



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119894948 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202380066330.8

(22) 申请日 2023.09.11

(30) 优先权数据

2022-158465 2022.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/033053 2023.09.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070638 JA 2024.04.04

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中野辰哉 宫内俊明

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 赵青

(51) Int.Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

丙烯酸橡胶、橡胶组合物和交联物

(57) 摘要

一种丙烯酸橡胶,包含(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯和乙烯作为单体单元,以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,羧酸乙烯酯的含量为15质量%以上,乙烯的含量为5质量%以上。

1. 一种丙烯酸橡胶, 包含(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯和乙烯作为单体单元, 以所述丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准, 所述羧酸乙烯酯的含量为15质量%以上, 所述乙烯的含量为5质量%以上。
2. 根据权利要求1所述的丙烯酸橡胶, 其中, 所述乙烯的含量与所述羧酸乙烯酯的含量的质量比为0.1~0.5。
3. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸橡胶, 其中, 所述(甲基)丙烯酸酯包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸烷氧基酯中的至少一种。
4. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸橡胶, 其中, 所述羧酸乙烯酯包含选自乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯中的至少一种。
5. 一种橡胶组合物, 含有权利要求1或2所述的丙烯酸橡胶和交联剂。
6. 一种权利要求5所述的橡胶组合物的交联物。

## 丙烯酸橡胶、橡胶组合物和交联物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及丙烯酸橡胶、橡胶组合物及其交联物。

### 背景技术

[0002] 丙烯酸橡胶的交联物由于耐热性、耐油性、机械特性等物性优异,因此被用作例如汽车的发动机舱内的软管、密封部件等材料。例如专利文献1中作为在不损害常态物性的情况下耐热性、特别是热老化后的断裂时伸长率和残余伸长率(伸びの残留率)优异的丙烯酸橡胶组合物,公开了一种丙烯酸橡胶组合物,是使(甲基)丙烯酸烷基酯100质量份、乙酸乙烯酯1~10质量份和交联位点单体1~3质量份共聚而得到的。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2009—91437号公报

### 发明内容

[0006] 根据本发明人等的研究,发现如果要提高作为丙烯酸橡胶的交联物的机械特性(常态物性)之一的拉伸强度,则该交联物的耐油性有时变差。

[0007] 因此,本发明的一个方面的目的在于提供一种可得到拉伸强度高、耐油性也优异的交联物的丙烯酸橡胶。

[0008] 本发明人等发现:在包含(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯和乙烯作为单体单元的丙烯酸橡胶中,羧酸乙烯酯的含量和乙烯的含量分别为规定含量以上时,能够提供可得到拉伸强度高、耐油性也优异的交联物的丙烯酸橡胶。

[0009] 本发明包含以下方面。

[0010] [1]一种丙烯酸橡胶,包含(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯和乙烯作为单体单元,以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,羧酸乙烯酯的含量为15质量%以上,乙烯的含量为5质量%以上。

[0011] [2]根据[1]所述的丙烯酸橡胶,其中,乙烯的含量与羧酸乙烯酯的含量的质量比为0.1~0.5。

[0012] [3]根据[1]或[2]所述的丙烯酸橡胶,其中,(甲基)丙烯酸酯包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸烷氧基酯中的至少一种。

[0013] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的丙烯酸橡胶,其中,羧酸乙烯酯包含选自乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯中的至少一种。

[0014] [5]一种橡胶组合物,含有[1]~[4]中任一项所述的丙烯酸橡胶和交联剂。

[0015] [6]一种[5]所述的橡胶组合物的交联物。

[0016] 本发明的一个方面可以提供可得到拉伸强度高、耐油性也优异的交联物的丙烯酸橡胶。

### 具体实施方式

[0017] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明,但本发明并不限于实施方式。

[0018] 本发明的一个实施方式为包含(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯和乙烯作为单体单元的丙烯酸橡胶。本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”作为包含丙烯酸酯和与其对应的甲基丙烯酸酯这两者的概念使用。

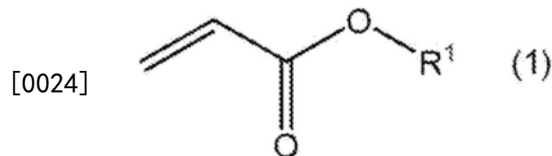
[0019] (甲基)丙烯酸酯优选包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸烷氧基酯中的至少一种。

