

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4350893号  
(P4350893)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int.Cl.

F I

**C O 8 F 255/02** (2006.01) C O 8 F 255/02  
**C O 8 F 255/04** (2006.01) C O 8 F 255/04  
**C O 8 F 279/02** (2006.01) C O 8 F 279/02  
**C O 9 K 3/10** (2006.01) C O 9 K 3/10  
**C O 8 F 265/06** (2006.01) C O 8 F 265/06

E

請求項の数 16 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-528640 (P2000-528640)  
 (86) (22) 出願日 平成11年1月20日(1999.1.20)  
 (65) 公表番号 特表2002-501109 (P2002-501109A)  
 (43) 公表日 平成14年1月15日(2002.1.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/001181  
 (87) 国際公開番号 W01999/037731  
 (87) 国際公開日 平成11年7月29日(1999.7.29)  
 審査請求日 平成18年1月18日(2006.1.18)  
 (31) 優先権主張番号 60/072,109  
 (32) 優先日 平成10年1月21日(1998.1.21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 597035953  
 デュポン パフォーマンス エラストマー  
 ズ エルエルシー  
 アメリカ合衆国 19809 デラウェア  
 州 ウイルミントン ベルビュー パーク  
 ウエイ300  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫  
 (72) 発明者 ルーピング クリスチャン  
 スイス シーエイチー1213 ペティト  
 ランシー ルート デ チャンシー 4  
 O

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV硬化性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱的に安定性で、硬化可能なラバーコンパウンディング用エラストマー組成物であって、

a) i) エチレンと、アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、および $C_2 \sim C_8$ カルボン酸のビニルエステルからなる群から選択されるモノマーとを含有するコポリマー、ならびに

ii)  $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートのホモポリマー、および $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートと40重量パーセントまでのモノビニルモノマーとのコポリマーからなる群から選択されるアルキルアクリレートポリマー、

からなる群から選択される80～95重量パーセントのエラストマーと、

b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から選択される2～30重量パーセントの多官能性架橋剤と、

c) 0.2～5.0重量パーセントのUV開始剤と、

を含有し、成分a)、b)およびc)の各重量パーセントは、成分a)、b)およびc)の合計重量に基づき、

ただしラテックス重合体エマルジョンと多官能性(メタ)アクリレートを含む組成物であって、前記エマルジョン中のラテックス重合体は47モル%より以上のアクリレートを含  
有しており、かつ28より低いガラス転移温度を有している組成物を除くことを特徴と  
する組成物。

## 【請求項 2】

熱的に安定性で、硬化可能なラバーコンパウンディング用エラストマー組成物であって、

- a) ジエンと不飽和ニトリルとのコポリマー、およびジエンと不飽和ニトリルとの水素化コポリマーからなる群から選択されるジエンコポリマーである 80 ~ 95 重量パーセントのエラストマーと、
  - b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から選択される 2 ~ 30 重量パーセントの多官能性架橋剤と、
  - c) 0.2 ~ 5.0 重量パーセントの UV 開始剤と、
- を含有し、成分 a)、b) および c) の各重量パーセントは、成分 a)、b) および c) の合計重量に基づき、
- かつ当該エラストマー組成物はフィラーを含まないことを特徴とする組成物。

10

## 【請求項 3】

前記組成物はシール部材用であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

物品にシールを適用する方法であって、

- A) 25 と 250 の間の温度で、
    - a) i) エチレンと、アクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、メタクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、および  $C_2 \sim C_8$  カルボン酸のビニルエステルからなる群から選択されるモノマーとを含有するコポリマー、ならびに
    - ii)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートのホモポリマー、および  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートと 40 重量パーセントまでのモノビニルモノマーとのコポリマーからなる群から選択されるアルキルアクリレートポリマー、
 からなる群から選択される 80 ~ 95 重量パーセントのエラストマーと、
  - b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から選択される 2 ~ 30 重量パーセントの多官能性架橋剤と、
  - c) 0.2 ~ 5.0 重量パーセントの UV 開始剤と、
- を配合して、熱的に安定性で、硬化可能な、押出可能なラバーコンパウンディング用混合物を形成する工程、
- 但し、成分 a)、b) および c) の各重量パーセントは、成分 a)、b) および c) の合計重量に基づく、
- B) 未硬化のシールを形成するために所望される形状および厚さで、前記物品に前記押出可能な混合物を付着させる工程、および
- C) 前記未硬化のシールに、該シールが硬化するのに十分な時間にわたって紫外線を照射する工程
- を具えることを特徴とする方法。

20

30

## 【請求項 5】

物品にシールを適用する方法であって、

- A) 未硬化のシールを形成するために所望される形状および厚さで、前記物品に熱的に安定で、硬化可能な、押出可能なラバーコンパウンディング用組成物を付着させる工程であって、
- 前記組成物が、
- a) i) エチレンと、アクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、メタクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、および  $C_2 \sim C_8$  カルボン酸のビニルエステルからなる群から選択されるモノマーとを含有するコポリマー、ならびに
  - ii)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートのホモポリマー、および  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートと 40 重量パーセントまでのモノビニルモノマーとのコポリマーからなる群から選択されるアルキルアクリレートポリマー、
- からなる群から選択される 80 ~ 95 重量パーセントのエラストマーと、
- b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から選択される

40

50

2 ～ 30 重量パーセントの多官能性架橋剤と、  
c) 0.2 ～ 5.0 重量パーセントのUV開始剤と、  
を含有し、成分a)、b)およびc)の各重量パーセントは、成分a)、b)およびc)  
の合計重量に基づく組成物であり、および  
B) 前記未硬化のシールに、該シールが硬化するのに十分な時間にわたって紫外線を照射  
する工程  
を具えることを特徴とする方法。

【請求項6】

物品にシールを適用する方法であって、  
A) 25 と 250 の間の温度で、  
a) ジエンと不飽和ニトリルとのコポリマー、およびジエンと不飽和ニトリルとの水素化  
コポリマーからなる群から選択されるジエンコポリマーである80～95重量パーセント  
のエラストマーと、  
b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から選択される  
2 ～ 30 重量パーセントの多官能性架橋剤と、  
c) 0.2 ～ 5.0 重量パーセントのUV開始剤と、  
を配合して、熱的に安定性で、硬化可能な、押出可能なラバーコンパウンディング用混合  
物を形成する工程、  
但し、成分a)、b)およびc)の各重量パーセントは、成分a)、b)およびc)の合  
計重量に基づく、  
B) 未硬化のシールを形成するために所望される形状および厚さで、前記物品に前記押出  
可能な混合物を付着させる工程、および  
C) 前記未硬化のシールに、該シールが硬化するのに十分な時間にわたって紫外線を照射  
する工程  
を具え、  
かつ当該エラストマー組成物はフィラーを含まないことを特徴とする方法。

【請求項7】

エラストマーシール及びガスケットの製造方法であって、  
A) 請求項1または2に記載の熱的に安定性で、硬化可能なラバーコンパウンディング用  
エラストマー組成物を25 から250 までの温度まで加熱し、所望の厚さである未硬  
化のシール又はガスケットを形成するために前記組成物を基体上に付着させる工程、  
B) エラストマー組成物のエラストマー成分が、エラストマー組成物の多官能性架橋剤と  
反応することにより鎖間及び鎖内架橋を形成して、前記未硬化のシール及びガスケットが  
硬化するのに十分な時間にわたって、前記未硬化のシール及びガスケットに紫外線を照射  
する工程、  
を具えることを特徴とする方法。

【請求項8】

前記物品は、熱可塑性樹脂材料又は金属を含むことを特徴とする請求項4から5のい  
ずれか一つに記載の方法。

【請求項9】

前記基体は、熱可塑性樹脂材料又は金属を含むことを特徴とする請求項7に記載の方法  
。

【請求項10】

請求項1または2に記載の硬化可能なラバーコンパウンディング用エラストマー組成物  
から製造されたことを特徴とする成形物。

【請求項11】

請求項4から請求項9のいずれか一つに記載の方法で製造されたことを特徴とする硬化  
成形物。

【請求項12】

前記成形物はエラストマーシール又はガスケットであることを特徴とする請求項11に

10

20

30

40

50

記載の硬化成形物。

【請求項 1 3】

硬化したエラストマーシール又はガスケットが接着されている基体であって、前記エラストマーシール又はガスケットは請求項 1 または 2 に記載の硬化可能なラバーコンパウンディング用エラストマー組成物から製造され、そしてエラストマーシール及びガスケットは前記基体上に所定の位置に直接的形成されていることを特徴とする基体。

【請求項 1 4】

熱可塑性樹脂物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の基体。

【請求項 1 5】

金属物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の基体。

10

【請求項 1 6】

自動車部品であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、紫外（UV）線に曝すことにより硬化可能であるエラストマー組成物に関する。さらに、本発明は、迅速にエラストマーシールを硬化する方法に関し、未硬化ポリマー組成物を、シール要素またはシールされるべき表面に直接塗布することにより、そのシールが形成されることを特徴とする。

【0002】

20

(発明の背景)

