin, Hexamethylendiamincarbamat, Hexamethylendiamin-Cinnamaldehyd-Addukt, Hexamethylendiaminbenzoatsalz, N,N-Dicinnamylden-1,6-hexandiamin, Diamino-modifiziertes Siloxan, usw., alicyclische Diamin-Verbindungen, wie 4,4'-Methylenbiscyclohexylamin, Bis(4-amino-3-methyldicyclohexyl)methan, 4,4'-Methylenbiscyclohexylamin-Cinnamaldehyd-Addukt, usw., oder Diamin-modifizierte Polysiloxane, usw. verwendet werden.

[0024] Etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 4 Gew.-Teile, bevorzugter etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-Teile von zumindest einer dieser Diamin-Verbindungen als Vulkanisationsmittel können auf Basis von 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen-haltigen acrylischen Elastomers verwendet werden. Unter etwa 0,1 Gew.-Teilen wird die Vulkanisation unzufriedenstellend sein, was zur Erfolglosigkeit beim Erhalten des Effekts der Verbesserung der Druckverformungseigenschaften führt, wogegen über etwa 5 Gew.-Teilen die Anvulkanisation dazu neigt aufzutreten.

[0025] Der zusammen mit der Diamin-Verbindung als Vulkanisationsmittel zu verwendende Vulkanisationsbeschleuniger schließt z.B. ein Guanidin, 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undecen-7, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]nonen-5 oder deren Salze ein. Das Guanidin schließt z.B. Guanidin, Aminoguanidin, 1-Phenylguanidin, 1,3-Diphenylguanidin, Triphenylguanidin, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, 1,1,3,3-Tetraethylguanidin, 1-Benzyl-2,3-dimethylguanidin, 1,3-Di-o-tolylguanidin, n-Decylguanidin, Methylolguanidin, Dimethylolguanidin, Cyanoguanidin, 1,6-Guadinohexan, Guanylharnstoff, Biguanid, 1-o-Tolylbiguanid, Dicatecholboratdi-o-tolylguanidinsalz, usw. ein, worin Diphenylguanidin und 1-o-Tolylguanidin bevorzugt sind.

[0026] Etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 0,3 bis etwa 6 Gew.-Teile, bevorzugter etwa 0,5 bis etwa 4 Gew.-Teile von zumindest einem dieser Vulkanisationsbeschleuniger können auf Basis von 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen-haltigen acrylischen Elastomers verwendet werden. Unter etwa 0,1 Gew.-Teilen wird die Vulkanisation nicht zufriedenstellend sein, was zu erniedrigten Druckverformungsresteigenschaften führt, wogegen über etwa 10 Gew.-Teilen die Vulkanisation gehemmt wird, was zur Erfolglosigkeit im Erreichen von zufriedenstellenden Druckverformungsresteigenschaften führt.

[0027] Das Mercaptobenzimidazol zur Verwendung als charakteristische Komponente der vorliegenden acrylischen Elastomerzusammensetzung schließt z.B. 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptomethylbenzimidazol, usw. ein. Etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-Teile des Mercaptobenzimidazols können auf Basis von 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen-haltigen acrylischen Elastomers verwendet werden. Unter etwa 0,1 Gew.-Teilen kann kein gewünschter Effekt bei der Verbesserung der Druckverformungsresteigenschaften erhalten werden, wogegen über etwa 5 Gew.-Teilen kein bemerkenswerter Effekt mehr erreicht werden kann, was die Zusammensetzung unwirtschaftlich macht.

[0028] Zusätzlich zu den vorangehenden Komponenten ist es außerdem bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-Teile eines Antioxidationsmittels und etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-Teile eines Gleitmittels zu 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppenhaltigen acrylischen Elastomers zuzugeben. Das Antioxidationsmittel schließt die vom Amin-Typ, typischerweise 4,4-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin, usw., oder die vom Phenol-Typ, typischerweise 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol), usw., ein. Das Gleitmittel schließt Stearinsäure, Phosphatester-Verbindungen, organische Silicon-Verbindungen, höhere Fettsäureester, Monoamid-Typ, höhere Fettsäuren usw. ein.