[0020] (甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基可以为直链状,也可以为支链状。(甲基)丙烯酸烷氧基酯中的烷基的碳原子数可以为1以上,可以为16以下。

[0021] (甲基)丙烯酸烷基酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以为10质量%以上、20质量%以上、30质量%以上、40质量%以上、或50质量%以上,可以为90质量%以下、80质量%以下、70质量%以下、或60质量%以下。

[0022] (甲基)丙烯酸烷基酯包含选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一种,优选包含丙烯酸酯。

[0023] 丙烯酸烷基酯由下述式(1)表示。



[0025] 式中, $R^1$ 表示烷基。

[0026] 丙烯酸烷基酯中的烷基( $R^1$ )可以为直链状,也可以为支链状。丙烯酸烷基酯中的烷基( $R^1$ )的碳原子数可以为1以上,可以为16以下。作为丙烯酸烷基酯的具体例,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-甲基戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸1-金刚烷基酯、丙烯酸环己酯等。这些的丙烯酸烷基酯可以单独使用一种或者组合二种以上使用。

[0027] 丙烯酸烷基酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以为10质量%以上、20质量%以上、30质量%以上、40质量%以上、或50质量%以上,可以为90质量%以下、80质量%以下、70质量%以下、或60质量%以下。

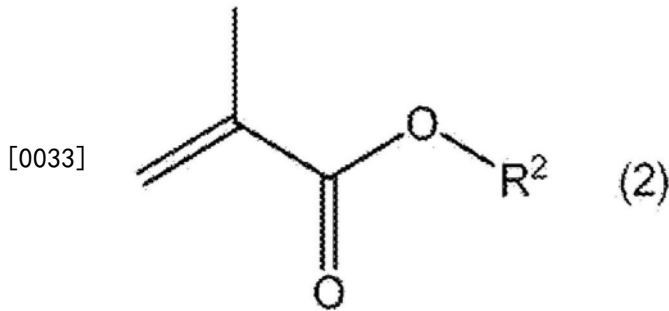
[0028] 从进一步提高丙烯酸橡胶的交联物的耐油性的观点考虑,丙烯酸烷基酯优选包含具有碳原子数3以下的烷基( $R^1$ 为碳原子数3以下的烷基)的丙烯酸烷基酯(第一丙烯酸烷基酯)。丙烯酸烷基酯除了第一丙烯酸烷基酯以外,也可以进一步包含具有碳原子数4以上的烷基( $R^1$ 为碳原子数4以上的烷基)的丙烯酸烷基酯(第二丙烯酸烷基酯)。

[0029] 第一丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数可以为1以上,可以为2以下,也可以为2。第一丙烯酸烷基酯优选丙烯酸乙酯。第二丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数可以为8以下、6以下、或5以下,也可以为4。第二丙烯酸烷基酯优选为丙烯酸正丁酯。

[0030] 第一丙烯酸烷基酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以为10质量%以上、20质量%以上、30质量%以上、40质量%以上、或50质量%以上,可以为90质量%以下、80质量%以下、70质量%以下、或60质量%以下。

[0031] 第二丙烯酸烷基酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以为5质量%以上、10质量%以上、或20质量%以上,可以为60质量%以下、50质量%以下、或40质量%以下。

[0032] 甲基丙烯酸烷基酯由下述式(2)表示。

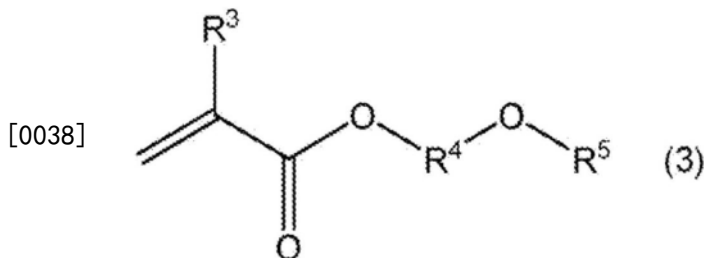


[0034] 式中, $R^2$ 表示烷基。

[0035] 甲基丙烯酸烷基酯中的烷基( $R^2$ )可以为直链状,也可以为支链状。甲基丙烯酸烷基酯中的烷基( $R^2$ )的碳原子数可以为1以上,可以为4以下,优选为2以上或3以上,也可以为3。作为甲基丙烯酸烷基酯的具体例,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯等。这些甲基丙烯酸烷基酯可以单独使用一种或者组合二种以上使用。从提高丙烯酸橡胶的耐热性的观点考虑,甲基丙烯酸烷基酯优选为甲基丙烯酸正丁酯。

