

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 12 月 7 日 (07.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/129705 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/08 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08K 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310870
- (22) 国際出願日: 2006 年 5 月 31 日 (31.05.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2005-160688 2005 年 5 月 31 日 (31.05.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大石 剛史 (OOISHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 石井 由希 (ISHII, Yukio) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内田 幸男, 外 (UCHIDA, Yukio et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目 5 番 10 号 サニーポート 芝 1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC RUBBER COMPOSITION AND CROSSLINKED PRODUCT

(54) 発明の名称: アクリルゴム組成物および架橋物

(57) Abstract: Disclosed is an acrylic rubber composition containing a carboxyl group-containing acrylic rubber, an aliphatic diamine carboxylate and a crosslinking agent. It is preferable for the acrylic rubber composition that the aliphatic diamine carboxylate is an aliphatic diamine dicarboxylate and the crosslinking agent is a polyvalent amine selected from aliphatic diamines, aromatic diamines and dihydrazide compounds. This acrylic rubber composition has high scorch stability and high crosslinking rate during working, and enables to obtain a crosslinked product having low compression set and high heat resistance.

(57) 要約: カルボキシル基含有アクリルゴム、脂肪族ジアミンカルボン酸塩および架橋剤を含有してなるアクリルゴム組成物。好ましくは、前記脂肪族ジアミンカルボン酸塩が脂肪族ジアミンジカルボン酸塩であり、また、好ましくは、前記架橋剤が脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよびジヒドラジド化合物から選ばれる多価アミンであるアクリルゴム組成物。このアクリル組成物は、スコーチ安定性が高く、しかも加工時の架橋速度が速く、かつ、圧縮永久ひずみが小さくて耐熱性の高い架橋物を与える。

WO 2006/129705 A1

明 細 書

アクリルゴム組成物および架橋物

技術分野

- [0001] 本発明は、アクリルゴム組成物およびその架橋物に関し、さらに詳しくは、スコーチ安定性に優れ、しかも加工時の架橋速度が速いアクリルゴム組成物、および、このアクリルゴム組成物を架橋して得られる、圧縮永久ひずみが小さく、耐熱性に優れる架橋物に関する。

背景技術

- [0002] アクリルゴムは、耐熱性、耐油性などに優れているため、自動車関連の分野などで広範なゴム部品に用いられている。しかし、最近では自動車用のシール材、ホース材、防振材、チューブ材、ベルト材またはブーツ材などの耐久性向上の要求が高まり、耐熱性がより優れて圧縮永久ひずみがより小さいアクリルゴムが強く求められている。
- [0003] 特許文献1には、耐熱性を向上させ、かつ、圧縮永久ひずみを低減させるために、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体単位を有するアクリルゴムに、モノ第一アミン化合物およびジアミン架橋剤を配合した組成物が提案されている。これにより、耐熱性および圧縮永久ひずみに対する要求に対応した架橋物が得られ、しかもスコーチ安定性も向上した。しかしながら、最近では成形時の省資源、省エネルギーおよび生産性向上の要求がますます強まっており、製品の薄物化や成形時間の短縮化がなされると、この組成物を用いても成形品の取り出しの際に変形が生ずる傾向があるので、さらなる架橋速度の向上が望まれる。
- [0004] また、特許文献2では、加工性、加硫特性および圧縮永久ひずみのバランスを向上するために、カルボキシル基含有アクリルゴム、一級アミン酢酸塩、ジアミン架橋剤およびグアニジン化合物からなる組成物が提案されている。しかしながら、この組成物においても薄ものや短時間成形の趨勢に対しては、架橋速度の点で不十分である。
- [0005] 特許文献1:特開2002-265737号公報
特許文献2:特開2004-269873号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、上記のような実状に鑑みて、スコーチ安定性に優れ、しかも加工時の架橋速度が速く、かつ、圧縮永久ひずみが小さくて耐熱性の高い架橋物を与えることのできるアクリルゴム組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、カルボキシル基含有アクリルゴム、脂肪族ジアミンカルボン酸塩および架橋剤を含有してなるアクリルゴム組成物により上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

- [0008] すなわち、本発明によれば、カルボキシル基含有アクリルゴム、脂肪族ジアミンカルボン酸塩および架橋剤を含有してなるアクリルゴム組成物が提供される。

該アクリルゴム組成物において、好ましくは、脂肪族ジアミンカルボン酸塩が脂肪族ジアミンジカルボン酸塩である。また、該アクリルゴム組成物において、好ましくは前記架橋剤が脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよびジヒドラジド化合物から選択される少なくとも1種の化合物である。

さらに、本発明によれば、上記いずれかのアクリルゴム組成物を架橋することにより得られる架橋物が提供される。

発明の効果

- [0009] 本発明のアクリルゴム組成物は、スコーチタイムが長くスコーチ安定性に優れ、しかも加工時の架橋速度が速い。さらに、このアクリルゴム組成物を架橋することにより、圧縮永久ひずみが小さく、耐熱性に優れた架橋物を提供することができる。したがって、これらの特性を活かして、シール、ホース、防振材、チューブ、ベルト、ブーツなどのゴム部品の材料として広い範囲で好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明のアクリルゴム組成物は、カルボキシル基含有アクリルゴム、脂肪族ジアミンカルボン酸塩および架橋剤を含有してなるものである。以下、これらを順に説明する。