[0029] Die acrylische Elastomerzusammensetzung umfassend die vorangehenden Komponenten kann ferner, falls gewünscht, mit einem Verstärkungsmittel, einem Füllstoff, einem Stabilisator, einem Weichmacher, einem Verarbeitungshilfsmittel, usw. gemischt werden, und die Zusammensetzung kann durch eine offene Walze, einen Banbury-Mixer, einen Knetter usw. hergestellt werden. Die resultierende Zusammensetzung wird durch Preßvulkanisation bei etwa 150° bis etwa 200°C für etwa 1 bis etwa 30 Minuten und durch Ofenvulkanisation (sekundäre Vulkanisation) bei etwa 50° bis etwa 180°C für etwa 1 bis etwa 16 Stunden vulkanisiert. Das Vulkanisierformen kann durch Preßformen, Spritzgießen, Transferformen usw. durchgeführt werden.

[0030] Die vorliegende acrylische Elastomerzusammensetzung hat besonders hervorragende Druckverformungsresteigenschaften und hat auch kein Metallkorrosionsproblem und wird daher effektiv als Vulkanisationsformmaterialien, wie Dichtungsmaterialien für Dichtungselemente, O-Ringe, Packungen, Öldichtungen usw. für verschiedene Schläuche usw. verwendet. Sogar Dichtungsmaterialien mit kleinen Drahtdurchmessern können erfindungsgemäß gute Druckverformungsresteigenschaften haben.

[0031] Es ist gut bekannt, daß das Mercaptobenzimidazol als charakteristische Komponente der vorliegenden acrylischen Elastomerzusammensetzung bis jetzt als Antioxidationsmittel in der Gummiindustrie verwendet wurde, aber seine Wirkung hat zur Verhinderung der Oxidation aufgrund verschiedener bei hoher Temperatur gebildeter Radikale oder zur Stabilisierung der resultierenden Peroxide beigetragen, wodurch die Veränderungen in der Bruchfestigkeit oder Bruchdehnung vor und nach dem Altern kontrolliert wurden. Andererseits basiert die vorliegende Erfindung auf der ganz neuen Feststellung, daß die Druckverformungsresteigenschaften des Vulkanisationsprodukts durch Zugabe eines Mercaptobenzimidazols zu dem Carboxylgruppen-haltigen acrylischen Elastomers verbessert werden können.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

[0032] Die vorliegende Erfindung wird im Detail unten mit Bezug auf Referenzbeispiele, Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, worin "Teile" pro Gewicht sind.

Referenzbeispiel 1

[0033] 150 Teile Wasser, 5,5 Teile Natriumlaurylsulfat und 100 Teile einer Monomermischung bestehend aus 10 Teilen Ethylacrylat, 46 Teilen n-Butylacrylat, 40 Teilen 2-Methoxyethylacrylat und 4 Teilen Monoethylmaleat wurden in einen abtrennbaren Kolben, versehen mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Stickstoffgas-einlaßrohr und einer Druckabbauvorrichtung gefüllt, und der Sauerstoff im Inneren wurde vollständig aus dem Kolben durch Wiederholung von Entgasen und Spülen mit Stickstoffgas entfernt. Dann wurden 0,002 Teile Natriumformaldehydsulfoxylat und 0,005 Teile tert-Butylhydroperoxid dazugegeben, um die Polymerisationsreaktion bei Raumtemperatur zu starten. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Umsetzungsrate der Polymerisation 90% erreichte. Der resultierende wäßrige Latex wurde mit einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung koaguliert, gefolgt von Wasserwaschen und Trocknen, wodurch Monoethylmaleatcopolymerisiertes acrylisches Elastomer (acrylisches Elastomer A) erhalten wurde.

Beispiel 1

Acrylisches Elastomer A	100 Teile
Stearinsäure	1 Teil
4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin	2 Teil
FEF-Ruß	65 Teile
Hexamethylendiisocyanat	1 Teil
Di-o-tolylguanidin	4 Teile
2-Mercaptomethylbenzimidazol	1 Teil

[0034] Die vorangehenden Komponenten wurden in einer offenen Walze geknetet, und die resultierende Zusammensetzung wurde einer Preßvulkanisation bei 180°C für 8 Minuten unterworfen und dann sekundärer Vulkanisation in einem sogenannten gear oven bei 175°C für 4 Stunden.