[0036] 甲基丙烯酸烷基酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以为5质量%以上、7质量%以上、或10质量%以上,可以为30质量%以下、20质量%以下、或15质量%以下。

[0037] (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯由下述式(3)表示。



[0039] 式中, $R^3$ 表示氢原子或甲基, $R^4$ 表示亚烷基, $R^5$ 表示烷基。

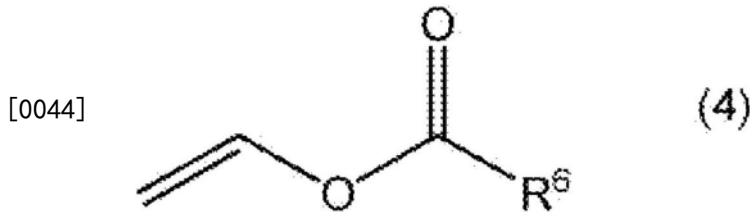
[0040] (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯中的亚烷基( $R^4$ )和烷基( $R^5$ )可以分别为直链状或支链状。(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯中的亚烷基( $R^4$ )的碳原子数可以为1以上或2以上,可以为4以下或3以下。(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯中的烷基( $R^5$ )的碳原子数可以为1以上,可以为4以下、3以下、或2以下。

[0041] 作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯的具体例,可举出(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-正丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-正丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸3-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-正丙氧基丙酯、和丙烯酸2-正丁氧基丙酯。这些(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯可以单独使用一种或者组合二种以上使用。

[0042] (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以

为5质量%以上、10质量%以上、或15质量%以上,可以为30质量%以下、25质量%以下、或20质量%以下。

[0043] 羧酸乙烯酯优选下述式(4)表示的羧酸乙烯酯(脂肪族一元羧酸的乙烯酯)。



[0045] 式中,R<sup>6</sup>表示烷基。

[0046] R<sup>6</sup>表示的烷基可以为直链状,也可以为支链状。R<sup>6</sup>表示的烷基的碳原子数可以为1以上、可以为12以下、11以下、10以下、或9以下。作为羧酸乙烯酯的具体例,可举出乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、和特戊酸乙烯酯。羧酸乙烯酯优选包含选自乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯中的至少一种,更优选包含乙酸乙烯酯。

[0047] 羧酸乙烯酯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,从得到拉伸强度高、耐油性也优异的交联物的观点考虑,为15质量%以上,从更容易得到该交联物的观点考虑,优选可以为17质量%以上、20质量%以上、25质量%以上、30质量%以上、或35质量%以上,可以为80质量%以下、75质量%以下、70质量%以下、60质量%以下、50质量%以下、或40质量%以下。

[0048] 乙烯的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,从得到拉伸强度高、耐油性也优异的交联物的观点考虑,为5质量%以上,从更容易得到该交联物的观点考虑,优选可以为6质量%以上、7质量%以上、8质量%以上、9质量%以上、或10质量%以上,可以为20质量%以下、17质量%以下、或15质量%以下。

[0049] 从更容易得到拉伸强度高、耐油性也优异的交联物的观点考虑,乙烯的含量与羧酸乙烯酯的含量的质量比(乙烯的含量/羧酸乙烯酯的含量)优选为0.1~0.5。该质量比的下限值可以为0.12、0.14、0.16、或0.18。该质量比的上限值可以为0.4、0.3、0.25、0.23、或0.21。

[0050] 丙烯酸橡胶可以进一步含有交联位点单体作为单体单元。交联位点单体是可与(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯和乙烯共聚且具有形成交联位点(也称为交联点)的交联性基团的单体。交联位点单体具有聚合性碳-碳双键,例如,具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基、甲基烯丙基、乙烯基、或亚烯基。作为交联性基团,例如,可举出羧基、环氧基和活性氯基。交联位点单体可以具有这些交联性基团的一种或二种以上。本说明书中,可以属于(甲基)丙烯酸酯和羧酸乙烯酯中任一个以及交联位点单体这两者的单体被分类为交联位点单体。

[0051] 对于具有羧基作为交联性基团的交联位点单体,例如,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、和马来酸单烷基酯。

[0052] 对于具有环氧基作为交联性基团的交联位点单体,例如,可举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、和甲基烯丙基缩水甘油醚。

[0053] 对于具有活性氯基作为交联性基团的交联位点单体,例如,可举出2-氯乙基乙烯

基醚、2-氯乙基丙烯酸酯、乙烯基苄基氯、氯乙酸乙烯酯、和氯乙酸烯丙酯。

[0054] 交联位点单体的含量以丙烯酸橡胶中的单体单元总量为基准,可以为0.5质量%以上、1质量%以上、或1.5质量%以上,可以为10质量%以下、7质量%以下、或4质量%以下。

[0055] 丙烯酸橡胶可以含有可与上述单体共聚的其它单体作为单体单元。作为其它单体,例如,可举出烷基乙烯基酮、乙烯基醚、烯丙基醚、乙烯基芳香族化合物、乙烯腈、马来酸二烷基酯、富马酸二烷基酯、衣康酸二烷基酯、柠康酸二烷基酯、中康酸二烷基酯、2-戊烯二酸二烷基酯、和乙炔二羧酸二烷基酯。

[0056] 通过利用乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合、本体聚合等公知的聚合方法、优选通过悬浮聚合使上述单体共聚而得到丙烯酸橡胶。

[0057] 上述共聚中,可以制备包含构成丙烯酸橡胶的所有单体的单体混合液,对单体混合液压入乙烯并引发聚合。另外,上述共聚中,优选分批添加羧酸乙烯酯,更优选分批添加羧酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸酯。

[0058] 上述共聚中,进一步优选利用以下方法进行聚合。

[0059] 首先,制备含有一部分所使用的羧酸乙烯酯的单体混合液,并且另外制备剩余部分的所使用的羧酸乙烯酯或其溶液以及全部所使用的(甲基)丙烯酸酯或其溶液。接着,对上述单体混合液压入乙烯,引发聚合,在引发聚合的同时将上述剩余部分的羧酸乙烯酯或其溶液和上述所有(甲基)丙烯酸酯或其溶液以恒定速度添加到体系中直至聚合结束。此时,上述单体混合液中使用的一部分羧酸乙烯酯与上述剩余部分的羧酸乙烯酯以质量比(一部分羧酸乙烯酯:剩余部分的羧酸乙烯酯)计,优选为10:90~70:30,更优选为20:80~60:40。

[0060] 本发明的另一个实施方式为含有上述丙烯酸橡胶的橡胶组合物。橡胶组合物可以进一步含有交联剂。橡胶组合物可以进一步含有交联促进剂。该情况下,可以通过将该橡胶组合物以交联温度以下的温度进行混炼后以规定的交联温度进行加热而得到交联物。本发明的另一个实施方式为上述的橡胶组合物的交联物。

[0061] 交联时的加热条件可以根据橡胶组合物的配合、交联剂的种类而适当地设定。加热温度可以为100°C以上,可以为200°C以下。加热时间可以为1小时以上,可以为10小时以下。作为加热的方法,可以使用热压加热、蒸气加热、烘箱加热等橡胶的交联中使用的方法。

[0062] 对橡胶组合物进行混炼、成型、交联的装置和对橡胶组合物的交联物进行混炼、成型的装置可以使用通常对橡胶组合物使用的装置。作为混炼装置,可以使用滚筒、捏合机、班伯里密炼机、密闭式混合机、双轴挤出机等。

[0063] 交联剂只要是丙烯酸橡胶的交联中通常使用的交联剂即可,没有特别限定。作为交联剂,例如,可举出胺化合物、咪唑化合物、有机过氧化物、以及具有两个以上的(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0064] 橡胶组合物中的交联剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,可以为0.1质量份以上、0.5质量份以上、或1质量份以上,可以为15质量份以下、10质量份以下、或5质量份以下。

[0065] 交联促进剂只要是丙烯酸橡胶的交联中通常使用的交联促进剂即可,没有特别限定。作为交联促进剂,例如,可举出噻嗪化合物、季鏷盐、胍化合物、叔膦化合物、弱酸的碱金属盐、和二氮杂双环烯烃化合物。

[0066] 交联促进剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,可以为0.1质量份以上、0.2质量份以上、或0.3质量份以上、可以为5质量份以下、4质量份以下、或3质量份以下。

[0067] 橡胶组合物可以进一步含有填充剂(增强剂)。作为填充剂,例如,可举出炭黑、二氧化硅、滑石和碳酸钙。填充剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,例如,可以为30质量份以上,可以为100质量份以下。

[0068] 橡胶组合物可以进一步含有润滑剂。作为润滑剂,例如,可举出液体石蜡、硬脂酸、硬脂胺、脂肪酸锌、脂肪酸酯、和有机硅。润滑剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,例如,可以为0.1质量份以上,可以为10质量份以下。

[0069] 橡胶组合物可以进一步含有防老化剂。作为防老化剂,例如,可举出胺系防老化剂和酚系防老化剂。防老化剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,例如,可以为0.1质量份以上,可以为10质量份以下。

[0070] 橡胶组合物可以进一步含有表面活性剂。作为表面活性剂,例如可举出烷基硫酸酯盐。表面活性剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,例如,可以为0.1质量份以上,可以为10质量份以下。

[0071] 橡胶组合物可以进一步含有脱模剂。作为脱模剂,例如可举出磷酸酯。脱模剂的含量相对于丙烯酸橡胶100质量份,例如,可以为0.1质量份以上,可以为10质量份以下。

[0072] 上述橡胶组合物适合用作密封(也称为密封部件)用或软管(也称为软管部件)用橡胶组合物。另外,该橡胶组合物也可以用作防振橡胶(也称为防振橡胶部件)用或电线包覆橡胶(也称为电线包覆橡胶部件)用的橡胶组合物。上述的橡胶组合物的交联物适合用作密封件或软管。即,本发明的另一个实施方式为包含上述交联物的密封件或软管。另外,该交联物也可以用作防振橡胶或电线包覆橡胶。即,本发明的另一个实施方式为包含上述交联物的防振橡胶。作为软管(软管部件),可举出橡胶软管等。作为密封件(密封部件),例如,可举出垫圈、密封圈等。这些部件可以仅由橡胶组合物的交联物构成,也可以具备该交联物和其它部件。

[0073] 作为软管(软管部件)的具体例,例如,可举出汽车、建筑机械、液压设备等的变速箱油冷却器软管、发动机油冷却器软管、空气管道软管、涡轮增压机中间冷却器软管、热气软管、散热器软管、动力转向软管、燃料系统用软管、排水系统用软管等。软管部件可以在软管的中间层或最外层具有强化线或丝线。

[0074] 作为密封件(密封部件)的具体例,例如,可举出发动机盖罩垫圈、油底壳垫圈、油封、唇形密封圈、O形环、变速箱密封垫圈、曲轴、凸轮轴密封垫圈、阀杆、动力转向密封、皮带罩密封圈、等速万向节防尘罩材料和齿条小齿轮防尘罩材料等。

[0075] 作为防振橡胶(防振橡胶部件)的具体例,例如,可举出减震滑轮、中心支撑垫、悬挂衬套等。

[0076] 实施例

[0077] 以下,基于实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限定于实施例。

[0078] [实施例1]

[0079] (丙烯酸橡胶的制造)

[0080] 向内容积40升的耐压反应容器中投入乙酸乙烯酯5kg、部分皂化聚乙烯醇的5质量%水溶液(聚乙烯醇的皂化度:88摩尔%)12kg和乙酸钠31g,预先用搅拌机进行充分混

合,制成均匀悬浮液。另外,另行准备乙酸乙烯酯5kg和丙烯酸烷基酯(丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)3kg。将容器内上部的空气用氮置换后,向容器上部以5MPa的压力压入乙烯。继续进行搅拌,将容器内保持在55°C后,加入叔丁基过氧化氢水溶液(1.6质量%)2升,引发聚合。在引发聚合的同时将上述另行准备的乙酸乙烯酯和上述另行准备的丙烯酸烷基酯以恒定速度添加至反应结束。将容器内温度保持在55°C,6小时后结束反应。在得到的共聚物中添加硼酸钠水溶液(3.5质量%)7升使共聚物固化。接下来,将固化的共聚物水洗后,进行脱水和干燥而得到丙烯酸橡胶。

[0081] 对于得到的丙烯酸橡胶的单体组成,利用<sup>1</sup>H-NMR(Bruker公司制,AVANCE III HD500)对将丙烯酸橡胶溶解于氯仿中的溶液进行测定。

[0082] (橡胶组合物的制备)

[0083] 接着,将得到的丙烯酸橡胶100质量份、填充剂(炭黑,东海碳素公司制“SEAST S0”)50质量份、润滑剂A(硬脂酸,花王公司制“LUNAC S-90”)1质量份、胺系防老化剂(大内新兴化学工业公司制NOCRAC CD)0.5质量份、脱模剂(脂肪酸·脂肪酸酯·胺·润湿剂混合物,Axel公司制“MOLD WIZ INT-21G”)0.5质量份、交联剂A(日油公司制“PERBUTYL P-40”)8质量份、交联剂B(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,DIC公司制“Monocizer TD-1500”)3质量份和交联促进剂A(吩噻嗪,精工化学公司制)0.5质量份利用8英寸开放式辊炼机进行混炼,得到橡胶组合物。

[0084] (交联物的制作)

[0085] 将得到的橡胶组合物分出厚度2.4mm的片材后,使用加压硫化机,在170°C、以4MPa的压力进行20分钟加热和加压,得到橡胶组合物的一次交联物。接着,对一次交联物在齿轮烘箱内进行170°C、4小时的加热,得到橡胶组合物的二次交联物。

[0086] (拉伸强度的测定)

[0087] 按照JIS K6251:2010来测定得到的二次交联物的拉伸强度。

[0088] (耐油性的评价)

[0089] 使用得到的一次交联物,按照JIS K6250:2019来制作评价用样品后,按照JIS K6258:2016,在150°C、72小时的条件下将评价用样品浸渍于IRM903油中。对浸渍前后的评价用样品的体积变化率 $\Delta V(\%)$ 进行测定。

[0090] [实施例2~4]

[0091] 如表1所示地变更单体的组成,除此以外,与实施例1同样地进行丙烯酸橡胶的制造、橡胶组合物的制备和交联物的制作。对于得到的丙烯酸橡胶,与实施例1同样地计算单体组成。对于得到的二次交联物,与实施例1同样地测定拉伸强度。另外,对于得到的一次交联物,与实施例1同样地评价耐油性。

[0092] [实施例5]

[0093] 如表1所示地变更单体组成,除此以外,与实施例1同样地制造丙烯酸橡胶。单体组成与实施例1同样地计算。

[0094] 接着,将得到的丙烯酸橡胶100质量份、填充剂(炭黑,东海碳素公司制“SEAST S0”)50质量份、润滑剂A(硬脂酸,花王公司制“LUNAC S-90”)1质量份、胺系防老化剂(大内新兴化学工业公司制NOCRAC CD)0.5质量份、脱模剂(脂肪酸·脂肪酸酯·胺·润湿剂混合物,Axel公司制“MOLD WIZ INT-21G”)0.5质量份、交联剂C(1-(2-氰乙基)-2-甲基咪

唑, 四国化成工业公司制“CN-25”) 1.7质量份、交联促进剂B(苯甲酸铵, 大内新兴公司制“VULNOC AB”) 0.3质量份和表面活性剂(十二烷基硫酸钠, 花王公司制“EMAL 0”) 1质量份利用8英寸开放式辊炼机进行混炼, 得到橡胶组合物。

[0095] 使用得到的橡胶组合物与实施例1同样地制作交联物。对于得到的二次交联物, 与实施例1同样地进行拉伸强度的测定和耐油性的评价。

[0096] [比较例1]

[0097] 作为丙烯酸橡胶, 使用市售品的丙烯酸橡胶(Du Pont公司制“VAMAC DP”)。该丙烯酸橡胶为包含丙烯酸烷基酯和乙烯且不包含羧酸乙烯酯的丙烯酸橡胶。

[0098] 接着, 将该丙烯酸橡胶100质量份、填充剂(炭黑, 东海碳素公司制“SEAST S0”) 40质量份、润滑剂A(硬脂酸, 花王公司制“LUNAC S-90”) 1质量份、胺系防老化剂(大内新兴化学工业公司制NOCRAC CD) 0.5质量份、脱模剂(脂肪酸·脂肪酸酯·胺·润湿剂混合物, Axel公司制“MOLD WIZ INT-21G”) 0.5质量份、润滑剂B(硬脂胺, 花王公司制“FARMIN 80S”) 0.3质量份、交联剂A(日油公司制“PERBUTYL P-40”) 8质量份和交联剂B(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, DIC公司制“Monocizer TD-1500”) 3质量份利用8英寸开放式辊炼机进行混炼, 得到橡胶组合物。

[0099] 使用得到的橡胶组合物与实施例1同样地制作交联物。对于得到的二次交联物, 与实施例1同样地测定拉伸强度。另外, 对于得到的一次交联物, 与实施例1同样地评价耐油性。

[0100] [比较例2]

[0101] 向内容积40升的耐压反应容器中投入包含表1所示的单体(其中, 不包括乙烯)的单体混合液13kg、部分皂化聚乙烯醇的5质量%水溶液(聚乙烯醇的皂化度: 88摩尔%) 12kg和乙酸钠31g, 预先利用搅拌机进行充分混合, 制成均匀悬浮液。将容器内上部的空气用氮置换后, 向容器上部以5MPa的压力压入乙烯。继续进行搅拌, 将容器内保持在55°C后, 加入叔丁基过氧化氢水溶液(1.6质量%) 2升, 引发聚合。将容器内温度保持在55°C, 6小时后结束反应。在得到的共聚物中添加硼酸钠水溶液(3.5质量%) 7升使共聚物固化。接着, 将固化的共聚物水洗后, 进行脱水和干燥而得到丙烯酸橡胶。对于得到的丙烯酸橡胶, 与实施例1同样地计算单体组成。应予说明, 单体的组成如表1所示。

[0102] 接着, 将得到的丙烯酸橡胶100质量份、填充剂(炭黑, 东海碳素公司制“SEAST S0”) 50质量份、润滑剂A(硬脂酸, 花王公司制“LUNAC S-90”) 1质量份、胺系防老化剂(大内新兴化学工业公司制NOCRAC CD) 0.5质量份、交联剂C(1-(2-氰乙基)-2-甲基咪唑, 四国化成工业公司制“CN-25”) 1.4质量份、交联促进剂B(苯甲酸铵, 大内新兴公司制“VULNOC AB”) 0.3质量份和表面活性剂(十二烷基硫酸钠, 花王公司制“EMAL0”) 1质量份利用8英寸开放式辊炼机进行混炼, 得到橡胶组合物。

[0103] 使用得到的橡胶组合物与实施例1同样地制作交联物。对于得到的二次交联物, 与实施例1同样地进行拉伸强度的测定和耐油性的评价。

[0104] [比较例3]

[0105] 如表1所示地变更单体的组成, 除此以外, 与比较例2同样地制造丙烯酸橡胶。对于得到的丙烯酸橡胶, 与实施例1同样地计算单体组成。

[0106] 接着, 将得到的丙烯酸橡胶100质量份、填充剂(炭黑, 东海碳素公司制“SEAST

S0”)60质量份、润滑剂A(硬脂酸,花王公司制“LUNAC S—90”)1质量份、胺系防老化剂(大内新兴化学工业公司制NOCRAC CD)1质量份、润滑剂B(硬脂胺,花王公司制“FARMIN 80S”)0.3质量份、交联剂D(六亚甲基二胺氨基甲酸酯,Viton公司制“VC—1”)0.4质量份和交联促进剂C(活性胺与延迟剂的合成混合物,LANXESS公司制“Rhenogran XLA—60”)1.2质量份利用8英寸开放式辊炼机进行混炼,得到橡胶组合物。

[0107] 使用得到的橡胶组合物与实施例1同样地制作交联物。对于得到的二次交联物,与实施例1同样地进行拉伸强度的测定和耐油性的评价。

[0108] 将实施例和比较例中使用的各丙烯酸橡胶中的单体组成、以及各实施例和比较例中的拉伸强度的测定结果和耐油性的评价结果示于表1。

[0109] [表1]

[0110]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
单体组成 (质量%)	丙烯酸乙酯	17	57	68	77	市售品 (包含丙烯酸 烷基酯和 乙烯)	44	72
	丙烯酸丁酯	-	-	-	-		36	27
	乙酸乙烯酯	69	36	26	18		14	-
	乙烯	14	7	6	6		3	2
	甲基丙烯酸 缩水甘油酯 马来酸 单丁酯	-	-	-	-		1.5	1.6
拉伸强度 (MPa)	15.0	15.2	14.5	13.7	15.8	17.8	12.5	12.7
耐油性 $\Delta V$ (%)	+10	+10	+14	+18	+11	+45	+26	+23

[0111] 实施例1~5的丙烯酸橡胶得到了拉伸强度高、耐油性也优异交联物。另一方面，比较例1的丙烯酸橡胶虽然可得到拉伸强度较高的交联物，但交联物的耐油性明显较差。另外，比较例2~3的丙烯酸橡胶的交联物的拉伸强度低。