- [0011] カルボキシシル基含有アクリルゴムは、架橋点を形成するカルボキシシル基を有するアクリルゴムである。このカルボキシシル基含有アクリルゴムの架橋物は、塩素原子やエポキシ基を架橋点に持つ、従来の塩素基含有アクリルゴムやエポキシ基含有アクリルゴムの架橋物に比べ、耐熱性に優れ、熱負荷後の硬度変化が小さく、特に、圧縮永久ひずみが低減される。
- [0012] 本発明に用いるカルボキシシル基含有アクリルゴムは、(a)カルボキシシル基含有単量体単位を共重合単量体単位として有するカルボキシシル基含有アクリルゴム、(b)カルボキシシル基を有さないアクリルゴムに対して、ラジカル開始剤存在下でカルボキシシル基を有する炭素－炭素不飽和結合含有化合物をグラフト変性させて得られるカルボキシシル基含有アクリルゴム、または、(c)カルボン酸エステル基、酸アミド基などのカルボン酸誘導基を有するアクリルゴム分子中の該カルボン酸誘導基の一部を加水分解によってカルボキシシル基へ変換させて得られるカルボキシシル基含有アクリルゴム、のいずれの型であってもよい。
- [0013] 本発明に用いるカルボキシシル基含有アクリルゴムは、分子中に(メタ)アクリル酸エステル単量体〔アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体の意味。以下、(メタ)アクリル酸メチルなども同様。〕単位を、全単量体単位100重量％に対して、好ましくは70重量％以上、より好ましくは80重量％以上含有する重合体である。
- [0014] カルボキシシル基含有アクリルゴムを構成する単量体単位の主原料である(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体などが挙げられる。
- [0015] (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数1～8のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましい。
- 具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。
- これらの中でも(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルが好ましい。

[0016] (メタ)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、炭素数2～8のアルコキシアルキルアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましい。

具体的には、(メタ)アクリル酸メキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メキシブチルなどが挙げられる。

これらの中でも(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルが好ましく、特に、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチルが好ましい。

[0017] (a)の型のカルボキシル基含有アクリルゴムを構成する単量体単位の原料となるカルボキシル基含有単量体としては、上記(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能なカルボキシル基含有単量体であれば特に限定されない。このようなカルボキシル基含有単量体としては、例えば、炭素数3～12の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸、および炭素数4～11の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルなどが挙げられる。

[0018] 炭素数3～12の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

炭素数4～12の α 、 β -不飽和ジカルボン酸としては、フマル酸やマレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸などが挙げられる。

炭素数4～11の α 、 β -不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルとしては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルおよびマレイン酸モノn-ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシルおよびマレイン酸モノシクロヘキセニルなどの脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルおよびイタコン酸モノブチルなどのイタコン酸モノエステル；フマル酸モノ2-ヒドロ

キシエチル;などが挙げられる。

- [0019] これらのなかでも、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステルおよび脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルが好ましく、特に、フマル酸モノ-*n*-ブチル、マレイン酸モノ-*n*-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシルおよびマレイン酸モノシクロヘキシルが好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。
- [0020] カルボキシル基含有単量体単位の含有量は、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量%に対して、0.5重量%以上であり、好ましくは0.7~15重量%、より好ましくは1~12重量%である。カルボキシル基含有単量体単位が少なすぎると、架橋物の架橋密度が不十分となり、良好な機械的特性が得られなくなったり、成形品の表面肌が滑らかさに欠けたりするおそれがある。一方、カルボキシル基含有単量体単位が多すぎると、架橋物の伸びが低下したり、硬度が高くなりすぎたりする可能性がある。
- [0021] また、カルボキシル基含有アクリルゴム中のカルボキシル基の含有量、すなわち、このアクリルゴム100g当たりのカルボキシル基モル数(eph_r)は、好ましくは 4×10^{-4} ~ 4×10^{-1} eph_r、より好ましくは 8×10^{-4} ~ 2×10^{-1} eph_r、特に好ましくは 1×10^{-3} ~ 1×10^{-1} eph_rである。
- [0022] なお、上記単量体のうち、ジカルボン酸を使用して共重合させる場合には、無水物として共重合させても良い。この場合は、架橋の際に加水分解してカルボキシル基を生成させることにより、架橋点を形成させる。
- [0023] また、カルボキシル基含有アクリルゴムには、カルボキシル基以外の架橋点を有する単量体として、エポキシ基含有単量体、水酸基含有単量体、ジエン単量体などが共重合されていてもよい。
- [0024] エポキシ基含有単量体としては特に限定されないが、例えば、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ基含有(メタ)アリルエーテルなどが挙げられる。
- エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジルなどが挙げられる。
- エポキシ基含有(メタ)アリルエーテルの具体例としては、(メタ)アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0025] 水酸基含有単量体としては特に限定されないが、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、水酸基含有(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどが挙げられる。

[0026] 水酸基含有(メタ)アクリルアミドの具体例としてはN-メチロール(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

また、水酸基含有単量体に代えて、重合後に加水分解することにより水酸基を生成する、例えば酢酸ビニルのようなカルボン酸エステルを用いることもできる。

[0027] ジエン単量体としては、共役ジエン単量体と、非共役ジエン単量体とが挙げられる。

共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどが挙げられる。

非共役ジエン単量体としては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸2-ジシクロペンタジエニルエチルなどが挙げられる。

[0028] これらのカルボキシル基以外の架橋点を有する単量体の中では、エポキシ基含有単量体が好ましい。カルボキシル基以外の架橋点を有する単量体は、1種単独でまたは2種以上を併せて使用することができる。

上記アクリルゴム中のカルボキシル基以外の架橋点を有する単量体単位の含有量は、全単量体単位100重量%に対して、好ましくは0~5重量%、より好ましくは0~3重量%である。

[0029] また、カルボキシル基含有アクリルゴムは、上記の(メタ)アクリル酸エステル単量体、カルボキシル基含有単量体およびカルボキシル基以外の架橋点を有する単量体の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、これらの各単量体と共重合可能な単量体単位を含有していても良い。

このような共重合可能な単量体としては、芳香族ビニル単量体、 α , β -エチレン

性不飽和ニトリル単量体、アクリロイルオキシ基を2個以上有する単量体(多官能アクリル単量体)、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。

[0030] 芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

α 、 β -エチレン性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などが挙げられる。

多官能アクリル単量体としては、エチレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル、プロピレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステルなどが挙げられる。