[0035] Der resultierende O-Ring (3,5 mm Drahtdurchmesser) wurde einer Bestimmung des Druckverformungsrests (compression set) bei 150°C für 70 Stunden unter 25% Verdichtung gemäß JIS K-6301 unterworfen.

Vergleichsbeispiel 1

[0036] In Beispiel 1 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Beispiele 2 bis 4 und Vergleichsbeispiele 2 bis 4

[0037] In Beispiel 1 wurden die folgenden Komponenten, wie in der folgenden Tabelle 1 gezeigt, neben dem acrylischen Elastomer A, Stearinsäure, 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin und FEF-Ruß verwendet. In Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 wurden die Mengen von 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin auf 3 Teile geändert.

Tabelle 1

Komponente (Teile)	Bsp. 2	Vgl.- bsp. 2	Bsp. 3	Vgl.- bsp. 3	Bsp. 4	Vgl.- bsp. 4
Hexamethylen- diisocyanat	0,6	0,6	0,6	0,6		
Dimethyldiphenylen- diisocyanat					0,8	0,8
Di-o-tolylguanidin					2	2
Dimethylbenzylamin	1	1				
Cetyldimethylbenzyl- ammoniumchlorid			3	3		
2-Mercaptomethyl- benzimidazol	1		1		1	

[0038] Die Ergebnisse der Bestimmung des Druckverformungsrests in den vorangehenden Beispielen 1 bis 4 und den entsprechenden Vergleichsbeispielen 1 bis 4 sind in der folgenden Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Druckverfor- mungsrest (%)	Vgl.-bsp. Nr.	Druckverfor- mungsrest (%)
1	25	1	29
2	19	2	23
3	21	3	26
4	20	4	24

Beispiele 5 bis 7 und Vergleichsbeispiele 5 bis 8

[0039] In Beispiel 1 wurden die folgenden Komponenten wie in der folgenden Tabelle 3 gezeigt, neben dem acrylischen Elastomer A, Stearinsäure, 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin und FEF-Ruß verwendet. In Vergleichsbeispiel 6 wurde die Menge von 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin auf 3 Teile geändert.

Tabelle 3

	Beispiel Nr.			Vgl.-bsp. Nr.			
	5	6	7	5	6	7	8
4,4'-Diaminodiphenyl- ether	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Di-o-tolylguanidin	2	2	2	2	2	2	2
Ethylenbisstearoamid	1	1	1			1	1
2-Mercaptobenz- imidazol	1	2					
2-Mercaptomethyl- benzimidazol			1				
Tributylthioharnstoff						1	
Tris(nonylphenol)- phosphit							1

[0040] Die Ergebnisse der Bestimmung des Druckverformungsrests in den vorangehenden Beispielen 5 bis 7 und Vergleichsbeispielen 5 bis 8 sind in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Beispiel	Druckverformungsrest (%)
Beispiel 5	12
" 6	11
" 7	12
Vergleichsbeispiel 5	17
" 6	18
" 7	20
" 8	18

Beispiele 8 bis 16

[0041] In Beispiel 1 wurden die folgenden Komponenten, wie in der folgenden Tabelle 5 gezeigt, neben dem acrylischen Elastomer A, Stearinsäure, 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin und FEF-Ruß verwendet.

Tabelle 5

Komponenten (Teile)	Beispiel Nr.								
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4,4'-Diamino-diphenylether	1	0,7	0,7					1	1
Di-o-tolylguanidin		2	2	2	2	0,5	0,5		
2-Mercaptomethylbenzimidazol	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,2-Bis[4-(4-amino-phenoxy)phenyl]-hexafluorpropan				2					
4,4'-(p-Phenylendiisopropyliden)-dianilin					1,2				
Hexamethyldiamin-carbamat						1			
N,N-Dicinnamyliden-1,6-hexandiamin							1		
Dicatecholboratdi-o-tolyl-guanidinsalz								3,9	
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl-sulfenamid		0,5							0,5
N-Oxyethylen-2-benzothiazolyl-sulfenamid			1						
1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undecen-7		0,2							
1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-nonen-5									0,2

Vergleichsbeispiel 9

[0042] In Beispiel 8 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 10

[0043] In Beispiel 9 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 11

[0044] In Beispiel 10 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 12

[0045] In Beispiel 11 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 13

[0046] In Beispiel 12 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 14

[0047] In Beispiel 13 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 15

[0048] In Beispiel 14 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 16

[0049] In Beispiel 15 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

Vergleichsbeispiel 17

[0050] In Beispiel 16 wurde kein 2-Mercaptomethylbenzimidazol verwendet.