エラストマー組成物は、そのような組成物に最適なゴム特性を与える架橋した網状構造を発達させるために、加硫、すなわち硬化工程を必要とする。典型的に、その硬化プロセスは、圧縮成形またはトランスファー成形方法に基づき、硬化剤および他の添加剤と十分にコンパウンドされたエラストマーは、金型に入れられ、ついでその金型は加圧下で加熱される。成形プロセスの間に使用される高められた温度は、エラストマーと硬化剤との化学反応を引き起こし、それによって架橋生成物を製造する。商業規模で製造される大部分のエラストマーシールは、このようなプロセスを使用して硬化される。一般的に、このように製造されるエラストマーシールおよびガスケットは、シールされるべき物品に手作業で取り付けられる。代わりに、接着剤が使用されて物品にシール部材を付けることもときどきある。そのような取り付け方法は、すべての場合に十分に満足というわけではなく、特に、シール部材が熱可塑性樹脂物品に取り付けられなければならない場合には満足ではない。

30

【0003】

例えば、エラストマーガスケットは、自動車のエンジンにおいて使用されるロッカーカバーのような溝付きの部品に対するシール部材としてしばしば使用される。そのようなガスケットは、熱および油の影響に対して耐性でなければならない。伝統的に、エチレンアルキルアクリレートコポリマーラバーのような硬化した耐油性エラストマー組成物は、手作業でその溝に取り付けられる。今では、多くの自動車部品は、金属よりもむしろ高機能性熱可塑性材料から形成される。溝付きの熱可塑性樹脂部品へのエラストマーシール部材の手作業による適用は、多くの時間を必要とするプロセスである。さらに、その場でシールを硬化することは、硬化温度が、またはいくつかの場合には後硬化温度が、通常は、熱可塑性プラスチックの変形を引き起こすのに十分に高いために、実用的ではない。その硬化温度は下げられても、硬化速度が遅すぎる。したがって、未硬化状態で物品または溝に容易に塗布でき、そして低温硬化方法に適したエラストマー組成物は、取り付けられたシール部材を有する熱可塑性樹脂物品の製造において特に有用である。

40

UV硬化プロセスは、エラストマーを室温で硬化するために使用されている。例えば、欧州特許第 4 8 6 2 7 8 号は、ラテックスポリマーエマルジョンと多官能性（メタ）アクリレートとを含有する水性ベースのUV硬化可能な塗料組成物を開示する。そのラテックスポリマーは、アクリレート含量が 4 7 モルパーセントを超え、そしてガラス転移温度（T

50

g) が 28 以下である。日本国特許出願である特開平 6 - 116546 号は、光硬化可能な樹脂、(メタ)アクリレートモノマー、有機または無機フィラー、熱可塑性樹脂またはポリイソブチレンのいずれかである光硬化タイプのシーラント、および光または熱硬化開始剤を含有するシーラント組成物を開示する。しかしながら、耐油性シーリング要素の製造に適当なエラストマー組成物から形成される UV 硬化可能な組成物は、先行技術には開示されていない。

#### 【0004】

##### (発明の要旨)

本発明は、低温で架橋されることが可能である硬化可能な、耐油性エラストマー組成物に関する。特に、本発明は、熱的に安定性の、硬化可能なエラストマー組成物であって、

a) i) エチレンと、アクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、メタクリル酸

の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、および  $C_2 \sim C_8$  カルボン酸のビニルエ

ステルからなる群から選択されるモノマーとを含有するコポリマー、

ii)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートのホモポリマー、および  $C_1 \sim C_{10}$

アルキルアクリレートと 40 重量パーセントまでのモノビニルモノマー

とのコポリマーからなる群から選択されるアルキルアクリレートポリマ

ー、および

iii) ジエンと不飽和ニトリルとのコポリマー、およびジエンと不飽和ニ

トリルとの水素化コポリマーからなる群から選択されるジエンコポリマ

ー、

からなる群から選択される 80 ~ 95 重量パーセントのエラストマーと、

b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から選

択される少なくとも 2 重量パーセントの多官能性架橋剤と、

c) 0.2 から 5.0 重量パーセントの UV 開始剤と、

を含有し、成分 a)、b) および c) の各重量パーセントは、成分 a)、b) および c) の合計重量に基づくことを特徴とする組成物に関する。

#### 【0005】

本発明は、さらに、物品にシールを適用する方法であって、

A) 25 と 250 の間の温度で、

a) i) エチレンと、アクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、メタクリル

酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、および  $C_2 \sim C_8$  カルボン酸のビニ

ルエステルからなる群から選択されるモノマーとを含有するコポリ

マー、

ii)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートのホモポリマー、および  $C_1 \sim C_{10}$

アルキルアクリレートと 40 重量パーセントまでのモノビニルモノ

マーとのコポリマーからなる群から選択されるアルキルアクリレー

トポリマー、および

iii) ジエンと不飽和ニトリルとのコポリマー、およびジエンと不飽和

ニトリルとの水素化コポリマーからなる群から選択されるジエンコボ

リマー、

からなる群から選択される 80 ~ 95 重量パーセントのエラストマーと、

b) 多官能性アクリル架橋剤および多官能性メタクリル架橋剤からなる群から

選択される少なくとも 2 重量パーセントの多官能性架橋剤と、

c) 0.2 から 5.0 重量パーセントの UV 開始剤と、

を配合して、熱的に安定性の、硬化可能な、押出可能な混合物を形成する工程、但し、成分 a)、b) および c) の各重量パーセントは、成分 a)、b) および c) の合計重量に基づく、

B) 未硬化のシールを形成するために所望される形状および厚さで、前記物品に前記押出可能な混合物を付着する工程、および

C) 前記未硬化のシールに、該シールが硬化するのに十分な時間にわたって紫外線を照射

10

20

30

40

50

する工程

を具えることを特徴とする方法に関する。

【0006】

(発明の詳細な説明)

本発明の熱的に安定性の硬化可能な組成物は、3成分：耐油性エラストマー、多官能性アクリルまたはメタクリル架橋剤、およびUV開始剤を含有する。その組成物は紫外線的作用により硬化可能であるが、それらは、未硬化のエラストマー配合物を加工するために、例えば、混合または押出し操作において使用される温度で熱的に安定性である。そのような温度は、一般的に25 から250 の範囲である。熱的に安定性とは、その組成物が自然に架橋網目を形成しない、すなわち硬化しないことを意味する。すなわち、Moving Die Rheometerにおいてその加工温度に30分間当てたときに、トルクにおいて実質的な増加がない(すなわち、1dNmより小さい増加)ことによって示されるように、その加工温度に加熱されたときに、その組成物の粘度は初期値の±50%以内で一定のままである。適当な加工温度は、使用される特定のUV開始剤およびアクリルまたはメタクリル架橋剤の分解温度に依存する。しかしながら、加工温度は、最終用途に対して要求される程度まで硬化可能なエラストマー組成物が流れるように十分に高くなければならない。これは、一般的に25 から250 であり、好ましくは90 から170 である。その組成物は、加熱され、またはスクリー押出機、ギアポンプ、もしくはピストンポンプ中などの機械的動作に当てられるときに、粘弾性流れが可能であり、および計量され、そしてシールのような造形物に形成されることもできる。これらの物品は、紫外線に曝すことにより後で硬化されてもよい。

【0007】

その組成物のエラストマー成分は、原料(すなわち未硬化の)エチレンコポリマーラバー、原料アクリレートラバー、またはジエンと不飽和ニトリルとの原料エラストマーコポリマー(すなわちニトリルラバー)であってもよい。本発明の実施に有用なエチレンコポリマーラバーは、2つの主要なタイプのものである。第1のタイプは、アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、またはメタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステルの共重合単位を有するエチレンコポリマーを含む。第2のタイプは、 $C_2 \sim C_8$ カルボン酸のビニルエステルの共重合単位を有するエチレンコポリマーを含む。これらの種類のコポリマーのそれぞれは、ジポリマーまたは他のモノマーの共重合単位を有する一層高次のコポリマーを含む。

【0008】

そのコポリマーがジポリマーであるとき、そのエチレン含量は、約20～85重量パーセント、好ましくは30～65重量パーセントの範囲である。そのような組成物の代表例は、エチレンと、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘキシルアクリレートとのコポリマー、並びにエチレンと、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、およびビニルヘキサノエートとのコポリマーを含む。エチレンと、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、またはヘキシルメタクリレートとのコポリマーが使用されてもよいが、エチレンアクリレートコポリマーおよびエチレンビニルエステルコポリマーが好ましい。メチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、およびビニルアセテートは、最も好ましいモノマーに含まれる。そのコポリマーは、一般的に、100 でのML(1+4)は1～60、好ましくは100 でのML(1+4)は1～20の範囲のムーニー粘度を有する。ジポリマーの配合物を使用してもよい。

【0009】

本発明の組成物のポリマー成分としての使用に適当であるエチレンの一層高次のエラストマーコポリマーの具体例は、a)エチレンと、b)アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、またはカルボン酸のビニルエステルと、c)不飽和酸とのコポリマーを含む。特定の具体例は、a)エチレンと、b)アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、メタ

クリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、または  $C_2 \sim C_8$  カルボン酸のビニルエステルと、  
 c) アルファ、ベータ - 不飽和モノカルボン酸、アルファ、ベータ - 不飽和ジカルボン酸、およびアルファ、ベータ - 不飽和ジカルボン酸のモノエステルからなる群から選択される 3 ~ 12 の炭素原子のカルボン酸との共重合単位を有するターポリマーを含む。そのコポリマーのエチレン含量は、そのポリマーの約 25 ~ 70 重量パーセント、好ましくは 35 ~ 65 重量パーセントの範囲であり、そしてアルファ、ベータ - 不飽和モノもしくはジカルボン酸、またはアルファ、ベータ - 不飽和酸のモノエステルは、0.1 ~ 10 重量パーセント、好ましくは 0.5 ~ 5.0 重量パーセントのカルボン酸基を提供するのに十分な量で存在する。適当なアルファ、ベータ - 不飽和モノまたはジカルボン酸は、アクリル酸およびメタクリル酸のようなモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸のようなジカルボン酸；並びに、エチル水素マレエート、エチル水素フマレート、および 2 - エチルヘキシル水素マレエートのようなジカルボン酸のモノエステルを含む。アクリル酸、メタクリル酸、およびエチル水素マレエートが好ましい。そのアルキルアクリレートまたはビニルエステルモノマーは、ポリマーの 25 ~ 70 重量パーセント、好ましくは 30 ~ 65 重量パーセントを構成する。そのポリマーにおける使用に適当なアルキルアクリレートは、アクリル酸の  $C_1 \sim C_8$  アルキルエステル、例えば、そのメチル、エチル、*n* - ブチル、イソブチル、ヘキシル、および 2 - エチルヘキシルエステルを含む。メチル、エチル、およびブチルアクリレートが好ましい。メチルアクリレートが最も好ましい。そのポリマーにおける使用に適当なカルボン酸のビニルエステルは、2 ~ 8 個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルヘキサノエート、およびビニル 2 - エチルヘキサノエートを含む。ビニルアセテートが好ましい。これらのコポリマーのムーニー粘度、100 での ML (1 + 4) は、一般的に 1 ~ 50、好ましくは 1 ~ 20 の範囲である。そのようなコポリマーの代表例は、エチレン / メチルアクリレート / メタクリル酸コポリマー；エチレン / メチルアクリレート / エチル水素マレエートコポリマー；エチレン / アクリル酸 / ビニルアセテートコポリマー；エチレン / ブチルアクリレート / アクリル酸コポリマー；エチレン / ビニルアセテート / メタクリル酸コポリマー；エチレン / フマル酸 / メチルアクリレートコポリマー；エチレン / メチルアクリレート / 一酸化炭素 / メタクリル酸コポリマー；およびエチレン / エチル水素マレエート / 一酸化炭素 / ビニルアセテートコポリマーのようなターポリマーおよびテトラポリマーを含む。コポリマー配合物を使用してもよい。

#### 【0010】

本発明の実施における使用に適当なもう 1 種のエラストマーエチレンコポリマーは、エチレンと、アクリルエステルまたはビニルエステルと、グリシジルアクリレートまたはメタクリレートと、随意に一酸化炭素との共重合単位を含む。一般的に、そのような組成物は、30 ~ 70 重量パーセントのエチレンと、25 ~ 65 重量パーセントのアクリルまたはビニルエステルと、2 ~ 10 重量パーセントのグリシジルアクリレートまたはメタクリレートと、0 ~ 15 重量パーセントの一酸化炭素を含み、その重量パーセントの合計は 100 重量パーセントである。エチレンと、アクリレートエステルと、グリシジルメタクリレートとのコポリマーが好ましい。典型的なアルキルアクリレートおよびモノマーとして使用されるアルキルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、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、およびヘキシルアクリレートを含む。典型的なコポリマーは、エチレン / メチルアクリレート / グリシジルメタクリレート、エチレン / *n* - ブチルアクリレート / グリシジルメタクリレート、エチレン / ビニルアセテート / グリシジルメタクリレート、およびエチレン / メチルアクリレート / 一酸化炭素 / グリシジルメタクリレートを含む。

#### 【0011】

本発明の実施における使用に適当なエラストマーエチレンコポリマーのさらなる種類は、エチレン；ビニルアセテート、 $C_1 \sim C_8$  アルキルアクリレートまたは  $C_1 \sim C_8$  アルキルメタクリレート；一酸化炭素または二酸化硫黄の共重合単位を含有する。そのコポリマーのビニルアセテート、アルキルアクリレート、またはアルキルメタクリレートの含量は、一

10

20

30

40

50

般的に20～50重量パーセントであり、そして一酸化炭素または二酸化硫黄の含量は、一般的に5～40重量パーセントである。そのようなコポリマーの具体例は、エチレン/ビニルアセテート/一酸化炭素、エチレン/n-ブチルアクリレート/一酸化炭素、エチレン/メチルアクリレート/一酸化炭素、エチレン/エチル水素マレエート/一酸化炭素/ビニルアセテートを含む。

#### 【0012】

ジポリマーおよび上記の一層高次のコポリマーの両方ともが、米国特許第3,883,472号において一般的に記載されているように、攪拌される反応器中、少なくとも1種のラジカル開始剤の存在下、約100 から300 の温度、および約130から350 MPaの圧力で、エチレンとそのモノマーとの連続共重合により一般的に調製される。最も好ましいコポリマーは、約2～25重量パーセントのメタノールまたはアセトンの存在下で調製され、よって反応基の汚れが減少され、または除かれる。

#### 【0013】

そのエラストマー成分は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートのホモポリマーまたはコポリマーを含有するアクリレートラバーの種類から選択されてもよい。好ましいアルキルアクリレートは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレートを含む。コポリマーアクリレートラバーは、40重量パーセントまでのモノビニルモノマー、例えば、スチレン、アクリロニトリル、ビニルブチルエーテル、アクリル酸、および主たるアルキルアクリレートモノマーとは異なる $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートである共重合単位を含有する。そのようなコポリマーは市販されており、例えば、Hytemp（登録商標）アクリレートラバー（Nippon Zeon, KKから入手可能なアクリルホモポリマーおよびコポリマーラバー）、およびToacron（登録商標）AR-601（Toa Paint, KKから入手可能なポリエチルアクリレートポリマー）である。

#### 【0014】

さらに、そのエラストマー成分は、ジエンと不飽和ニトリルとのコポリマーであってもよい。そのジエンは、例えばブタジエンであってもよい。そのニトリルは、好ましくはアクリロニトリルである。そのようなコポリマーはニトリルラバーとして知られており、そして市販されている。それらは、一般的に、アクリロニトリル含量が18～50重量%である。水素化ニトリルラバーも、本発明の組成物における使用に適當である。

#### 【0015】

本発明の組成物のエラストマー成分は、単一のエラストマーと同様にエラストマーの配合物であってもよい。ひとつのエラストマーだけが紫外線に曝されることにより硬化することが可能である配合物も本発明により予想される。

#### 【0016】

エラストマー成分に加えて、本発明の硬化可能な組成物は、少なくとも1種の多官能性アクリル架橋剤またはメタクリル架橋剤を含む。多官能性アクリルまたはメタクリル架橋剤は、ポリヒドロキシル化合物、一般的に多価アルコールと、アクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物であるエステルであり、架橋剤は少なくとも2つの炭素-炭素2重結合を有するものを意味する。そのような組成物は、当該技術において、多官能性アクリレートまたは多官能性メタクリレートと慣用的に称される。典型的な多官能性アクリレートおよびメタクリレートは、150から1,000の分子量を有し、そして分子当たり少なくとも2つの重合可能な不飽和基を含む。

#### 【0017】

典型的な多官能性アクリル架橋剤は、エチレングリコールジアクリレート；エチレングリコールジメタクリレート；1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート；1,4-ブタンジオールジアクリレート；ペンタエリトリールトリアクリレート；ペンタエリトリールテトラアクリレート；ジペンタエリトリールペンタアクリレート；メトキシ1,6-ヘキサンジオールペンタエリトリールトリアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；テトラエチレングリコールジ



アクリレート；ポリメタクリレートウレタン；エポキシアクリレート；ポリエステルアクリレートモノマーおよびオリゴマー；トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート；ポリ - n - ブチレンオキシドグリコールジアクリレート；およびビスフェノール A アルキレンオキシド付加物ジアクリレートのようなアクリレートおよびメタクリレートを含む。トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートは容易に入手可能であるため、これらの化合物は好ましい架橋剤である。さらに、ジエチレングリコールジメタクリレートのような二官能性アクリレートを含有する組成物と比較して、これらの架橋剤を含有する組成物において圧縮永久歪みおよび架橋結合密度は高められる。

【 0 0 1 8 】

多官能性アクリルおよびメタクリル架橋剤は、照射されると単独重合が可能である。したがって、本発明の硬化可能な組成物が紫外線に曝されるとき、2つの反応が同時に起こる。多官能性架橋剤は、エラストマー性ポリマー成分と反応して、鎖間および鎖内架橋を形成し、ラバーマトリックスをもたらす。さらに、過剰の多官能性架橋剤は単独重合し、そして、フィラーがエラストマーを強化するのとはほとんど同じ方法で、そのラバーマトリックスを強化するために作用する貫入している網目を形成する。したがって、硬化可能な組成物に存在する多官能性架橋剤の割合を調節することにより最終的に硬化した生成物の硬度を制御することができる。一般的に、二官能性アクリレートおよびメタクリレートは、一層高い官能価を有する類似物と比較してあまり効率的ではない架橋剤である。したがって、一層高い官能価を有する種類の架橋剤が、本発明の目的のために好ましい。

【 0 0 1 9 】

ラバー加工技術において慣用的に使用される方法によってコンパウンドされ、そして硬化されたエラストマー性材料は、一般的に強化材としてカーボンプラックまたはミネラルフィラーを含有する。強化は、硬度、モジュラス、および引張強さのような特性に反映される。一般的に、強化されたエラストマーは、非線形応力 / 歪み依存により特徴づけられる。これに対して、未強化エラストマー組成物は、一層高い変形において実質的に増加しない低変形における当初の応力蓄積により特徴づけられる。さらに、未強化エラストマー組成物は、相対的に低い極限引張強さで破壊する傾向がある。

【 0 0 2 0 】

UVで開始される反応におけるフィラーの使用は、通常、UV硬化プロセスを妨げることが予想されるであろう。しかしながら、本発明の方法は、半透明の組成物の硬化を可能にする。強化は、貫入している網目の形成による架橋と同時に達成される。その結果物は、エラストマーマトリックスに化学的に結合されていないフィラーを含有する伝統的なエラストマーの応力 / 歪み挙動よりも一層線形である応力 / 歪み挙動を示す。

【 0 0 2 1 】

本発明の組成物に存在する多官能性アクリルまたはメタクリル架橋剤の量は、ポリマー、多官能性架橋剤、およびUV開始剤の合計重量に基づいて、少なくとも2重量パーセントである。ポリマー、多官能性架橋剤、およびUV開始剤の合計重量に基づいて、好ましい組成物は5 ~ 20重量パーセントの多官能性架橋剤を含有し、最も好ましい組成物は5 ~ 15重量パーセントの多官能性架橋剤を含有する。

【 0 0 2 2 】

本発明の硬化可能な組成物の第3成分は、UV開始剤である。それは、分子内ホモリテック結合開裂によるか、または分子間水素引き抜きによる、UVで開始されるラジカルの形成を促進するために従来使用されるそれらの有機化学化合物から選択されてもよい。そのような薬剤は、アリールカルボニル基または第3アミノ基を有する有機化合物を含む。使用に適当な化合物には、ベンゾフェノン；アセトフェノン；ベンジル；ベンズアルデヒド；o - クロロベンズアルデヒド；キサントン；チオキサントン；9, 10 - アントラキノン；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；2, 2 - ジエトキシアセトフェノン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；メチルジエタノールアミン；ジメチルアミノベンゾエート；2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン；2, 2 - ジ

10

20

30

40

50

- s e c - ブトキシアセトフェノン； 2， 2 - ジメトキシ - 1， 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン；ベンジルジメトキシケタール；ベンゾインメチルエーテル；およびフェニルグリオキサールを含む。紫外線に曝すと、種々の光化学転位が起こり、例えば、UV開始剤は、多官能性アクリルまたはメタクリル架橋剤のアクリレート末端基と反応するフリーラジカル反応分裂片を形成することもできる。これは、アクリルまたはメタクリル架橋剤の単独重合と同様にポリマーの架橋も起す。好ましいUV開始剤は、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであり、紫外線に曝されたときにフリーラジカルを迅速に発生させるからである。UV開始剤の混合物も使用することができる。これはある場合にはラジカルの一層効率的な生成をもたらすために所望されることがしばしばある。一般的に、UV開始剤は、ポリマー、多官能性架橋剤、およびUV開始剤の総重量に基づいて0.2から5.0重量パーセントの量で存在する。しかしながら、ポリマー、架橋剤、およびUV開始剤の総重量に基づいて、0.5～2.5重量パーセントの間でUV開始剤を使用することが好ましく、0.5～1.0重量パーセントのUV開始剤を使用することが最も好ましい。それは、高レベルの光開始剤は貫入を妨げ、および全体的な架橋結合密度に実質的に寄与しない傾向があるからである。当業者は、未硬化ガムエラストマーと架橋剤の特定の組み合わせそれぞれに対して光開始剤の最適なレベルがあることを認識するであろう。例えば、水素化ニトリルラバーは、一般的に、エチレンとメチルアクリレートとエチル水素マレエートとのコポリマーよりも高レベルの光開始剤を必要とする。一層高いレベルの光開始剤は、硬化した組成物の表面における架橋結合密度を高める。低レベルの光開始剤は、いくつかのミリメートル厚さであるサンプルの一層良好な（すなわち、一層低い）圧縮永久歪みをもたらすことができる。

#### 【0023】

さらに、本発明の目的のために、加工温度は、UV開始剤の熱劣化が起こる温度を超えてはならない。いくつかの場合には、そのような劣化は、フリーラジカルの形成のためにスコーチな組成物をもたらすであろう。これは、加工装置内で熱的に誘発された開始剤の分裂が、エラストマーの早期架橋をもたらすためである。他の場合には、開始剤の不活性化のために遅い硬化の組成物がもたらされるであろう。劣化温度は、特定のUV開始剤のそれぞれに対して相違する。ラバーの種類および添加剤の量に応じて、加工温度は25から250の間の範囲である。250までの温度で基体に適用することができる安定なエラストマー組成物を提供することは、本発明の課題である。

#### 【0024】

エラストマー成分、多官能性アクリルまたはメタクリル架橋剤成分、およびUV開始剤成分は、本発明の組成物中に特定の相対比で存在する。すなわち、エラストマーは、エラストマー、架橋剤、およびUV開始剤の総重量に基づいて、80～95重量パーセントの量で存在する。多官能性架橋剤は、エラストマー、架橋剤、およびUV開始剤の総重量に基づいて、少なくとも2重量パーセントの量で存在する。最後に、UV開始剤は、エラストマー、架橋剤、およびUV開始剤の総重量に基づいて、0.2～5.0重量パーセントの量で存在する。好ましくは、エラストマー成分は、エラストマー、架橋剤、およびUV開始剤の総重量に基づいて、80～95重量パーセントの量で存在する。架橋剤のレベルは、本発明の硬化可能な組成物における圧縮永久歪み耐性および硬度を決定する。2重量パーセントより少ない架橋剤が存在するなら、低い硬度および劣った圧縮永久歪み耐性を有する組成物が形成される。30重量パーセントより多い架橋剤は、70ショアーAを超える硬度の組成物の製造をもたらす。このような組成物は、一般的に、シーリング、特にガasketting用途における使用には適していない。したがって、選択される特定成分の範囲は、意図される特定の最終用途に応じる。

#### 【0025】

ラバーコンパウンディングにおいて慣用的に使用される種々の添加剤は、本発明の組成物に混合されて、それらを改質、安定化、および強化してもよい。好ましくは、そのような添加剤は、未硬化のポリマー成分の架橋反応を実質的に妨げない量で使用される。例えば、紫外光に対して不透明であるフィラーが多量に使用されるなら、その充填された組成物

は、むらなく全体にわたって硬化しないか、または組成物の表面だけが硬化する。通常、フィラーは、100部のエラストマー当たり約15部までの量で使用されることができる。典型的な具体例は、ミネラルまたはガラス繊維のような非黒色のフィラーを含む。ポリテトラフルオロエチレンおよびアラミド繊維のような高い強化効率のポリマーフィラーを、一般的に低レベルで使用してもよい。

#### 【0026】

本発明の組成物の耐熱性および耐酸化性は、酸化防止剤の混合により高めることもできる。一般的に、芳香族酸化防止剤、特に芳香族アミンが使用される。それらの保護作用のため、これらの化合物は、紫外線により開始されるフリーラジカル架橋反応をある程度まで妨げる。酸化防止剤がないと、その組成物は、7日間にわたって150の温度に曝されたときに、表面クラッキングを受ける。最も有用な酸化防止剤には、4,4-ビス( , -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、および4,4-ビス( , -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンと4-( , -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンとの配合物が含まれる。ヒンダードフェノールを使用してもよいが、それらは、芳香族アミンよりも硬化反応を妨げる。酸化防止剤は、通常、ポリマー100部当たり0.5~2部の間のレベルで混合される。ラバーコンパウンディングに慣用的に使用される他の添加剤、例えば、可塑剤、定着剤、難燃剤、および加工助剤も本発明の組成物に混合されることもできる。

#### 【0027】

アクリルまたはメタクリル架橋剤の商業サンプル中に抑制剤が存在する結果として、少量のこれらの添加剤も本発明の組成物中に存在することができる。抑制剤は、一般的に低量、例えば1500ppm(架橋剤の重量に基づく100万当たりの部)未満で存在する。それらは作用して、貯蔵および出荷の間に熱的に誘発される架橋剤の重合を妨げる。

#### 【0028】

本発明の組成物は、その場でのガaskettingとして知られる方法を用いたエラストマーシールおよびガasketの製造に特に適当である。すなわち、本発明の組成物は、25~250、好ましくは90~170の温度まで加熱される。ついで、その加熱された組成物は、基体の上に計量されて、所望の厚さである未硬化のシールを形成し、ついで硬化される。したがって、そのシールは、別の成形工程においてよりもむしろ、その場でシールされるべき物体に直接的に形成される。典型的に、未硬化のシールは、1~15mmの厚さで、好ましくは2~8mmの厚さで形成される。

#### 【0029】

ロボット化されたホットメルト装置は、その場でガasketを適用するために使用されることもできる。本発明の方法のひとつの実施の形態において、低粘度エラストマー成分を有する本発明の硬化可能な組成物は、加熱された圧盤およびピストンを有するドラムに導入される。加熱されるとき、その組成物は軟質および押出可能になる。それは、一般的に、相対的に低い圧力で、典型的に5.0バール(すなわち、0.5MPa)未満で、ピストンの作用によりドラムから押し出される。ついで、その組成物は、加熱された管を通してギアまたはピストンポンプにより、精密および迅速な計量が可能である多次元工業用ロボットに据え付けられた塗布ガンに供給される。この方法において、組成物は、例えば成形により、製造されたばかりの熱可塑性樹脂物品の溝に導入されることができる。その溝中の未硬化エラストマーのビードは、それが冷却されるので迅速に凝固し、そして未硬化のシーリング要素を形成する。この塗布方法は、100でML(1+4)のムーニー粘度が1~20である低粘度エチレンアクリルエラストマー、ポリアクリレートラバー、ニトリルラバー、またはエチレンビニルアセテートエラストマーに対して適している。その方法は、相対的に低い圧力を使用してドラムから押出すことができる。連続供給および計量ポンプは、1000Pa・sまでの粘度を有する本発明の組成物の取り扱いを可能にする。ホットメルト装置は、その組成物を加熱された管に導入するために押し出し機を使用することにより、いくらか一層高い粘度、例えば、100でML(1+4)=70を有する組成物に対して使用されてもよい。その結果、粘度が減少して、一層高い粘度の組成

物からのシールの形成を可能にする。

【 0 0 3 0 】

もうひとつの実施の形態において、本発明の相対的に高い粘度の組成物は、その場でのガスケットング方法により、未硬化のシールに形成されてもよい。ホットメルト装置を使用する代わりに、シールされるべき物品にエラストマー組成物を搬送するためにスクリュウ押し機が専ら使用される。スクリュウ押し機の使用は、ホットメルト装置を使用する方法と比較してポリマーへの相対的に高いエネルギー入力をもたらす。押し機中のエラストマーの劣化を最小にするために、押し出しプロセスは、コンパウンドの温度を250より上げさせてはならない。これは、一般的に、低い押し出し速度を必要とする。したがって、押し出しプロセスは、一般的に、一層遅い製造方法である。さらに、そのような装置は、高い投入費用を必要とする。当業者は、押し出しに適当な温度は、未硬化のエラストマーの粘度、未硬化のエラストマーの分子量、架橋剤のレベル、光開始剤の分解温度、および架橋剤の揮発温度に依存することを認識し、そして特定の状況に対して最適である25 ~ 250の範囲内の値を選択する。

10

【 0 0 3 1 】

上記の方法により製造されるシールのエラストマー特性を最適にするために、シールは架橋、すなわち硬化されなければならない。そのような方法において、迅速な架橋反応を達成するために熱・活性化硬化システムを使用することは実用的ではない。計量工程の間に、シールを形成するために使用される硬化可能な組成物を、加工しにくい、架橋した材料に変換するというリスクがある。特に、硬化可能な組成物は、加熱されるか、または機械的作用により引き起こされる温度上昇に当てられるので、架橋反応が誘発される。計量の間の早期ゲル化(すなわちスコーチ)を制御することは困難である。架橋した組成物は容易に流れないため、スコーチな生成物をもたらすプロセスは所望されない。したがって、熱的に誘発される架橋反応による異種開裂硬化システムは、本発明の方法には適していない。さらに、過酸化物の熱分解に依存する最も慣用のホモリティック開裂、すなわちフリーラジカル、硬化プロセスも、本発明の方法における使用には適さない。しかしながら、本発明の組成物は、UVで誘発されるフリーラジカルプロセスによって効果的に硬化することができるが見出されている。

20

【 0 0 3 2 】

本発明のエラストマー組成物のUV硬化は、室温または一層高い温度で行われてもよい。例えば、エラストマー組成物がシーラントとして使用されるようなある状況において、シールされるべき物体に未硬化の組成物を塗布した後にすぐに光硬化を行うことが所望されてもよい。その点で、組成物の温度は250程度の高さであってもよい。しかしながら、硬化可能な組成物を加熱することは、効果的な光硬化に対して必要もないし、特に好ましくもない。さらに、熱可塑性樹脂物品においてその場でのガスケットング方法によりシールを形成するために組成物が使用されるとき、低温硬化は、熱可塑性樹脂の劣化または熱変形のいかなる可能性をも最小にする。さらに、不活性雰囲気においてUV照射を行うことは必要ではない。硬化反応は、大気条件下で実施することができ、有害作用はない。

30

【 0 0 3 3 】

本発明の目的のために、硬化反応を達成するために使用される照射の波長スペクトルは、典型的に、UV開始剤の吸収極大に対応する。これは典型的に約200~400ナノメートルの範囲である。適当な紫外線源は、中圧水銀灯、無電極ランプ、パルスキセノン灯、およびハイブリッドキセノン/水銀灯を含む。好ましい配列は、反射体と一緒に1または2以上のランプを具え、その反射体は照射されるべき表面にわたってむらなく紫外線を拡散する。照射量は、そのポリマー組成物が硬化するのに十分でなければならない。平方センチメートル当たり少なくとも約10ジュール、好ましくは20ジュールの照射量が、通常、最適な硬化に対して十分である。必要とされる照射量は、硬化可能な組成物の少量サンプルを硬化し、そして硬化後に引張強さおよび伸びのような物理的特性を測定することにより容易に決定することができる。たいいていの場合には、硬化の許容可能な程度は、3

40

50

0 ~ 300 秒の照射により得ることができる。適当な調節は、ポリマー成分の種類、存在する架橋剤のレベル、および存在するフィラーのレベルと同様に、ランプの強度、そのUVの範囲にわたる出力の分布、サンプルの厚さに応じてなされる。例えば、フィラーを含有するエチレンアクリレートコポリマーラバーは、フィラーを含まない同一の組成物よりも長い硬化時間を必要とする。

#### 【0034】

発泡剤を本発明の硬化可能な組成物に混合してもよい。そのような状況において、紫外線に曝す間に起こる同時加熱により誘発される発泡剤の熱分解の結果として、硬化可能な組成物を紫外線に曝すことにより気泡構造が形成される。この加熱現象は、さらなる加熱の外部適用により増大および制御されてもよい。使用されてもよい典型的な発泡剤は、p, p - オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、アゾジカルボンアミド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド、ジニトロソペンタメチレンテトラミンを含む。代わりに、UV硬化反応は、冷却を伴って達成されてもよく、したがって、硬化および発泡は同時によりもむしろ順次的に起こる。すなわち、硬化可能な組成物は冷却されながら紫外線に曝され、ついでその硬化した組成物は、熱風トンネルを通過して発泡を引き起こす。低比重の独立気泡構造は、そのようなプロセスにより調製されてもよい。例えば、比重が  $0.3 \text{ g/cm}^3$  の構造体を得ることもできる。

#### 【0035】

本発明の硬化可能なエラストマー組成物は、一般的なラバー製品および電線被覆の製造において有用である。しかしながら、それらは、熱可塑性樹脂物品をシールするために使用されるシールおよびガスケット、特に自動車用途において使用されるそれらの調製において、最も有利に使用される。

#### 【0036】

本発明は、次の実施例により具体的に説明される。特に示されない限りすべての部は重量に基づく。

#### 【0037】

(実施例)

##### 実施例 1

ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー（エチレン含量は34重量%、100 でML(1+4)のムーニー粘度は8である）92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、Irgacure（登録商標）1800光開始剤（75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシド25重量%の混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd. から入手可能である）0.75部、およびNaugard（登録商標）445酸化防止剤（4,4'-ジ(2,6-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc. から入手可能である）0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon（登録商標）フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより6mm厚の未硬化のスラブを造形した。80ワット/cmで波長がおよそ250~400nmである照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、それぞれ1分および2分の間、そのスラブを曝した。その水銀灯からサンプルまでの距離は10cmであった。硬化したサンプルは、表Iに示す特性を示した。

#### 【0038】

#### 【表1】

表 I

照射の長さ (分)	1	2
硬度、ショアーA 熱源に対面する表面	4 6	5 0
硬度、ショアーA 熱源と反対の表面	3 5	4 2

10

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 2

ラバーミルで、アクリレートラバー（Nippon Zeon KKから入手可能なエチルアクリレートホモポリマー、100 でML（1+4）のムーニー粘度は36である）92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、Irgacure（登録商標）1800光開始剤（75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigyから入手可能である）0.75部、およびNaugard（登録商標）445酸化防止剤（4,4'-ジ（, -ジメチル-ベンジル）ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc.から入手可能である）0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon（登録商標）フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより6mm厚の未硬化のスラブを造形した。80ワット/cmで波長がおおよそ250～400nmである照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、それぞれ1分および2分の間、そのスラブを曝した。その水銀灯から10cmに配置したサンプルにおいて硬化を行った。硬化したサンプルは、表IIに示す特性を示した。

20

## 【 0 0 4 0 】

## 【表2】

表II

照射の長さ (分)	1	2
硬度、ショアーA 熱源に対面する表面	3 4	4 5
硬度、ショアーA 熱源と反対の表面	2 5	3 0

30

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 3

ラバーミルで、エチレンとビニルアセテートのコポリマー（エチレン含量は32重量%、100 でML（1+4）のムーニー粘度は9である）92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、Irgacure（登録商標）1800光開始剤（75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd.から入手可能である）0.75部、およびNaugard（登録商標）445酸化防止剤（4,4'-ジ（, -ジメチルベンジル）ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc.から入手可能である）0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon（登

40

50

録商標)フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより6mm厚の未硬化のスラブを造形した。80ワット/cmで約250~400nmの照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、2分の間、そのラバーシートのサンプルを曝した。その硬化プロセスの間の水銀灯からサンプルの距離は10cmであった。硬化したサンプルは、表ⅠⅠⅠに示す特性を示した。

【0042】

【表3】

表ⅠⅠⅠ

照射の長さ (分)	2
硬度、ショアーA 熱源に対面する表面	45
硬度、ショアーA 熱源と反対の表面	36

10

【0043】

20

#### 実施例4

ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー(エチレン含量は34重量%、100でML(1+4)のムーニー粘度は8である)85部、および表ⅠⅤに示す成分を混合することにより、本発明の3つの硬化可能な組成物、サンプル4A、4Bおよび4Cを調製した。Teflon(登録商標)フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより6mm厚の未硬化のスラブを造形した。80W/cmのパワーで波長がおよそ300~400nmである照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、4分の間、その得られたポリマースラブを曝した。そのサンプルの暴露は、水銀灯から10cmの距離であった。水銀灯に曝された表面および水銀灯と反対に面している表面のショアーA硬度を、6mm試験片に対して測定した。さらに、ISO815に準拠して、その6mmスラブからダイスで型を抜いた試験片において、硬化した組成物の圧縮永久歪みを測定した。結果を表ⅠⅤに示す。

30

【0044】

【表4】

表ⅠⅤ

サンプル組成	4A	4B	4C
ポリマー(部)	85	85	85
トリメチロール <sup>®</sup> ロハ <sup>®</sup> ントリアクリレート	15	—	—
トリメチロール <sup>®</sup> ロハ <sup>®</sup> ントリメタクリレート	—	15	—
ジ <sup>®</sup> エチレン <sup>®</sup> リコロジ <sup>®</sup> メタクリレート	—	—	15
Naugard445 酸化防止剤	0.5	0.5	0.5
Irgacure(登録商標)1800光開始剤	1	1	1
<b>物理的特性</b>			
硬度、ショアーA(pts)	69	68	65
照射に曝された表面			
硬度、ショアーA(pts)	61	59	55
光源と反対の表面			
圧縮永久歪み(%)	25	30	90

40

150で22時間、25%撓み

50

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 5 および比較例 A

ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー（エチレン含量は 3 4 重量 %、1 0 0 で M L ( 1 + 4 ) のムーニー粘度は 8 である）1 0 0 部、および表 V に示す成分を混合することにより、本発明の 3 つの硬化可能な組成物、サンプル 5 A、5 B および 5 C を調製した。T e f l o n（登録商標）フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより 6 mm 厚の未硬化のスラブを造形した。8 0 W / c m のパワーで波長がおよそ 2 5 0 ~ 4 0 0 n m である照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、2 分の間、その得られたポリマーを曝した。その硬化プロセスの間の水銀灯からサンプルの距離は、1 0 c m であった。水銀灯に曝された 6 mm スラブの表面および水銀灯と反対に面している表面のショアー A 硬度を測定した。さらに、I S O 8 1 5 に準拠して、その 6 mm スラブからダイスで型を抜いた試験片において、硬化した組成物の圧縮永久歪みを測定した。I S O 3 7 T 2 に準拠して、2 mm 試験片において、引張強さ、モジュラス、および破断時伸びを測定した。結果を表 V に示す。比較の目的のために、過酸化物硬化システムを含有する組成物を調製した。この組成物もサンプル 5 A ~ 5 C と同じ方法で調製した。サンプル A と名づけられた組成物の成分は表 V に示す。サンプル A を 1 8 0 で 4 分間にわたってプレス硬化し、そして硬化した組成物の物理的特性をサンプル 5 A ~ 5 C の物理的特性と同一の方法で測定した。対照サンプルの圧縮成形は試験片におけるプリスターの形成を招き、したがってそのサンプルの物理的特性を測定することは困難であった。

## 【 0 0 4 6 】

## 【表 5】

表 V

サンプル組成 <sup>1</sup>	5 A	5 B	5 C	A
ポリマー	8 8	9 2. 5	9 5	1 0 0
トリメチロール <sup>®</sup> 10 <sup>®</sup> トリアクリレート	1 0	7. 5	5	---
Irgacure（登録商標）1800	0. 7 5	0. 7 5	0. 7 5	---
光開始剤				
N,N'-m-フェニレンジメチル <sup>®</sup>	---	---	---	2
過酸化物 <sup>2</sup>	---	---	---	5
Naugard（登録商標）445	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
酸化防止剤				
物理的特性				
紫外光に曝した時間（分）	2	2	2	---
160° でのプレス硬化（分）	---	---	---	3 0
硬度、ショアー A（pts）	5 9	5 0	4 2	3 0
照射に曝された表面				
硬度、ショアー A（pts）	5 6	4 2	3 8	---
光源と反対の表面				
T <sub>B</sub> （MP a） <sup>3</sup>	4. 7	3. 8	2. 7	1. 1
M <sub>100</sub> （MP a） <sup>4</sup>	2. 2	1. 2	0. 6	0. 5
M <sub>200</sub> （MP a） <sup>5</sup>	4. 1	2. 6	0. 9	0. 8
E <sub>B</sub> （%） <sup>6</sup>	2 5 0	3 1 7	4 5 0	2 5 0
圧縮永久歪み（%）	2 5	3 3	3 8	8 5

150 で 1 6 8 時間

25% 撓み

<sup>1</sup> 重量部<sup>2</sup> ビス（t - ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン（不活性支持体において 4 0 %）<sup>3</sup> 破断時引張強さ<sup>4</sup> 1 0 0 % 伸びにおけるモジュラス



<sup>5</sup> 200%伸びにおけるモジュラス

<sup>6</sup> 破断時伸び

【0047】

#### 実施例 6

ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー（エチレン含量は34重量%、100 でML（1+4）のムーニー粘度は8である）88部、トリメチロールプロパントリアクリレート12部、Irgacure（登録商標）1800光開始剤（75重量% 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd. から入手可能である）0.75部、およびNaugard（登録商標）445酸化防止剤（4,4'-ジ（, -ジメチルベンジル）ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc. から入手可能である）0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物、サンプル6を調製した。Teflon（登録商標）フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより6mm厚および2mm厚の未硬化のスラブを造形した。80ワット/cmで波長がおよそ300~400nmである照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、240秒の間、その2mm厚のスラブと6mm厚のスラブとの両方のサンプルを曝した。その硬化プロセスの間の水銀灯からサンプルの距離は10cmであった。その硬化したサンプルは、表VIに示した硬度および圧縮永久歪み特性を示した。その硬化した組成物の試験片をその6mmスラブからダイスで型を抜き、そして圧縮永久歪み測定に使用した。引張強さ、モジュラス、および破断時伸び測定用のサンプルをその2mmスラブからダイスで型抜きした。物理的特性を表VIに示す。

【0048】

【表 6】

10

20

表 V I

組成 (p h r)	サンプル 6	
ポリマー	8 8	
Naugard (登録商標) 445 酸化防止剤	0. 5	
トリメチロールプロパントリアクリレート	1 2	
Irgacure (登録商標) 1800 光開始剤	0. 7 5	
硬度、ショアー A (6 mm 厚試験片)		
照射に曝された表面 (pts)	6 3	
光源と反対の表面 (pts)	5 6	
圧縮永久歪み (%)		10
2 5 % 撓み		
空气中 1 5 0 °C で 1 7 0 時間後	2 4	
空气中 1 5 0 °C で 5 0 0 時間後	3 5	
空气中 1 5 0 °C で 1 0 0 0 時間後	4 8	
エンジンオイル中 1 5 0 °C で 1 7 0 時間後	1 1	
エンジンオイル中 1 5 0 °C で 5 0 0 時間後	2 4	
エンジンオイル中 1 5 0 °C で 1 0 0 0 時間後	4 5	
物理的特性 (2 mm 厚試験片、室温)		
T <sub>B</sub> (MP a)	7. 9	
M <sub>100</sub> (MP a)	4. 0	20
E <sub>B</sub> (%)	3 6 6	
硬度、ショアー A (pts)	6 0	
物理的特性 (2 mm 厚試験片、空气中 1 5 0 °C で 1 0 0 0 時間エージングした)		
T <sub>B</sub> (MP a)	7. 2	
M <sub>100</sub> (MP a)	4. 3	
E <sub>B</sub> (%)	3 3 7	
硬度、ショアー A (pts)	6 3	
物理的特性 (2 mm 厚試験片、エンジンオイル <sup>1</sup> 中 1 5 0 °C で 1 0 0 0 時間エージングした)		
T <sub>B</sub> (MP a)	7. 3	30
M <sub>100</sub> (MP a)	4. 9	
E <sub>B</sub> (%)	1 9 6	
硬度、ショアー A (pts)	5 7	
<sup>1</sup> Shell Helix Plus (登録商標) 10W/40		
【 0 0 4 9 】		
実施例 7		
<p>ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー (エチレン含量は 3 4 重量 %、1 0 0 で M L ( 1 + 4 ) のムーニー粘度は 8 である) 8 8 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 1 2 部、I r g a c u r e (登録商標) 1 8 0 0 光開始剤 (7 5 重量 % 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、2 5 重量 % ビス ( 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、C i b a - G e i g y , L t d . から入手可能である) 0 . 7 5 部、および N a u g a r d (登録商標) 4 4 5 酸化防止剤 ( 4 , 4 - ジ ( , - ジメチルベンジル ) ジフェニルアミンであり、U n i r o y a l , I n c . から入手可能である) 0 . 5 部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物、サンプル 7 を調製した。その組成物を 2 0 リットルのスチールドラム溶融室に入れた。1 4 0 の温度で維持されたピストンは、3 . 5 バールの圧力で、その組成物をギアポンプに搬送する間に、その組成物を加熱および軟化し、そのギアポンプは、工業用ロボットに取り付けられた容量測定塗布ガンへと連続的に流れを供給した。1 5 秒未満の間に、その組成物を熱可塑性樹脂の自動車エンジンカバーの溝に塗布した。その溝は総長がおよそ 1 . 2 m であった。波長がおよそ 2</p>		
		40
		50

50 ~ 400 nmであり、そしてパワーが100 W / cmの範囲である中圧水銀灯の下にそのカバーを運んだ。その水銀灯は硬化可能な組成物の表面からおよそ15 cmであった。暴露はおよそ40秒であった。その組成物を十分に硬化し、55 ~ 60のショアーA硬度を示した。

【0050】

#### 実施例 8

ラバーミルで、ブタジエンとアクリロニトリルのコポリマー（アクリロニトリル含量は41重量%、100でML（1+4）のムーニー粘度は80である）92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、Irgacure（登録商標）1800光開始剤（75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd.から入手可能である）0.75部、およびNaugard（登録商標）445酸化防止剤（4,4-ジ（, -ジメチルペンジル）ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc.から入手可能である）0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon（登録商標）フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより2mm厚および6mm厚の未硬化のスラブを造形した。波長がおよそ250 ~ 400 nmである照射を発する中圧水銀灯（80 W / cm）からの紫外線に、水銀灯から10 cmの距離で、2分の間、得られた2mmと6mmのスラブを曝した。6mmスラブの水銀灯に曝した表面および水銀灯と反対に向いている表面のショアーA硬度を測定した。その2mmスラブからダイスで型を抜いた硬化した組成物の引張強さ、モジュラス、および破断時伸びをISO 37 T2に準拠して測定した。結果を表VIIに示す。

【0051】

【表 7】

表VII

組成 (phr)	サンプル 8
ポリマー	92.5
Naugard（登録商標）445 酸化防止剤	0.5
トリメチロールプロパントリアクリレート	7.5
Irgacure（登録商標）1800光開始剤	0.75
硬度、ショアーA（6mm厚試験片）	
照射に曝された表面 (pts)	49
光源と反対の表面 (pts)	39
物理的特性（2mm厚試験片）	
T <sub>B</sub> (MPa)	1.7
M <sub>100</sub> (MPa)	1.1
E <sub>B</sub> (%)	174

【0052】

#### 実施例 9

ラバーミルで、ブタジエンとアクリロニトリルの水素化コポリマー（アクリロニトリル含量は33.5重量%；100でML（1+4）のムーニー粘度は70；2重結合含量は1%未満である）92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、Irgacure（登録商標）1800光開始剤（75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd.から入手可能である）0.75部、およびNaugard（登録商標）445酸化防止剤（4,4-ジ（, -ジメチルペンジル）ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc.から入手可能である）0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon（登録商標）フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより2mm厚および6mm厚の未硬化のスラブを造形

した。波長がおよそ250～400nmである照射を発する中圧水銀灯からの紫外線に、水銀灯から10cmの距離で、2分の間、得られた2mmと6mmのスラブを曝した。6mmスラブの水銀灯に曝した表面および水銀灯と反対に向いている表面のショアーA硬度を測定した。その2mmスラブからダイスで型を抜いた硬化した組成物の引張強さ、モジュラス、および破断時伸びをISO37T2に準拠して測定した。結果を表VIIIに示す。

【0053】

【表8】

表VIII

組成 (phr)	サンプル9	
ポリマー	92.5	10
Naugard (登録商標) 445 酸化防止剤	0.5	
トリメチロールプロントリアクリレート	7.5	
Irgacure (登録商標) 1800光開始剤	0.75	
硬度、ショアーA (6mm厚試験片)		
照射に曝された表面 (pts)	53	
光源と反対の表面 (pts)	39	
物理的特性 (2mm厚試験片)		
T <sub>B</sub> (MPa)	5.8	
M <sub>100</sub> (MPa)	1.2	20
E <sub>B</sub> (%)	516	

【0054】

#### 実施例10

ラバーミルで、Therban (登録商標) XN535C (ブタジエン、アクリロニトリル、およびターモノマーの水素化ターポリマーであり、Bayer AGから入手可能である) 92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、Irgacure (登録商標) 1800光開始剤 (75重量% 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス (2,6-ジメトキシベンゾイル) - 2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd. から入手可能である) 0.75部、およびNaugard (登録商標) 445酸化防止剤 (4,4-ジ (2,6-ジメチルベンジル) ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc. から入手可能である) 0.5部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon (登録商標) フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより2mm厚および6mm厚の未硬化のスラブを造形した。波長がおよそ250～400nmである照射を発する中圧水銀灯 (80W/cm) からの紫外線に、水銀灯から10cmの距離で、2分の間、得られた2mmと6mmのスラブを曝した。6mmスラブの水銀灯に曝した表面および水銀灯と反対に向いている表面のショアーA硬度を測定した。その2mmスラブからダイスで型を抜いた硬化した組成物の引張強さ、モジュラス、および破断時伸びをISO37T2に準拠して測定した。結果を表IXに示す。

【0055】

【表9】

10

20

30

40

表 I X

組成 (p h r)	サンプル 1 0
ポリマー	9 2 . 5
Naugard (登録商標) 445 酸化防止剤	0 . 5
トリメチルホスホントリアクリレート	7 . 5
Irgacure (登録商標) 1800 光開始剤	0 . 7 5
硬度、ショアー A (6 mm 厚試験片)	
照射に曝された表面 (pts)	4 2
光源と反対の表面 (pts)	3 6
物理的特性 (2 mm 厚試験片)	
T <sub>B</sub> (MP a)	4 . 6
M <sub>100</sub> (MP a)	1 . 1
E <sub>B</sub> (%)	3 5 1

【 0 0 5 6 】

実施例 1 1

ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー（エチレン含量は 3 4 重量 % ; 1 0 0 で M L ( 1 + 4 ) のムーニー粘度は 8 である）9 2 . 5 部、ペンタエリトリールテトラアクリレート（S a r t o m e r 2 9 5、S a r t o m e r , I n c . から入手可能である）7 . 5 部、I r g a c u r e ( 登録商標 ) 1 8 0 0 光開始剤（7 5 重量 % 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、2 5 重量 % ビス（2 , 6 - ジメトキシベンゾイル）- 2 , 4 , 4 - トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、C i b a - G e i g y , L t d . から入手可能である）0 . 7 5 部、および N a u g a r d ( 登録商標 ) 4 4 5 酸化防止剤（4 , 4 - ジ（ , - ジメチルベンジル）ジフェニルアミンであり、U n i r o y a l , I n c . から入手可能である）0 . 5 部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物、サンプル 1 1 A を調製した。T e f l o n ( 登録商標 ) フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより 6 mm 厚および 2 mm 厚の未硬化のスラブを造形した。波長が 2 5 0 nm を超える照射を発する中圧水銀灯（8 0 W / c m）からの紫外線に、1 2 0 秒の間、その 2 mm 厚のスラブのサンプルを曝した。同様に 2 4 0 秒の間、その 6 mm 厚のスラブのサンプルを曝した。その硬化プロセスの間の水銀灯からサンプルの距離は 1 0 c m であった。その硬化したサンプルは、表 X に示した硬度および圧縮永久歪みを示した。その硬化した組成物の試験片をその 6 mm スラブからダイスで型を抜き、そして圧縮永久歪み測定に使用した。引張強さ、モジュラス、および破断時伸び測定用のサンプルをその 2 mm スラブからダイスで型抜きした。物理的特性を表 X に示す。表 X に示した成分を使用してサンプル 1 1 B、C および D を同様に調製した。サンプル 1 1 B ~ D に対する試験結果も表 X に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1 0】

10

20

30

表X

サンプル組成(phr)	1 1 A	1 1 B	1 1 C	1 1 D
ポリマー	9 2 . 5	9 2 . 5	9 2 . 5	9 2 . 5
ペンタエリトリールテトラアクリレート <sup>1</sup>	7 . 5	5		
ペンタエリトリールペンタアクリレート <sup>2</sup>			7 . 5	5
Naugard (登録商標) 445	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
酸化防止剤				
Irgacure (登録商標) 1800	0 . 7 5	0 . 7 5	0 . 7 5	0 . 7 5
光開始剤				

10

硬度、ショアーA (6mm厚試験片)

照射に曝された表面 (pts)	5 2	3 9	5 2	4 4
光源と反対の表面 (pts)	4 5	3 7	4 6	3 9
圧縮永久歪み (%)	3 0	3 9	3 2	3 9

1 5 0℃空气中で1 6 8時間

物理的特性 (2mm厚試験片) <sup>3</sup>

M <sub>100</sub> (MPa)	1 . 6	0 . 6	1 . 7	0 . 8
T <sub>B</sub> (MPa)	4 . 3	2 . 7	3 . 9	3 . 3
E <sub>B</sub> (%)	2 3 6	3 8 3	2 0 0	3 3 2
硬度、ショアーA、照射	5 0	4 0	5 0	4 3

20

に曝された表面 (pts) <sup>1</sup> Sartomer 295 (ペンタエリトリールテトラアクリレート、Sartomer, Inc. から入手可能)

<sup>2</sup> Sartomer 399 (ジペンタエリトリールペンタアクリレート、Sartomer, Inc. から入手可能)

<sup>3</sup> 室温でISO 37-T2に準拠して測定された応力/歪み特性

【0058】

#### 実施例 1 2

ラバーミルで、Therban (登録商標) A 4 3 0 7 ラバー (ブタジエンとアクリロニトリルの水素化コポリマーであり、Bayer AGから入手可能である) 9 2 . 5 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 7 . 5 部、Irgacure (登録商標) 1 8 0 0 光開始剤 (7 5 重量% 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、2 5 重量%ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd. から入手可能である) 0 . 7 5 部、およびNaugard (登録商標) 4 4 5 酸化防止剤 (4 , 4 - ジ ( , - ジメチルベンジル) ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc. から入手可能である) 0 . 5 部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物、サンプル 1 2 A を調製した。Teflon (登録商標) フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより 2 mm 厚の未硬化のスラブを造形した。波長が 2 5 0 nm を超える照射を発する中圧水銀灯 (8 0 W / cm) からの紫外線に、水銀灯から 1 0 cm の距離で、4 分の間、得られた 2 mm スラブを曝した。その 2 mm スラブからダイスで型を抜いた硬化した組成物のショアー A 硬度、引張強さ、モジュラス、および破断時伸びを ISO 3 7 T 2 に準拠して室温で測定した。結果を表 X I に示す。表 X I に示された割合の成分を使用して、2 つのさらなる本発明の組成物、サンプル 1 2 B および 1 2 C を同様の方法で調製した。サンプル 1 2 A に対して記載したように試験片を調製し、そして結果を表 X I に示す。

30

40

【0059】

【表 1 1】

表X I

組成 (phr)	サンプル12A	サンプル12B	サンプル12C
ポリマー	92.5	92.5	92.5
Naugard (登録商標) 445酸化防止剤	0.5	0.5	0.5
トリメチロールプロパントリアクリレート	7.5	7.5	7.5
Irgacure (登録商標) 1800光開始剤	0.75	1.2	2

## 物理的特性 (2mm厚試験片)

T <sub>B</sub> (MPa)	8.5	6.5	7
M <sub>100</sub> (MPa)	1.5	1.2	1.3
E <sub>B</sub> (%)	490	420	420
硬度、ショアーA	58	58	58

## 照射に曝された表面 (pts)

圧縮永久歪み (%)	75	62	58
------------	----	----	----

150 空気中で168時間

【0060】

## 実施例13

ポリマー成分としてTherban (登録商標) A4307の代わりにTherban (登録商標) ラバーA4367 (ブタジエンとアクリロニトリルの水素化コポリマー、Bayer AGから入手可能である; アクリロニトリル含量は43重量%; 100 でML (1+4) のムーニー粘度は70; 2重結合含量は5.5%である) 92.5部を使用した以外は、実質的に、サンプル12Bと同一の方法で、および同一の成分を使用して、本発明の硬化可能なエラストマー組成物、サンプル13を調製した。Teflon (登録商標) フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより2mm厚の未硬化のスラブを造形した。波長が250nmを超える照射を発する中圧水銀灯 (80W/cm) からの紫外線に、水銀灯から10cmの距離で、4分の間、得られた2mmスラブを曝した。その2mmスラブからダイスで型を抜いた硬化した組成物の引張強さ、モジュラス、および破断時伸びをISO37T2に準拠して室温で測定した。結果を表XIIに示す。サンプル12Aに対して記載したように試験片を調製し、そして結果を表XIIに示す。

【0061】

【表12】

表XII

組成 (phr)	サンプル12B	サンプル13
Therban (登録商標) A4307ラバー	92.5	
Therban (登録商標) A4367ラバー		92.5
Naugard (登録商標) 445酸化防止剤	0.5	0.5
トリメチロールプロパントリアクリレート	7.5	7.5
Irgacure (登録商標) 1800光開始剤	1.2	1.2

## 物理的特性 (2mm厚試験片)

T <sub>B</sub> (MPa)	6.5	5.7
M <sub>100</sub> (MPa)	1.2	1.6
E <sub>B</sub> (%)	420	320
硬度、ショアーA	58	59

## 照射に曝された表面 (pts)

圧縮永久歪み (%)	62	53
------------	----	----

150 空気中で168時間

【0062】

## 実施例14

ラバーミルで、Elvaloy (登録商標) 742樹脂改質剤 (ビニルアセテート単位2

8.5重量%および一酸化炭素単位9重量%を含有するエチレン、ビニルアセテートおよび一酸化炭素のコポリマーであり、メルトインデックスが35g/10分であり、E. I. du Pont de Nemours and Co.から入手可能である)92.5部、トリメチロールプロパントリアクリレート7.5部、およびIrgacure(登録商標)1800光開始剤(75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd.から入手可能である)0.75部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物、サンプル14Aを調製した。Teflon(登録商標)フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより2mm厚の未硬化のスラブを造形した。波長が250nmを超える照射を発する水銀灯(80W/cm)からの紫外線に、水銀灯から10cmの距離で、2分の間、得られた2mmスラブを曝した。水銀灯に曝した表面および水銀灯と反対に向いている表面のショアーA硬度を測定した。その2mmスラブからダイスで型を抜いた硬化した組成物の引張強さ、モジュラス、および破断時伸びをISO37T2に準拠して測定した。結果を表XIIIに示す。さらに、サンプル14Bおよび14Cを同様の方法で調製し、そして試験した。サンプル14Bは、ポリマー成分として、Elvaloy(登録商標)HP661樹脂改質剤(ブチルアクリレート単位29重量%および一酸化炭素単位10重量%を含有するエチレン、ブチルアクリレートおよび一酸化炭素のコポリマーであり、メルトインデックスが12g/10分であり、E. I. du Pont de Nemours and Co.から入手可能である)を含有した。サンプル14Cは、ポリマー成分として、Elvaloy(登録商標)AS樹脂改質剤(n-ブチルアクリレート単位28重量%およびグリシジルメタクリレート単位5.25重量%を含有するエチレン、n-ブチルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートのコポリマーであり、メルトインデックスが12g/10分であり、E. I. du Pont de Nemours and Co.から入手可能である)を含有した。物理的試験結果を表XIIIに示す。

【0063】

【表13】

表XIII

組成	14A	14B	14C
Elvaloy(登録商標)742樹脂改質剤	92.5		
Elvaloy(登録商標)HP661樹脂改質剤		92.5	
Elvaloy(登録商標)AS樹脂改質剤			92.5
トリメチロールプロパントリアクリレート	7.5	7.5	7.5
Irgacure(登録商標)1800光開始剤	0.75	0.75	0.75
硬度、ショアーA(2mm厚試験片)			
未硬化の硬度(ポイント)	58	64	65
照射に曝された表面(ポイント)	68	68	72
光源と反対の表面(ポイント)	66	67	71
物理的特性(2mm厚試験片)			
T <sub>B</sub> (MPa)	9.6	7.8	9.9
M <sub>100</sub> (MPa)	3.9	3.1	3.1
E <sub>B</sub> (%)	350	420	600
圧縮永久歪み(%)	42	28	32

125 で70時間

【0064】

#### 実施例15

ラバーミルで、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー(エチレン含量は34重量%; 100でML(1+4)のムーニー粘度は8である)90.3部、トリメチロールプロパントリアクリレート8.46部、Irgacure(登録商標)1800光開始剤(75重量%1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと、25重量%ビス(2,6-



ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルフェニルホスフィンオキシドの混合物であり、Ciba-Geigy, Ltd. から入手可能である) 0.75 部、Naugard (登録商標) 445 酸化防止剤 (4, 4 - ジ( , - ジメチルベンジル) ジフェニルアミンであり、Uniroyal, Inc. から入手可能である) 0.49 部、および Celogen (登録商標) OT 発泡剤 [p, p - オキシビス(ベンゼンフルホニルヒドラジドであり、Uniroyal, Inc. から入手可能である) 5 部を混合することにより、本発明の硬化可能なエラストマー組成物を調製した。Teflon (登録商標) フルオロポリマー樹脂で被覆された金型において成形することにより 2 mm 厚の未硬化のスラブを造形した。波長が 250 nm を超える照射を発する中圧水銀灯 (80 W / cm) からの紫外線に、4 分の間、そのスラブを曝した。水銀灯からサンプルの距離は 10 ~ 15 cm であった。紫外線暴露の終わりにおける硬化したサンプルの温度は、140 ~ 150 であった。スキン層付き独立気泡構造を有する発泡体は、0.3 g / cm<sup>3</sup> へと下がった比重を有して形成された。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 F 265/08 (2006.01) C 0 8 F 265/08

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 2 3 5 8 8 1 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 1 6 5 4 6 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 2 7 5 3 7 4 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 3 1 6 2 4 5 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 1 6 7 3 8 5 ( J P , A )  
特開昭 5 5 - 1 4 3 5 5 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L  
C08F 255  
C08F 265  
C08F 279