その他のオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

これらの中でも、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましい。

[0031] このような共重合可能な単量体単位の含有量は、全単量体単位100重量%に対して、好ましくは0~49.9重量%、より好ましくは0~20重量%である。

[0032] なお、本発明においては、上述した各化合物に加えて、さらに塩素基含有単量体を含有していてもよい。ただし、塩素基含有単量体の含有量が多くなると、スコーチ安定性や耐熱性が悪化し、また、使用用途によっては、錆が発生してしまうという問題がある。そのため、塩素基含有単量体の含有量は、全単量体単位100重量%に対して、好ましくは0~0.1重量%、より好ましくは0~0.07重量%、さらに好ましくは0~0.05重量%であり、塩素基含有単量体を実質的に含有しないことが特に好ましい。

[0033] なお、塩素基含有単量体としては、例えば、炭素数4~12の α 、 β -不飽和ジカルボン酸であるクロロマレイン酸や、その他、架橋点を形成可能な化合物として、ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル、(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステル、ハロゲン含有不飽和エーテル、ハロゲン含有不飽和ケトン、ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物、ハロゲン含有不飽和アミド、ハロアセチル基含有不飽和単量体などが挙げられる。

[0034] カルボキシル基含有アクリルゴムのムーニー粘度(ML_{1+4} 、100℃)は、好ましくは1

0～90、より好ましくは15～80、特に好ましくは20～70である。ムーニー粘度が小さすぎると、アクリルゴム組成物の形状保持性が低下することによって成形加工性が低下したり、架橋物の機械的強度が低下したりするおそれがある。一方、大きすぎると、流動性が低下することによって成形加工性が低下する可能性がある。

[0035] カルボキシル基含有アクリルゴムは、(メタ)アクリル酸エステル単量体、カルボキシル基含有単量体、必要に応じて用いられるカルボキシル基以外の架橋点を有する単量体およびこれらと共重合可能な単量体などの単量体混合物を共重合することにより製造することができる。重合法としては、公知の乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法および溶液重合法のいずれをも用いることができるが、重合反応の制御の容易性などから、常圧下での乳化重合法が好ましい。

[0036] 上記(b)の型のカルボキシル基含有アクリルゴムにおける、アクリルゴムをグラフト変性するためのカルボキシル基を有する炭素－炭素不飽和結合含有化合物としては、 α 、 β －エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸、 α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、 α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] α 、 β －エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α －エチルアクリル酸、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

[0038] α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなどが挙げられる。

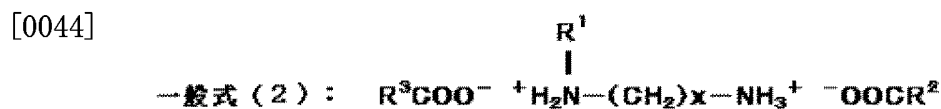
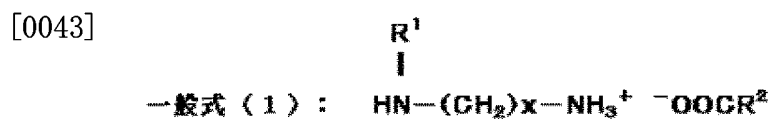
[0039] 上記(b)の型のカルボキシル基含有アクリルゴムは、有機溶剤に溶解しているアクリルゴムに、ラジカル開始剤存在下で上記のカルボキシル基を有する炭素－炭素不飽和結合含有化合物を反応させることにより得られる。

[0040] 上記(c)の型のカルボキシル基含有アクリルゴムにおけるアクリルゴム分子中のカ

ルボン酸誘導基としては、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位が有するカルボン酸エステル基が好適に挙げられる。例えば、有機溶剤に溶解しているアクリルゴムのカルボン酸エステル基の一部を、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウムなどの存在下で加水分解することによりカルボキシル基含有アクリルゴムが得られる。

[0041] なお、上記(b)の型および(c)の型のカルボキシル基含有アクリルゴムにおいても、カルボキシル基含有単量体単位換算でのカルボキシル基の含有量、およびアクリルゴム100g当たりのカルボキシル基モル数は、上記(a)の型と同様とする。また、塩素基含有単量体単位換算での塩素基の含有量も、上記(a)の型と同様とする。

[0042] 本発明に用いる脂肪族ジアミンカルボン酸塩は、下記一般式(1)で表わされる脂肪族ジアミンモノカルボン酸塩または下記化学式(2)で表わされる脂肪族ジアミンジカルボン酸塩である。これらのうち、化学式(2)で表わされる脂肪族ジアミンジカルボン酸塩が好ましい。



[0045] ここで、 R^1 は炭素数6～24のアルキル基である。 R^2 および R^3 は、水素、またはカルボキシル基を一つもっていてもよい、炭素数1～24のアルキル基または炭素数2～24のアルケニル基である。 x は、1～6の整数である。

[0046] 上記一般式(1)で表される脂肪族ジアミンモノカルボン酸塩の例としては、牛脂アルキルジアミンモノギ酸塩、牛脂アルキルジアミンモノ酢酸塩、牛脂アルキルジアミンモノプロピオン酸塩、牛脂アルキルジアミンモノ酪酸塩、牛脂アルキルジアミンモノラウリン酸塩、牛脂アルキルジアミンモノステアリン酸塩、牛脂アルキルジアミンモノオレイン酸塩、牛脂アルキルジアミンモノリノール酸塩、牛脂アルキルジアミンモノ乳酸塩、牛脂アルキルジアミンモノクエン酸塩、牛脂アルキルジアミンモノアジピン酸塩、ココアルキルジアミンモノギ酸塩、ココアルキルジアミンモノ酢酸塩、ココアルキルジアミンモノプロピオン酸塩、ココアルキルジアミンモノ酪酸塩、ココアルキルジアミンモノラウ

リン酸塩、ココアルキルジアミンモノステアリン酸塩、ココアルキルジアミンモノオレイン酸塩、ココアルキルジアミンモノリノール酸塩、ココアルキルジアミンモノ乳酸塩、ココアルキルジアミンモノクエン酸塩、ココアルキルジアミンモノアジピン酸塩、オクチルジアミンモノオレイン酸塩、ステアリルジアミンモノオレイン酸塩、オクチルジアミンモノアジピン酸塩、ステアリルジアミンモノアジピン酸塩などが挙げられる。

[0047] 上記一般式(2)で表される脂肪族ジアミンジカルボン酸塩の例としては、牛脂アルキルジアミンジギ酸塩、牛脂アルキルジアミンジ酢酸塩、牛脂アルキルジアミンジプロピオン酸塩、牛脂アルキルジアミンジ酪酸塩、牛脂アルキルジアミンジラウリン酸塩、牛脂アルキルジアミンジステアリン酸塩、牛脂アルキルジアミンジオレイン酸塩、牛脂アルキルジアミンジリノール酸塩、牛脂アルキルジアミンジ乳酸塩、牛脂アルキルジアミンジクエン酸塩、牛脂アルキルジアミンジアジピン酸塩、ココアルキルジアミンジギ酸塩、ココアルキルジアミンジ酢酸塩、ココアルキルジアミンジプロピオン酸塩、ココアルキルジアミンジ酪酸塩、ココアルキルジアミンジラウリン酸塩、ココアルキルジアミンジステアリン酸塩、ココアルキルジアミンジオレイン酸塩、ココアルキルジアミンジリノール酸塩、ココアルキルジアミンジ乳酸塩、ココアルキルジアミンジクエン酸塩、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩、オクチルジアミンジオレイン酸塩、ステアリルジアミンジオレイン酸塩、オクチルジアミンジアジピン酸塩、ステアリルジアミンジアジピン酸塩などが挙げられる。

これらのうち、牛脂アルキルジアミンジオレイン酸塩、牛脂アルキルジアミンジアジピン酸塩、ココアルキルジアミンジオレイン酸塩、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩が好ましい。

[0048] 本発明のアクリルゴム組成物における脂肪族ジアミンカルボン酸塩の含有量は、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～7重量部、より好ましくは0.15～5重量部、特に好ましくは0.2～3重量部である。脂肪族ジアミンカルボン酸塩の含有量が少なすぎるとスコーチが早く成形時にやけが起こったりするおそれがあり、逆に、多すぎると圧縮永久ひずみが低化する可能性がある。

[0049] 本発明のアクリルゴム組成物には、カーボンブラックを含有することが好ましい。本発明で用いられるカーボンブラックは、特に制限はなく、ゴムの配合用に用いられて

いるものであればよいが、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを用いることができる。

[0050] これらの中でも、特にファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、MAF、FEF、FEF-LS、GPF、GPF-HS、GPF-LS、SRF、SRF-HS、SRF-LMなどの種々のグレードのものが挙げられる。粒径、比表面積および吸油量も特に限定されない。粒径は、好ましくは $15\sim 200\mu\text{m}$ 、より好ましくは $18\sim 100\mu\text{m}$ 、比表面積は、好ましくは $10\sim 260\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20\sim 240\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量は、好ましくは $50\sim 200\text{ml}/100\text{g}$ 、より好ましくは $70\sim 180\text{ml}/100\text{g}$ である。

[0051] カーボンブラックは、架橋により得られる架橋物を補強する効果を有する。本発明のアクリルゴム組成物のカーボンブラック含有量は、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量部に対して、好ましくは20～200重量部、より好ましくは30～150重量部、特に好ましくは40～100重量部である。カーボンブラックの含有量が少なすぎると得られる架橋物の強度が低下するおそれがあり、一方、多すぎると架橋物の伸びが低下する可能性がある。

[0052] 本発明のアクリルゴム組成物に使用される架橋剤は、カルボキシル基含有アクリルゴムのカルボキシル基と架橋可能な化合物であれば限定されない。このような架橋剤としては、多価アミン、多価ヒドラジド化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、アジリジン化合物、塩基性金属酸化物、有機金属ハロゲン化物などが挙げられる。

[0053] 上記多価アミンは、アミン構造を2個以上有する共有結合化合物であり、炭素数4～30のものが好ましい。このような多価アミンとしては、例えば、脂肪族多価アミン、芳香族多価アミンなどが挙げられ、グアニジン化合物のように非共役の窒素-炭素二重結合を有するものは含まれない。

脂肪族多価アミンとしては、好ましくは、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミンなどの脂肪族ジアミンが挙げられる。

[0054] 芳香族多価アミンとしては、好ましくは、4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェニレン

ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。

多価アミンは1種、または2種以上併せて使用することができる。

[0055] 上記多価ヒドラジド化合物はヒドラジド基を少なくとも2個有する化合物である。

多価ヒドラジド化合物の具体例としては、好ましくは、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタル酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジドなどのジヒドラジドが挙げられ、これらを1種、または2種以上併せて使用することができる。

[0056] 上記多価エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物などのグリシジルエーテル型エポキシ化合物；脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物などのその他の多価エポキシ化合物；などの分子内に2以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、これらを1種、または2種以上併せて使用することができる。

[0057] 上記多価イソシアナート化合物としては、炭素数6~24のジイソシアナート類およびトリイソシアナート類が好ましい。

ジイソシアナート類の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアナート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェレンジイソシアナート、m-フェレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナートなどが挙げられる。

[0058] トリイソシアナート類の具体例としては、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアナート、ビスクロヘプタントリイソシアナートなどが挙げられる。

これらは1種、または2種以上併せて使用することができる。

[0059] 上記アジリジン化合物としては、トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィノキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどが挙げられ、これらを1種、または2種以上併せて使用することができる。

[0060] 上記塩基性金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどが挙げられ、これらを1種、または2種以上併せて使用することができる。

[0061] 上記有機金属ハロゲン化物としては、ジシクロペンタジエニル金属ジハロゲン化物が例示され、この際に好適に使用される金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられる。

[0062] これらの架橋剤のなかでも、脂肪族多価アミン、芳香族多価アミンおよび多価ヒドラジド化合物が好ましく、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよびジヒドラジド化合物がより好ましい。また、脂肪族ジアミンの中ではヘキサメチレンジアミンカーバメートが特に好ましく、芳香族ジアミンの中では、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが特に好ましく、ジヒドラジド化合物の中では、アジピン酸ジヒドラジドおよびイソフタル酸ジヒドラジドが特に好ましい。

[0063] 本発明のアクリルゴム組成物における架橋剤の含有量は、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量部に対し、好ましくは0.05~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは0.2~7重量部である。架橋剤の含有量が少なすぎると架橋が不十分となり、架橋物の形状維持が困難になるおそれがある。一方、多すぎると架橋物が硬くなりすぎ、架橋ゴムとしての弾性が損なわれる可能性がある。

- [0064] 本発明のアクリルゴム組成物は、その他必要に応じて架橋促進剤、補強剤、加工助剤、老化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤などの添加剤を含有してもよい。
- [0065] 架橋促進剤としては、特段限定されないが、特に架橋剤として多価アミンを使用した場合において、この多価アミンと組み合わせて用いられる架橋促進剤として、水中、25℃での塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^6 であるものが好ましい。このような架橋促進剤としては、例えば、脂肪族一価二級アミン化合物、脂肪族一価三級アミン化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、第三級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属塩などが挙げられる。
- [0066] 脂肪族一価二級アミン化合物は、アンモニアの水素原子の二つを脂肪族炭化水素基で置換した化合物である。水素原子と置換する脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～30のものであり、より好ましくは炭素数8～20のものである。
- 具体的には、ジメチルアミン、ジェチルアミン、ジプロピルアミン、ジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジセチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジ-シス-9-オクタデセニルアミン、ジノナデシルアミンなどが例示される。これらの中でも、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジセチルアミン、ジオクタデシルアミン、ジ-シス-9-オクタデセニルアミン、ジノナデシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが好ましい。
- [0067] 脂肪族一価三級アミン化合物は、アンモニアの三つの水素原子全てを脂肪族炭化水素基で置換した化合物である。水素原子と置換する脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～30のものであり、より好ましくは炭素数1～22のものである。

具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、トリアイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-t-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウンデシルアミン、トリドデシルアミン、トリトリデシルアミン、トリ

テトラデシルアミン、トリペンタデシルアミン、トリセチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリオクタデシルアミン、トリ-シス-9-オクタデセニルアミン、トリノナデシルアミン、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルテトラデシルアミン、N, N-ジメチルセチルアミン、N, N-ジメチルオクタデシルアミン、N, N-ジメチルベヘニルアミン、N-メチルジデシルアミン、N-メチルジドデシルアミン、N-メチルジテトラデシルアミン、N-メチルジセチルアミン、N-メチルジオクタデシルアミン、N-メチルジベヘニルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどが例示される。これらの中でも、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルテトラデシルアミン、N, N-ジメチルセチルアミン、N, N-ジメチルオクタデシルアミン、N, N-ジメチルベヘニルアミンなどが好ましい。

[0068] グアニジン化合物としては、1, 3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジンなどが挙げられる。

イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

[0069] 第四級オニウム塩としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。

第三級ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィンなどが挙げられる。

弱酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウムもしくはカリウムのリン酸塩、炭酸塩などの無機弱酸塩またはステアリン酸塩、ラウリン酸塩などの有機弱酸塩が挙げられる。

[0070] 架橋促進剤の使用量は、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量部に対し、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.2~15重量部、特に好ましくは0.3~10重量部である。架橋促進剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物表面への架橋促進剤のブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりするおそれがある。架橋促進剤が少なすぎると、架橋物の引張強度が著しく低下したり、熱負荷後の伸びや引張強度の変化が大きすぎたりする可能性がある。

[0071] また、本発明のアクリルゴム組成物には、必要に応じて、上述のアクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などの重合体を配合してもよい。

配合可能なゴムとしては、例えば、天然ゴム、カルボキシル基を含有しないアクリルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴムなどが挙げられる。

- [0072] 配合可能なエラストマーとしては、例えば、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどが挙げられる。

配合可能な樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドなどが挙げられる。

- [0073] 本発明のアクリルゴム組成物を調製する方法としては、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法が採用できる。配合順序は特に限定されないが、熱で反応や分解を起こしにくい成分を十分に混合した後、熱で反応しやすい成分あるいは分解しやすい成分、例えば架橋剤、架橋促進剤などを、反応や分解が起こらない温度で短時間で混合すればよい。

- [0074] 本発明のアクリルゴム組成物は優れたスコーチ安定性を有しており、しかも、加工時の架橋速度が速い。そのため、成形サイクルが短く、生産性に優れている。

- [0075] 本発明の架橋物は、上述した本発明のアクリルゴム組成物を、押出成形、射出成形、トランスファー成形、圧縮成形などの成形法により、成形しつつ、加熱によって架橋することにより得られる。

- [0076] 押出成形には、一般的なゴムの加工手順を採用することができる。すなわち、ロール混合などによって調製したアクリルゴム組成物を、押出機のフィードロに供給し、スクリュウでヘッド部に送る過程でバレルからの加熱により軟化させ、ヘッド部に設けた所定形状のダイスに通すことにより、目的の断面形状を有する長尺の押出成形品（板、棒、パイプ、ホース、異形品など）を得る。

- [0077] 押出機では、電気、蒸気などを熱源とする加熱によりバレル、ヘッドおよびダイスの温度を制御する。具体的には、バレル温度を、好ましくは50～120℃、より好ましくは60～100℃とする。ヘッド温度を、好ましくは60～130℃、より好ましくは60～110℃とする。ダイス温度を、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～100℃とする。上

記のように押出機における成形で上記押出成形品(未架橋)を得た後、電気、蒸気、マイクロ波などを熱源とするオーブンや加硫缶、流動床などで、得られた前記押出成形品を好ましくは130℃～220℃、より好ましくは140℃～200℃に加熱することにより架橋(一次架橋)させ、架橋物(一次架橋物)を得る。また、必要に応じてこの架橋物を電気、蒸気などを熱源とするオーブンで、好ましくは130℃～220℃、より好ましくは140℃～200℃に加熱して二次架橋させ、架橋物(二次架橋物)とする。

[0078] 射出成形、トランスファー成形および圧縮成形では、製品1個分のまたは数個分の形状を有する金型のキャビティに本発明のアクリルゴム組成物を充填して賦形し、金型を、好ましくは130～220℃、より好ましくは140℃～200℃に加熱することにより架橋(一次架橋)させ、架橋物(一次架橋物)を得る。

さらに、必要に応じて、この架橋物を電気、熱風、蒸気などを熱源とするオーブンなどで130℃～220℃、より好ましくは140℃～200℃で1～48時間加熱して二次架橋させ、架橋物(二次架橋物)とする。

実施例

[0079] 以下に製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。これらの例中の「部」は、特に断わりのない限り重量基準である。ただし、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、カルボキシル基含有アクリルゴム、アクリルゴム組成物およびその架橋物は、以下の方法により評価した。

[0080] (1) ムーニー粘度

JIS K6300の未架橋ゴム物理試験法のムーニー粘度試験に従って、測定温度100℃におけるカルボキシル基含有アクリルゴムのムーニー粘度 ML_{1+4} を測定した。

[0081] (2) ムーニースコーチ

アクリルゴム組成物のムーニースコーチは、L形ローターを用いて、温度125℃にて、JIS K 6300-1に準じて測定した。この測定結果より、アクリルゴム組成物のムーニースコーチ時間 t_5 (分)を求めた。 t_5 の値が大きいほど、スコーチ安定性に優れる。

[0082] (3) 架橋特性

アクリルゴム組成物の架橋特性は、JIS K 6300-2に準じ、振動式架橋試験機

を用いて測定した。架橋試験機にはローターレスレオメータタイプの試験機を用いて温度170℃にて10分間経過時のトルクを求め、架橋特性を評価した。トルクの値が大きいほど架橋度が高く、かつ架橋速度が速いことを意味する。

[0083] (4) 常態物性

アクリルゴム組成物を170℃、20分間の圧縮成形によって成形および架橋し、縦15cm、横15cm、厚さ2mmのシートを作製し、さらに170℃の電気オーブンに4時間放置して二次架橋して、シート状の架橋物を得た。次いで、このシート状の架橋物を3号形ダンベルで打ち抜き、試験片を得た。

得られた試験片を用いて常温で、JIS K6251に従って破断強度、破断伸び(伸び)、100%引張応力およびJIS K6253(デュロメータ タイプA)により硬さを測定することにより常態物性を評価した。

[0084] (5) 耐熱性

上記(4)と同様に行って得られた試験片を、温度200℃の環境下に72時間置いた後、JIS K6251に従って破断強度、張破断伸び、100%引張応力を、また、JIS K6253(デュロメータ タイプA)により硬さを測定した。

耐熱性を評価するに際し、破断引張強度、引張破断伸び、および100%引張応力については、常態物性の測定値に対する加熱後の測定値の変化率(百分率)で求めた。また、硬さは、常態物性の測定値と加熱後の測定値との差(変化量)を求めることにより評価した。これらの数値が、0に近いほど耐熱性に優れる。

[0085] (6) 圧縮永久ひずみ

架橋物を直径29mm、高さ12.5mmの円柱型とした以外は、(4) 常態物性測定用の架橋物と同様にして円柱型の架橋物を作製し、円柱型の試験片を得た。得られた試験片をJIS K 6262に従い、25%圧縮させた状態で150℃または175℃の環境下に72時間置いた後、圧縮を解放して圧縮永久ひずみ率を測定した。圧縮永久ひずみ率は、数値が小さいほど変形にくい材料であり、優れている。

[0086] (製造例1) アクリルゴムAの製造

温度計および攪拌装置を備えた重合反応器に、水200部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、アクリル酸エチル40部、アクリル酸モノn-ブチル40部、アクリル酸2-メトキシエ

チル18部およびフマル酸モノn-ブチル2部を仕込んだ。減圧脱気および窒素置換を2度行って酸素を十分除去した後、クメンハイドロパーオキシド0.005部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.002部を加えて常圧下、温度30℃で乳化重合を開始し、重合転化率が95%に達するまで反応させた。得られた重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固し、ろ過、水洗および乾燥してカルボキシル基含有アクリルゴムAを得た。

[0087] 得られたカルボキシル基含有アクリルゴムAの組成は、アクリル酸エチル単量体単位40%、アクリル酸n-ブチル単量体単位40%、アクリル酸2-メトキシエチル単量体単位18%およびフマル酸モノn-ブチル単量体単位2% (カルボキシル基含有量 1.08×10^{-2} ephr) であり、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100℃) は35であった。

[0088] (実施例1)

アクリルゴムA:100部、FEFカーボンブラック(シーストSO、東海カーボン社製、補強剤):65部、ステアリン酸(加工助剤):2部、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(ノクラックCD、大内新興化学工業社製、老化防止剤):2部および脂肪族ジアミンジカルボン酸塩である、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩(デュオミンCDA、ライオンアクゾ社製):0.5部をバンバリーミキサに入れて50℃で混練し、その後オープンロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカーバメート(架橋剤):0.5部および1,3-ジ- α -トリルグアニジン(ノクセラーDT、大内新興化学社製、架橋促進剤):2部を加えて40℃で混練してアクリルゴム組成物を調製した。

得られたアクリルゴム組成物につき、スコーチ安定性および架橋特性を、また、アクリルゴム組成物を架橋して得た架橋物につき、常態物性(破断強度、破断伸び、100%引張応力、硬度)および耐熱性、ならびに、圧縮永久ひずみ(150℃および175℃)を試験した。結果を表1に記す。

[0089] (実施例2)

実施例1において、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩を牛脂アルキルジアミンジオレイン酸塩(デュオミンTDO、ライオンアクゾ社製)に変更した以外は実施例1と同様にしてアクリルゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして試験を行った。結果を表1に記す。

[0090] (比較例1、2)

実施例1において、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩をステアリルアミンおよびココアルキルアミン酢酸塩にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にしてアクリルゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に記す。

[0091] [表1]

		実 施 例		比 較 例		
		1	2	1	2	
配 合 (部)	アクリルゴムA	100	100	100	100	
	FEFカーボンブラック	65	65	65	65	
	ステアリン酸	2	2	2	2	
	4,4-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	2	2	2	
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート	0.5	0.5	0.5	0.5	
	1,3-ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	2	2	2	2	
	ココアルキルジアミンジアジピン酸塩	0.5	-	-	-	
	牛脂アルキルジアミンジオレイン酸塩	-	0.5	-	-	
	ステアリルアミン	-	-	0.5	-	
	ココアルキルアミン酢酸塩	-	-	-	0.5	
試 験	ムーニースコーチ	t5(分)	5.2	4.8	5.0	4.9
	架橋特性	170℃で10分経過時 架橋トルク (dN-m)	6.7	6.5	6.0	5.7
	常態物性	破断強度 (MPa)	10.5	10.0	9.8	10.0
		破断伸び (%)	180	200	190	200
		100%応力 (MPa)	6.1	5.9	5.1	5.0
		硬さ (JIS A)	68	67	63	63
	耐熱性	破断強度の変化率 (%)	-9	-8	-9	-8
		破断伸びの変化率 (%)	-6	-5	-5	-10
		100%応力の変化率 (%)	-3	-2	-5	-4
		硬さの差 (JIS A)	+8	+6	+7	+7
	圧縮永久ひずみ	150℃×72時間 (%)	12.0	13.5	13.2	13.8
		175℃×72時間 (%)	16.5	16.5	17.6	18.5

[0092] 表1が示すように、本発明例である実施例1および2は共に、ムーニースコーチt5は5分前後で十分に長く、実用レベルにあり、かつトルクが高いことから、スコーチ安定性に優れ、しかも架橋速度が速いことが確認できる。実施例1および2の架橋物は、アクリルゴムとして十分な常態物性および高い耐熱性を有し、また、圧縮永久ひずみが小さい。

[0093] 一方、脂肪族ジアミンカルボン酸塩に代えて、本発明と同様の目的の従来技術(背景技術の欄参照)で用いられているオクタデシルアミン(比較例1)やココアルキルアミン酢酸塩(比較例2)を配合すると、スコーチ安定性、架橋特性、常態物性、耐熱性および圧縮永久ひずみはいずれも良好であるが、架橋特性である架橋トルクの値が

小さく、架橋速度が遅いことが判る。

[0094] (実施例3～6)

アクリルゴムA:100部、FEFカーボンブラック(シーストSO、東海カーボン社製、補強剤):65部、ステアリン酸(加工助剤):2部、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(ノクラックCD、大内新興化学工業社製、老化防止剤)およびココアルキルジアミンジアジピン酸塩(デュオミンCDA、ライオンアクゾ社製)につき表2に記載する部数をバンバリーミキサに入れて50℃で混練し、その後オープンロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカーバメート(Diak # 1、デュポンダウエラストマー社製、架橋剤):0.5部および1, 3-ジ-*o*-トリルグアニジン(ノクセラーDT、大内新興化学社製、架橋促進剤):2部を加えて、40℃で混練してアクリルゴム組成物を調製した。

得られたアクリルゴム組成物につき、スコーチ安定性および架橋特性を、また、アクリルゴム組成物を架橋して得た架橋物につき、常態物性(破断強度、破断伸び、100%引張応力、硬度)および圧縮永久ひずみ(150℃で72時間置く)を試験した。結果を表2に記す。

[0095] (比較例3～6)

実施例3～6において、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩に代えて、ステアリルアミン(ファーミン80、花王社製)を表2に記載する部数を用いた他は実施例3～6と同様に行ってアクリルゴム組成物を調製し、実施例3～6と同様にして試験を行った。結果を表2に記す。

[0096] [表2]

		実施例						比較例					
		3	4	5	6	3	4	5	6	3	4	5	6
配 合 (部)	アクリルゴムA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	FEFカーボンブラック	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	4,4-ビス(α , α -ジメチルヘンシル)シフェニルアミン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1,3-ジ- α -トリルゲアニジン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
試 験	ココアルキルジアミンジピニ酸塩	0.25	0.5	1	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	ステアリン酸	-	-	-	-	0.25	0.5	1	1.5	0.25	0.5	1	1.5
	ムーニースコーチ	4.0	5.2	7.1	11.2	3.6	5.0	5.8	7.2	3.6	5.0	5.8	7.2
	架橋特性	7.0	6.7	5.3	4.4	6.5	6.0	4.7	3.5	6.5	6.0	4.7	3.5
	架橋トルク (dN-m)	10.0	10.5	9.3	9.7	10.0	9.8	9.5	9.5	10.0	9.8	9.5	9.5
	破断強度 (MPa)	170	180	190	210	160	190	200	230	160	190	200	230
常 態 物 性	破断伸び (%)	6.3	6.1	4.9	4.3	6.0	5.1	4.5	3.8	6.0	5.1	4.5	3.8
	100%応力 (MPa)	67	68	68	65	67	63	62	60	67	63	62	60
	硬さ (JIS A)	11.1	12.0	19.5	28.3	11.0	13.2	17.1	20.0	11.0	13.2	17.1	20.0
	圧縮永久ひずみ	11.1	12.0	19.5	28.3	11.0	13.2	17.1	20.0	11.0	13.2	17.1	20.0

[0097] 表2が示すように、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩およびステアリルアミンの配合量を0.25部から1.5部に漸増するにつれて両方の場合でムーニースコーチt5は長くなってゆき、スコーチ安定性が増加してゆく。それと同時に、両方の場合とも架橋トルクが低下する傾向を示す。しかし、常にココアルキルジアミンジアジピン酸塩を用いた方が架橋トルクが高い。すなわち、ココアルキルジアミンジアジピン酸塩を用いるとスコーチ安定性が大きくなる一方、架橋速度の低下は小さく、スコーチ安定性と架橋速度とのバランスに優れるため、成形加工性に優れたアクリルゴム組成物が得られることとなる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の架橋物(一次架橋物または二次架橋物)は、引張強さ、伸び、硬さなどの、ゴムとしての基本特性を維持しながら、耐熱性に優れ、かつ圧縮永久ひずみが小さいという特性を有する。

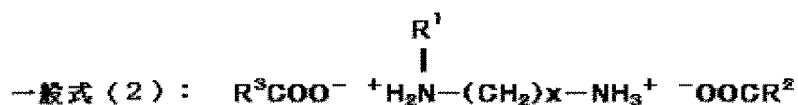
そのため、本発明の架橋物は、例えば、自動車などの輸送機械、一般機器、電気機器などの幅広い分野において、Oリング、ガスケット、オイルシール、ベアリングシールなどのシール材;緩衝材、防振材;電線被覆材;工業用ベルト類;チューブ・ホース類;シート類;などとして好適に使用される。

請求の範囲

- [1] カルボキシシル基含有アクリルゴム、脂肪族ジアミンカルボン酸塩および架橋剤を含有してなるアクリルゴム組成物。
- [2] カルボキシシル基含有アクリルゴム100重量部、脂肪族ジアミンカルボン酸塩0.1～7重量部および架橋剤0.05～20重量部を含有してなる請求項1に記載のアクリルゴム組成物。
- [3] カルボキシシル基含有アクリルゴムは、分子中に、アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体の単位を70重量%以上有し、かつ、下記(a)、(b)および(c)のいずれかに該当する請求項1または2に記載のアクリルゴム組成物；
- (a)カルボキシシル基含有単量体単位を共重合単量体単位として有するカルボキシシル基含有アクリルゴム、
- (b)カルボキシシル基を有さないアクリルゴムに対して、ラジカル開始剤存在下でカルボキシシル基を有する炭素－炭素不飽和結合含有化合物をグラフト変性させて得られるカルボキシシル基含有アクリルゴム、
- (c)カルボン酸誘導基を有するアクリルゴム分子中の該カルボン酸誘導基の一部を加水分解によってカルボキシシル基へ変換させて得られるカルボキシシル基含有アクリルゴム。
- [4] アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体は、アクリル酸またはメタアクリル酸と炭素数1～8のアルカノールとのエステル、およびアクリル酸またはメタアクリル酸と炭素数2～8のアルコキシアルキルアルコールとのエステルの中から選ばれる単量体である請求項3に記載のアクリルゴム組成物。
- [5] カルボキシシル基含有アクリルゴム(a)が有する該カルボキシシル基含有単量体単位は、炭素数3～12の α 、 β －エチレン性不飽和モノカルボン酸、炭素数4～12の α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸、および炭素数4～11の α 、 β －エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルの中から選ばれるカルボキシシル基含有単量体から導かれる単位である請求項3に記載のアクリルゴム

組成物。

- [6] カルボキシル基含有アクリルゴム(b)における、カルボキシル基を有する炭素－炭素不飽和結合含有化合物は、 α ， β －エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸、 α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物および α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルの中から選ばれる少なくともある請求項3に記載のアクリルゴム組成物。
- [7] カルボキシル基含有アクリルゴム(a)のカルボキシル基含有単量体単位の含有量が0.5重量%以上である請求項3に記載のアクリルゴム組成物。
- [8] カルボキシル基含有アクリルゴムが、該アクリルゴム100g当たりのカルボキシル基モル数(eph_r)として、 $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ eph_rのカルボキシル基を含有する請求項1～7のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。
- [9] カルボキシル基含有アクリルゴムのムーニー粘度(ML_{1+4} 、100℃)が、10～90である請求項1～8のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。
- [10] 脂肪族ジアミンカルボン酸塩が、下記一般式(1)で表わされる脂肪族ジアミンモノカルボン酸塩または下記一般式(2)で表わされる脂肪族ジアミンジカルボン酸塩である請求項1～9のいずれかに記載のアクリルゴム組成物；



一般式(1)および(2)中の R^1 は炭素数6～24のアルキル基であり、 R^2 および R^3 は、水素、またはカルボキシル基を一つもついてもよい、炭素数1～24のアルキル基または炭素数2～24のアルケニル基であり、 x は、1～6の整数である。

- [11] 脂肪族ジアミンカルボン酸塩が、一般式(2)で表わされる脂肪族ジアミンジカルボン酸塩である請求項10に記載のアクリルゴム組成物。
- [12] 架橋剤が、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよびジヒドラジド化合物の中から選ばれる少なくとも1種の多価アミンである請求項1～11のいずれかに記載のアクリル

ゴム組成物。

- [13] さらに、水中、25℃での塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^6 である架橋促進剤を、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量部に対して、0.1～20重量部含有する請求項1～12に記載のアクリルゴム組成物。
- [14] さらに、カーボンブラックを、カルボキシル基含有アクリルゴム100重量部に対して、20～200重量部含有する請求項1～13のいずれかーに記載のアクリルゴム組成物。
。
- [15] 請求項1～14のいずれかーに記載のアクリルゴム組成物を架橋することにより得られる架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/08(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i, C08K5/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L33/08, C08K5/17, C08K5/18, C08K5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-342437 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text & WO 2003/099924 A1 & EP 1535962 A1 & US 2005/222341 A1	1-15
A	JP 2002-302576 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2002-220505 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2006 (14.08.06)

Date of mailing of the international search report
29 August, 2006 (29.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-009904 A (Katayama Chemical Inc., Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 January, 1994 (18.01.94), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L33/08(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i, C08K5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L33/08, C08K5/17, C08K5/18, C08K5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-342437 A (日本ゼオン株式会社) 2003.12.03, 全文 & WO 2003/099924 A1 & EP 1535962 A1 & US 2005/222341 A1	1-15
A	JP 2002-302576 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2002.10.18, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2002-220505 A (東海ゴム工業株式会社) 2002.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 芳人

4 J

3 2 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 06-009904 A (株式会社片山化学工業研究所、株式会社日本触媒) 1994.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1-15