[0051] Die Ergebnisse der Bestimmung des Druckverformungsrests in den vorangehenden Beispielen 8 bis 16 und den entsprechenden Vergleichsbeispielen 9 bis 17 sind in der folgenden Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Druckverfor- mungsrest (%)	Vergleichs- beispiel Nr.	Druckverfor- mungsrest (%)
8	17	9	21
9	13	10	18
10	12	11	19
11	11	12	17
12	11	13	16
13	20	14	25
14	20	15	26
15	19	16	24
16	18	17	23

Referenzbeispiele 2 bis 9

[0052] Die Copolymerisationsreaktion wurde auf die gleiche Weise wie in Referenzbeispiel 1 unter Verwenden von 100 Teilen einer Monomermischung, wie in der folgenden Tabelle 7 gezeigt, durchgeführt, und ungesättigte Dicarbonsäuremonoalkylestercopolymerisierte acrylische Elastomere (acrylische Elastomere B bis I) wurden erhalten.

Tabelle 7

	Referenzbeispiel Nr.							
	2	3	4	5	6	7	8	9
[Monomermischung: Teile]								
Ethylacrylat	47,5	41	41	47	45	65,5	30	
n-Butylacrylat	30	30	30	30	30	32		47,5
2-Methoxyethylacrylat	20	20	20	20	22,5		67	50
Styrol			3					
Monoethylfumarat	2,5							
Mono-n-butylfumarat					2,5	2,5	3	2,5
Monoethylmaleat		9						
Mono-n-butylmaleat			6					
Monomethylitaconat				3				
[Acrylisches Elastomer]								
Identifikationssymbol	B	C	D	E	F	G	H	I

Beispiel 17

Acrylisches Elastomer B	100 Teile
Stearinsäure	1 Teil
4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin	2 Teil
FEF-Ruß	65 Teile
N,N'-Dicinnamyliden-1,6-hexandiamin	1 Teil
Di-o-tolylguanidin	4 Teile
2-Mercaptomethylbenzimidazol	1 Teil

[0053] Die vorangehenden Komponenten wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 geknetet und vulkanisiert, und die Bestimmung des Druckverformungsrests wurde ebenfalls gemacht.

Vergleichsbeispiel 18

[0054] In Beispiel 17 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 18

[0055] In Beispiel 17 wurde das acrylische Elastomer C anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 19

[0056] In Beispiel 18 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 19

[0057] In Beispiel 17 wurde das acrylische Elastomer D anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 20

[0058] In Beispiel 19 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 20

[0059] In Beispiel 17 wurde das acrylische Elastomer E anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 21

[0060] In Beispiel 20 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 21

[0061] In Beispiel 17 wurde das acrylische Elastomer F anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 22

[0062] In Beispiel 21 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 22

[0063] In Beispiel 17 wurde das acrylische Elastomer G anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 23

[0064] In Beispiel 22 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 23

[0065] In Beispiel 17 wurde das acrylische Elastomer H anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 24

[0066] In Beispiel 23 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 24

[0067] In Beispiel 17 wurde die gleiche Menge des acrylischen Elastomers I anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet, und die gleiche Menge von 4,4'-Diaminodiphenylether wurde anstelle von N,N'-Cinnamyliden-1,6-hexandiamin verwendet.

Vergleichsbeispiel 25

[0068] In Beispiel 24 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

Beispiel 25

[0069] In Beispiel 17 wurde die gleiche Menge von Ethylen-Acrylsäureester-Maleinsäuremonoester-Terpolymer (Vamac HG, ein Produkt, hergestellt von E.I. duPont, USA) anstelle des acrylischen Elastomers B verwendet.

Vergleichsbeispiel 26

[0070] In Beispiel 25 wurde kein 2-Mercaptobenzimidazol verwendet.

