(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3817904号
(P3817904)
(45)発行日　平成18年9月6日(2006.9.6)　(24)登録日　平成18年6月23日(2006.6.23)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 33/16	(2006.01)	C08L	33/16
C08K 5/098	(2006.01)	C08K	5/098
C08K 5/14	(2006.01)	C08K	5/14
C08K 5/17	(2006.01)	C08K	5/17
C08K 5/50	(2006.01)	C08K	5/50

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-163601
(22)出願日　平成10年6月11日(1998.6.11)
(65)公開番号　特開平11-349772
(43)公開日　平成11年12月21日(1999.12.21)
審査請求日　平成17年2月3日(2005.2.3)

(73)特許権者　502145313
ユニマテック株式会社
東京都港区芝大門１－１２－１５
(74)代理人　100066005
弁理士　吉田　俊夫
(74)代理人　100114351
弁理士　吉田　和子
(72)発明者　斎藤　邦義
福島県いわき市勿来町四沢潮見台４８－１
(72)発明者　小宮　英治
茨城県北茨城市磯原町本町１－６－１８－１０２

審査官　佐々木　秀次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハロゲン含有アクリルゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ハロゲン含有アクリルゴム100重量部、不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩0.1～10重量部、４級オニウム塩0.05～20重量部および有機過酸化物0.1～10重量部を含有してなるハロゲン含有アクリルゴム組成物。
【請求項２】
更に5重量部以下の受酸剤を配合してなる請求項１記載のハロゲン含有アクリルゴム組成物。
【請求項３】
更に10重量部以下の過酸化物架橋用架橋助剤を配合してなる請求項１記載のハロゲン含有アクリルゴム組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ハロゲン含有アクリルゴム組成物に関する。更に詳しくは、常態物性および圧縮永久歪特性にすぐれたハロゲン含有アクリルゴム組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
アクリルゴムは、それの良好な耐熱性や耐油性に加えて、比較的廉価なことから、各種シール材料やホース等の成形材料として広く用いられているが、近年それに対する高機能化

およびより低価格化の要求が強い。

【０００３】

製造コストの低減法としては、架橋性組成物の加工時間および成形時間の短縮が求められているが、一般に成形時間を短縮するための架橋速度の向上には、スコーチ性の悪化を伴うため、実用性の高い安定な架橋系が必要とされる。

【０００４】

高速架橋性とスコーチ性とを両立し得る系としては、過酸化物架橋があり、例えば特開平6-57079号公報には、塩素含有アクリルゴム、ステアリン酸アルカリ金属塩、有機過酸化物およびトリメチロールプロパントリメタクリレートを含有する塩素含有アクリルゴム組成物を180℃で加硫すると、短時間でも加硫成形が可能であり、しかもそれの二次加硫物は圧縮永久歪の点でもすぐれていると述べられている。

【０００５】

しかしながら、二次加硫することが必須となり、良好な圧縮永久歪特性を得るために、永久伸びが犠牲となるのを避けることができないという問題がみられる。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、成形特性にすぐれ、常態物性および圧縮永久歪特性にすぐれた加硫物を与え得るハロゲン含有アクリルゴム組成物を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、ハロゲン含有アクリルゴム100重量部、不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩0.1～10重量部、４級オニウム塩0.05～20重量部および有機過酸化物0.1～10重量部を含有するハロゲン含有アクリルゴム組成物によって達成される。このハロゲン含有アクリルゴム組成物中には、5重量部以下の受酸剤および10重量部以下の過酸化物架橋用架橋助剤の少くとも一種が添加されて用いられることが好ましい。

【０００８】

【発明の実施の形態】

ハロゲン含有アクリルゴムとしては、アルキルアクリレートおよびアルコキシアルキルアクリレートの少くとも一成分を主成分とし、これに約0.5～10重量%、好ましくは約1～8重量%の活性塩素基を有するモノマーなどを共重合させたアクリル共重合体が用いられる。

【０００９】

アルキルアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-またはイソ-プロピルアクリレート、n-またはイソ-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレートなどの炭素数1～8のアルキル基(シアノ基などの置換基を有するものを含む)を有するアルキルアクリレートが用いられ、好ましくはエチルアクリレートまたはn-ブチルアクリレートあるいはメチルメタクリレート、エチルメタクリレートまたはn-ブチルメタクリレートが用いられる。

【００１０】

また、アルコキシアルキルアクリレートとしては、例えばメトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレートまたは対応するメタクリレートなどの炭素数2～8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキル(メタ)アクリレートが用いられ、好ましくは2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが用いられる。

【００１１】

これらの各成分は、アクリル系共重合体の主成分として99～50重量%、好ましくは98～70重量%の割合で用いられ、アルキルアクリレートとアルコキシアルキルアクリレートの両者が用いられる場合には、前者が約90～10モル%、また後者が約10～90モル%の割合で一般に用いられる。

【００１２】

これら各成分の一部、具体的には20重量%程度迄を他の共重合性単量体と置換し、共重合させてもよい。かかる共重合性単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、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、アルキルメタクリレート、アルコキシアルキルメタクリレートなどが挙げられる。

【００１３】

これらを主成分とするアクリル系共重合体中に共重合される活性塩素基を有するモノマーとしては、2-クロロエチルビニルエーテル、2-クロロエチルアクリレート、モノクロロ酢酸ビニル、クロロメチルスチレン等が用いられる。

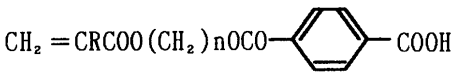
【００１４】

これらのハロゲン含有アクリルゴムには、不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩、４級オニウム塩、有機過酸化物および必要に応じて受酸剤、過酸化物架橋用架橋助剤が配合される。

【００１５】

不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ジアリロキシ酢酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、けい皮酸、下記一般式で表わされるカルボン酸

$$CH_2=CRCOO(CH_2)n[OCO(CH_2)p]mCOOH$$



R:水素原子またはメチル基

n、m、p:1～6の整数

等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【００１６】

これらの不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩は、ハロゲン含有アクリルゴム100重量部当り約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～10重量部の割合で用いられる。これよりも使用割合が少ないと、架橋不足となり、一方これよりも多い割合で用いられると、伸びが不足するようになる。不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩に代えて、飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩、例えばステアリン酸ナトリウム等を用いた場合には、架橋が行われない。

【００１７】

受酸剤としては、水酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の２価金属の酸化物または水酸化物、合成ハイドロタルサイト、リサージュ、あるいはステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム等の高級脂肪酸アルカリ金属塩などが、ハロゲン含有アクリルゴム100重量部当り約5重量部以下、好ましくは約1～3重量部の割合で用いられる。

【００１８】

４級オニウム塩としては、次の一般式で表わされるアンモニウム塩またはホスホニウム塩の少なくとも一種が用いられる。

$(R_1R_2R_3R_4N)^+X^-$　　$(R_1R_2R_3R_4P)^+X^-$

R_1～R_4：炭素数1～25のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内の2～3個がPまたはNと共に複素環構造を

形成することもできる

X^-：Cl^-、Br^-、I^-、HSO_4^-、$H_2PO_4^-$、$RCOO^-$、$ROSO_2^-$、RSO^-、

$ROPO_2H^-$、CO_3^{--}等のアニオン

【００１９】

具体的には、例えばテトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムク

ロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルセチルジベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド、セチルピリジニウムアイオダイド、セチルピリジニウムサルフェート、1-ベンジルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-3,5-ジメチルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-フェニルピリジニウムクロライド、1,4-ジベンジルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-(ピロリジニル)ピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-ピリジノピリジニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウム-p-トルエンスルホネート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデク-7-エニウムクロライド、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7-メチルアンモニウムメトサルフェート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムクロライド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムブロマイド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムテトラフルオロボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムヘキサフルオロホスフェートなどの４級アンモニウム塩、あるいは例えばテトラフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメトキシメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムブロマイド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、セチルジメチルベンジルホスホニウムクロライドなどの４級ホスホニウム塩が挙げられる。

【００２０】

これらの４級オニウム塩は、ハロゲン含有アクリルゴム100重量部に対して約0.05～20重量部、好ましくは約0.1～10重量部の割合で用いられる。

【００２１】

有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられ、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが用いられる。これらの有機過酸化物は、ハロゲン含有アクリルゴム100重量部当り約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で用いられる。

【００２２】

架橋剤として有機過酸化物が用いられた場合、前記特開平6-57079号公報記載の発明とは異なり、共架橋剤なしでも架橋するが、この場合にも多官能性不飽和化合物よりなる過酸化物架橋用架橋助剤が併用されることが好ましい。多官能性不飽和化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等が挙げられ、これらの架橋助剤はハロゲン含有アクリルゴム100重量部当り約10重量部以下、好ましくは約0.5～5重量部の割合で用いられる。

【００２３】

ハロゲン含有アクリルゴムおよび上記各種配合剤を含有してなるハロゲン含有アクリルゴム組成物の調製は、必要に応じて加硫戻りを調整するためのフェノール類、チオール類またはスルフィン類、カーボンブラックによって代表される補強剤または充填剤、ステアリン酸等の滑剤、可塑剤などを更に適宜添加した後、オープンロールミキサ、密閉混練機、押出混練機等を用いて混練することによって行われ、それの加硫は約150～200℃で約0.5

～15分間行われるプレス加硫(一次加硫)によって行われ、更に必要に応じて約120～180℃で約1～20時間行われるギャーオーブン加硫(二次加硫)が行われる。

【００２４】

【発明の効果】

本出願人は先に、活性塩素基、カルボキシル基、エポキシ基、活性エステル基等の反応性官能基を有するアクリル系ゴムとこれらの反応性官能基と反応する不飽和化合物、例えば活性塩素基に対してカルボキシル基またはチオール基を有する不飽和化合物、カルボキシル基に対して１級アミノ基を有する不飽和化合物、エポキシ基に対して活性エステル基を有する不飽和化合物または活性エステル基に対してエポキシ基を有する不飽和化合物を、それぞれ触媒の存在下、溶媒の不存在下で加熱混合して、変性アクリル系ゴムを製造する方法を提案している(特願平9-215936号)。

【００２５】

得られた変性アクリル系ゴムは、有機溶媒を用いたグラフト共重合体と比較して、成形特性の点ですぐれているばかりではなく、常態物性、特に破断時の強度および伸びの点で著しくすぐれているが、本発明に係るハロゲン含有アクリルゴム組成物から得られる加硫物は、後記実施例１～４と比較例１との対比からも明らかな如く、常態物性および圧縮永久歪特性の点でのなお一層の改善が達成されている。更に、成形特性にもすぐれ、また混練工程も一度で足りるので、コスト的にも更に有利である。

【００２６】

また、本発明で用いられる不飽和モノカルボン酸アルカリ金属塩は、４級オニウム塩の存在下で活性塩素化合物に付加することが知られており、本発明ではハロゲン含有アクリルゴムに不飽和モノカルボン酸に由来する不飽和基の導入を容易にし、これが過酸化物架橋することで、過酸化物用架橋助剤なしでも架橋を可能とする。そして、後記実施例１および実施例３の結果に示されるように、架橋助剤の有無に拘らず、伸び特性を低下させることなく、短時間での成形性と良好な圧縮永久歪特性とを両立させることができる。

【００２７】

このような特性を有する本発明のハロゲン含有アクリルゴム組成物は、オイルシール、Oリング、ガスケットパッキン、グロメット等のシール材料や各種ホース等の成形材料として好適に使用することができる

。

【００２８】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【００２９】

実施例１

エチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-ビニルクロロアセテート (重量比48:49:3)３元共重合体［共重合体A］	100重量部
ステアリン酸	1 〃
4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2 〃
FEFカーボンブラック	60 〃
けい皮酸ナトリウム	3 〃
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	1 〃
α,α′-ビス(第3ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン(40%)	2 〃

以上の各配合成分を８インチオープンロールで混練し(混練生地温度85℃)、混練物を180℃、５分間の条件下でプレス加硫した。

【００３０】

混練物およびプレス加硫物について、次の各項目の測定を行った。

成形特性：tc90(最大架橋トルクの90%に達する時間であって成形性の目安となるものであり、時間の短かい方が短時間成形に適している)

T10(測定10分後のトルク値であって成形性の目安となるものであり、高い方が良好な成形

条件を示す)
常態物性：JIS K-6301準拠
圧縮永久歪：150℃、70時間、25%圧縮
【００３１】
実施例２
実施例１において、更に水酸化カルシウム２部(重量、以下同じ)が添加されて用いられた。
【００３２】
実施例３
実施例１において、更にトリアリルイソシアヌレート(60%)２部が添加されて用いられた。
【００３３】
実施例４
実施例１において、けい皮酸ナトリウムの代りに同量のクロトン酸ナトリウムが用いられ、また更にトリメチロールプロパントリメタクリレート（60%）２部が添加されて用いられた。
【００３４】
実施例５
実施例１において、共重合体Aの代りに同量のエチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-2-メトキシエチルアクリレート-ビニルクロロアセテート(重量比45:32:20:3)４元共重合体が用いられ、またけい皮酸ナトリウムの代りに同量のけい皮酸カリウムが用いられた。
【００３５】
実施例６
実施例１において、共重合体Aの代りに同量のエチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-クロロメチルスチレン(重量比46:49:5)３元共重合体が用いられ、またけい皮酸ナトリウムの代りに同量のアクリル酸ナトリウムが用いられた。
【００３６】
実施例７
実施例６において、アクリル酸ナトリウムの代りに同量のジアリロキシ酢酸ナトリウムが用いられた。
【００３７】
実施例８
実施例７において、更にトリメチロールプロパントリメタクリレート(60%)が２部添加されて用いられた。
【００３８】
比較例１
実施例２において、けい皮酸ナトリウムの代りに同量のけい皮酸が用いられた。実際には、共重合体A、けい皮酸、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドおよび水酸化カルシウムを150℃に加熱した熱ロールで混練し、変性させた後、それ以外の各配合成分を水冷したオープンロールミキサで混練した。
【００３９】
比較例２
比較例１の全配合成分を水冷したオープンロールミキサで混練した後、プレス成形したが、有効な加硫成形品は得られなかった。
【００４０】
比較例３
実施例１において、けい皮ナトリウムおよびベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドを用いないと、加硫は殆んど行われなかった。
【００４１】
比較例４

実施例１において、共重合体Aの代りに同量のエチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-2-メトキシエチルアクリレート(重量比10:60:30)３元共重合体が用いられ、また有機過酸化物量が1.3部に変更され、更にけい皮酸ナトリウム３部の代りにN,N'-m-フェニレンマレイミド６部が用いられた。

【００４２】

比較例５

実施例１において、共重合体Aの代りに同量のエチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-アリルメタクリレート(重量比50:49.5:0.5)３元共重合体が用いられ、また有機過酸化物量が３部に変更され、更にけい皮酸ナトリウムおよびベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドが用いられなかった。

【００４３】

以上の各実施例および比較例における測定結果は、次の表に示される。

表

	実施例								比較例		
測定項目	1	2	3	4	5	6	7	8	1	4	5
[成形特性]											
tc90 (分)	5.3	3.5	5.6	5.8	5.6	2.9	3.6	4.8	3.2	4.5	0.5
T10 (Kg・cm)	4.7	6.5	5.1	4.9	4.4	6.6	5.2	5.8	3.8	5.6	2.3
[常態物性]											
硬さ (JIS A)	55	60	56	55	58	60	57	57	50	54	45
100%モジュラス(MPa)	2.2	4.1	2.4	2.3	3.1	5.8	3.1	3.6	1.5	2.4	1.2
破断時強度 (MPa)	9.5	12.3	9.6	9.6	9.4	10.3	9.8	9.7	8.1	11.6	5.0
破断時伸び (%)	270	210	270	270	250	180	280	290	390	360	360
[圧縮永久歪]											
JIS-Block (%)	36	41	38	38	37	38	32	38	49	39	70
Oリング (%)	56	28	55	58	50	48	50	55	40	65	28

【００４４】

比較例６

実施例１において、けい皮酸ナトリウムの代りに同量のステアリン酸ナトリウムを用い、プレス加硫を行ったが、加硫しなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１０－１３９８２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３９６０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５７０７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１３２０５７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０４３５０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L 33/00 - 33/16