[0071] Die Ergebnisse der Bestimmung des Druckverformungsrests in den vorangehenden Beispielen 17 bis 25 und den entsprechenden Vergleichsbeispielen 18 bis 26 sind in der folgenden Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8

Bsp. Nr.	Druckverfor- mungsrest (%)	Vgl.-bsp. Nr.	Druckverfor- mungsrest (%)
17	17	18	21
18	20	19	25
19	18	20	21
20	16	21	20
21	15	22	20
22	13	23	18
23	14	24	19
24	18	25	22
25	20	26	26

Bemerkungen

4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin: Nocrak CD, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

FEF-Ruß: Seast GSO, ein Produkt, hergestellt von Tokai Carbon K.K., Japan.

4,4'-Diaminodiphenylether: ein Produkt von Wakayama Seika K.K., Japan.

Di-o-tolylguanidin: Nocceler DT, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

2-Mercaptobenzimidazol: Nocrac MB, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

2-Mercaptomethylbenzimidazol: Nocrac MM, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko K.K., Japan.

Tributylthioharnstoff: Nocrac TBTU, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

Tris(nonylphenyl)phosphit: Nocrac TNP, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluorpropan: ein Produkt, hergestellt von Wakayama Seika K.K., Japan.

4,4'-(p-Phenylendiisopropyliden)dianilin: Bisanilin-P, ein Produkt, hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc., Japan.

Hexamethyldiamincarbamat: Cheminox AC-6, ein Produkt, hergestellt von NOK, Japan.

N,N'-Dicinnamyliden-1,6-hexadiamin: DIAK #3, ein Produkt, hergestellt von E.J. duPont, USA.

Dicatecholboratdi-o-tolylguanidinsalz: Nocceler PR, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid: Nocceler CZ, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

N-Oxyethylen-2-benzothiazolylsulfenamid: Nocceler MSA, ein Produkt, hergestellt von Ouchi Shinko Kagaku K.K., Japan.

Ethylenbissteramid: Armo Wax EBS, ein Produkt, hergestellt von Lion-Akzo K.K., Japan.

Patentansprüche

1. Acrylische Elastomerzusammensetzung, umfassend

(1) ein aus einem aliphatischen ungesättigten Dicarbonsäuremonoalkylester copolymerisiertes acrylisches Elastomer, das erhältlich ist durch Copolymerisation einer Monomerenmischung, enthaltend 0,1 bis 15 Gew.-%, basierend auf der Monomerenmischung, einer Carboxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung,

(2) ein Mercaptobenzimidazol in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, basierend auf 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen enthaltenden acrylischen Elastomers, und entweder

(3a) eine polyfunktionelle Isocyanatverbindung in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, basierend auf 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen enthaltenden acrylischen Elastomers als Vulkanisationsmittel, und

(4a) einen Vulkanisationsbeschleuniger in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-Teilen, basierend auf 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen enthaltenden acrylischen Elastomers,

oder

(3b) eine Diaminverbindung als Vulkanisationsmittel in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, basierend auf 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen enthaltenden acrylischen Elastomers, und

(4b) 0,1 bis 10 Gew.-Teile eines Vulkanisationsbeschleunigers, basierend auf 100 Gew.-Teilen des Carboxylgruppen enthaltenden acrylischen Elastomers.

2. Acrylische Elastomerzusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die polyfunktionelle Isocyanatverbindung als Vulkanisationsmittel (3a) vorliegt und zumindest eines von einem Guanidin, einem quaternären Oniumsalz, einem tertiären Amin und einem tertiären Phosphin als Vulkanisationsbeschleuniger enthalten ist, als Vulkanisationsbeschleuniger (4a).

3. Acrylische Elastomerzusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin eine Diaminverbindung als Vulkanisationsmittel (3b) enthalten ist und zumindest eines aus einem Guanidin, 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undecen-7, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]nonen-5 und deren Salzen als Vulkanisationsbeschleuniger (4b) enthalten sind.

4. Verwendung der acrylischen Elastomerzusammensetzung gemäss irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung eines Dichtungsmaterials.

5. Vulkanisierte acrylische Elastomerzusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren, umfassend den Schritt des Vulkanisierens der acrylischen Elastomerzusammensetzung gemäss irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3.

6. Dichtungsmaterial, enthaltend die vulkanisierte acrylische Elastomerzusammensetzung gemäss Anspruch 5.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen