(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3717302号

(P3717302)

(45)発行日　平成17年11月16日(2005.11.16)　(24)登録日　平成17年9月9日(2005.9.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 33/08	C08L 33/08
B29C 43/02	B29C 43/02
C08K 5/378	C08K 5/378
// B29K 33:00	B29K 33:00
B29K 105:24	B29K 105:24

請求項の数 4　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-90858
(22)出願日　平成10年3月19日(1998.3.19)
(65)公開番号　特開平11-269336
(43)公開日　平成11年10月5日(1999.10.5)
審査請求日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(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
(73)特許権者　000004385
ＮＯＫ株式会社
東京都港区芝大門１丁目１２番１５号
(74)代理人　100066005
弁理士　吉田　俊夫
(72)発明者　守山　五輪夫
茨城県高萩市安良川３６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アクリル系エラストマー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類が配合されたカルボキシル基含有アクリル系エラストマーに、さらにメルカプトベンツイミダゾール類を配合してなるアクリル系エラストマー組成物。

【請求項２】

加硫剤としてのジアミン化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩が配合されたカルボキシル基含有アクリル系エラストマーに、さらにメルカプトベンツイミダゾール類を配合してなるアクリル系エラストマー組成物。

【請求項３】

カルボキシル基含有アクリル系エラストマーが脂肪族不飽和ジカルボンモノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマーである請求項1または２記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項４】

請求項1、2または3記載のアクリル系エラストマー組成物の加硫物よりなるシール材。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル系エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、圧縮永久歪特性にすぐれたシール材などを与え得るアクリル系エラストマー組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

自動車、家電、各種機械等の諸分野における技術進行に伴ない、これらの関連部品に使用されるゴム材料について要求される特性も多岐にわたっている。耐熱性、耐寒性および耐油性が同時に要求される用途に用いられているアクリル系エラストマーについても、特にガスケット、0リング、パッキン等のシール材料として用いられる場合には、圧縮永久歪特性に対する要求が年々高まってきている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本出願人は先に、常態物性、耐熱性、圧縮永久歪特性などを低下させることなく、耐スコーチ性を改善せしめるために、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーに、加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類を配合したアクリル系エラストマー組成物(特開平11-100478号)あるいは耐スコーチ安定性および圧縮永久歪特性を改善せしめるために、不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマーに、ジアミン化合物加硫剤、グアニジン化合物加硫促進剤およびベンゾチアゾリルスルフェンアミド系化合物加硫促進剤を配合したアクリル系エラストマー組成物(特開平11-140264号)をそれぞれ提案している。

【０００４】

本発明の目的は、アクリル系エラストマー組成物であって、それの圧縮永久歪特性を更に改善せしめたものを提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、特定の加硫系を配合したカルボキシル基含有アクリル系エラストマーに、さらにメルカプトベンツイミダゾール類を配合したアクリル系エラストマー組成物によって達成される。

【０００６】

その組成物の加硫系としては、(1)多官能性イソシアネート化合物-グアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類、あるいは(2)ジアミン化合物-グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩よりなる加硫剤-加硫促進剤の組合せが用いられる。

【０００７】

【発明の実施の形態】

カルボキシル基を架橋サイトとするアクリル系エラストマーは、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種を主成分とし、これにカルボキシル基含有不飽和化合物を共重合させたものである。

【０００８】

アルキルアクリレートとしては、炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、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等が用いられ、耐寒性および耐油性のバランスの上からエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好んで用いられる。

【０００９】

アルコキシアルキルアクリレートとしては、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アクリレート、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等が用いられ、耐寒性および耐油性のバランスの点からは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好んで用いられる。

【００１０】

これらのアルキルアクリレートまたはアルコキシアルキルアクリレートは、モノマー混合物中約20～99.9重量%、好ましくは約40～99重量%の割合で共重合反応に用いられ、共重合反応の重合率が約90%以上であるので、モノマー混合割合がほぼ共重合割合となる。

【００１１】

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸またはモノメチルマレエート、モノエチルマレエート、モノ-n-プロピルマレエート、モノイソプロピルマレエート、モノ-n-ブチルマレエート、モノイソブチルマレエート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノプロピルフマレート、モノイソプロピルマレエート、モノ-n-ブチルフマレート、モノメチルイタコネート、モノエチルイタコネート、モノプロピルイタコネート、モノ-n-ブチルイタコネート、モノメチルシトラコネート、モノエチルシトラコネート、モノプロピルシトラコネート、モノイソプロピルシトラコネート、モノ-n-ブチルシトラコネート、モノイソブチルシトラコネート等の脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルが用いられ、好ましくはモノ-n-ブチルマレエート、モノエチルフマレート、モノ-n-ブチルフマレートが用いられる。これらのカルボキシル基含有不飽和化合物は、モノマー混合物中約0.1～15重量%、好ましくは約1～10重量%の割合で用いられ、共重合せしめる。これ以下の共重合割合では、加硫が不十分となって、圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これ以上の割合で共重合させると、スコーチし易くなる。

【００１２】

脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマー中には、その特性を阻害しない範囲内(約30重量%以下)で、他のビニルまたはオレフィン単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン（1,3-ペンタジエン）、1,4-ペンタジエン等を共重合させることもできる。

【００１３】

また、必要に応じて、混練加工性、押出加工性などを改善する目的で、多官能性不飽和単量体またはオリゴマー、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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等を、約1重量%以下共重合反応に供することもできる。

【００１４】

第1の加硫系にあっては、これらの各成分の共重合体であるアクリル系エラストマーに、多官能性イソシアネート化合物加硫剤および加硫促進剤が添加される。

【００１５】

多官能性イソシアネート化合物としては、例えばo-トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオホスファイト、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、クロロフェニルジイソシアネート、ジメトキシジフェニルジイソシアネート、ジメチルジフェニレンジイソシアネート、テトラメチルジフェニレンジイソシアネート、ジフェニルジフェニレンジイソシアネート、ジクロロジフェニレンジイソシアネート、ジメトキシジフェニレンジイソシア

ネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、N,N′-(4,4′-ジメチル-3,3′-ジフェニルジイソシアネート)ウレジオン、4,4′,4″-トリメチル-3,3′,3″-トリイソシアネート-2,4,6-トリフェニルシアヌレート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ブロックドイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【００１６】

これらの多官能性イソシアネート化合物は、少なくとも一種がアクリル系エラストマー100重量部当り約0.1～10重量部、好ましくは約0.2～5重量部の割合で用いられる。使用割合がこれ以下では十分なる圧縮永久歪特性が得られず、一方これより多い割合で用いられると、常態物性や耐熱性が低下するようになる。

【００１７】

多官能性イソシアネート化合物加硫剤と併用される加硫促進剤としては、グアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類の少くとも一種が用いられる。グアニジン類としては、後記の如きものが用いられる。

【００１８】

4級オニウム塩は、次のような一般式で表わされる。

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

R_1～R_4:炭素数1～25のアルキル基、アルコキシル基、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2～3個がNまたはP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^-、$H_2PO_4^-$、$RCOO^-$、$ROSO_2^-$、CO_3^{--}

等のアニオン

【００１９】

具体的には、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クロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルクロライド、テトラエチルアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジ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、セチルピリジウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、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-ノネニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩類、またはテトラフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、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クロライド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、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等の4級ホスホニウム塩類が用いられる。

【００２０】

3級アミン類としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジメチルラウリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、1,8-ジアザ-ビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジンおよびその置換体、ピロールおよびその置換体、メチルモルホリン、エチルモルホリン、ジメチルピペラジン、ジエチルピペラジン等が用いられる。

【００２１】

また、3級ホスフィンとしては、例えばトリフェニルホスフィン、トリ（メチルフェニル）ホスフィン等が用いられる。

【００２２】

これらの加硫促進剤は、アクリル系エラストマー100重量部当り約0.5～15重量部、好ましくは約1～10重量部の割合で用いられる。使用割合がこれより少ないと、加硫が不十分となって圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これよりも多い割合で用いられても加硫が阻害され、圧縮永久歪特性が低下するようになる。

【００２３】

第2の加硫系にあっては、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーには、ジアミン化合物加硫剤および加硫促進剤が配合される。

【００２４】

ジアミン化合物加硫剤としては芳香族ジアミン化合物が好ましく、例えば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、p-フェニレンジアミン、p,p′-エチレンジアニリン、4,4′-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4′-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、3,4′-ジアミノジフェニルエーテル、4,4′-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4′-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が用いられ、好ましくはp-ジアミノ置換体が用いられる。これらの芳香族ジアミン化合物以外にも、例えば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、ヘキサメチレンジアミン－シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンベンゾエート塩、N,N′-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ジアミン化合物、4,4′-メチレンビスシクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、4,4′-メチレンビスシクロヘキシルアミン-シンナムアルデヒド付加物等の脂環状ジアミン化合物あるいはジアミン変性ポリシロキサン等を用いることもできる。

【００２５】

これらのジアミン化合物加硫剤の少くとも一種は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り約0.1～5重量部、好ましくは約0.2～4重量部、更に好ましくは約0.5～3重量部の割合で用いられる。この割合がこれより少ないと加硫が不十分となって、圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられるとスコーチし易くなる。

【００２６】

ジアミン化合物加硫剤と併用される加硫促進剤としては、グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ「4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩類が用いられる。グアニジン類としては、例えばグアニジン、アミノグアニジン、1-フェニルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラエチルグアニジン、1-ベンジル-2,3-ジメチルグアニジン、1,3-ジ-o-トリルグアニジン、n-デシルグアニジン、メチロールグアニジン、ジメチロールグアニジン、シアノグアニジン、1,6-グアニジノヘキサン、グアニル尿素、ビグアニジド、1-o-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-o-トリルグアニジル塩等が用いられ、好ましくはジフェニルグアニジン、1-o-トリルグアニジンが用いられる。

【００２７】

これらの加硫促進剤の少くとも一種は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り約0.1～10重量部、好ましくは約0.3～6重量部、更に好ましくは約0.5～4重量部の割合で用いられる。この割合がこれより少ないと加硫が不十分となって圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これ以上の割合で用いられても加硫が阻害され、十分なる圧縮永久歪特性が得られなくなる。

【００２８】
本発明に係るアクリル系エラストマー組成物の特徴成分であるメルカプトベンツイミダゾール類としては、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトメチルベンツイミダゾール等が挙げられ、これらはカルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り約0.1～5重量部、好ましくは約0.5～3重量部の割合で用いられる。使用割合がこれよりも少ないと、目的とする圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられても格別効果が上らず、不経済になる。
【００２９】
以上の各成分に加えて、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り、老化防止剤が約0.5～5重量部の割合で、また滑剤が約0.1～5重量部の割合で配合されて用いられることが好ましい。老化防止剤としては、例えば4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等によって代表されるアミン系または2,2′-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)等によって代表されるフェノール系のものが好んで用いられる。また、滑剤としては、ステアリン酸、リン酸エステル化合物、有機シリコーン化合物、高級脂肪酸エステル、モノアミド型高級脂肪酸等が用いられる。
【００３０】
以上の各成分を含有するアクリル系エラストマー組成物中には、更に補強剤、充填材、安定剤、可塑剤、加工助剤等が必要に応じて添加され、組成物の調製は、オープンロール、バンバリーミキサ、ニーダ等の混練機を用いて行われる。調製された組成物は、約150～200℃で約1～30分程度行われるプレス加硫および約150～180℃で約1～16時間程度行われるオーブン加硫(二次加硫)によって加硫される。その加硫成形は、圧縮成形法、射出成形法、トランスファ成形法などによって行われる。
【００３１】
【発明の効果】
本発明に係るアクリル系エラストマー組成物は、圧縮永久歪特性の点ですぐれており、また耐金属腐食性の点でも問題がないので、ガスケット、0リング、パッキン、オイルシール等のシール材または各種ホース等の加硫成形材料として有効に用いることができる。特に、小線径のシール材にあっても、良好な圧縮永久歪特性を示すことが特筆される。
【００３２】
本発明のアクリル系エラストマー組成物の特徴的な成分であるメルカプトベンゾイミダゾール類は、ゴム工業では老化防止剤として用いられていることは周知である。しかしながら、その作用は、高温下で発生する各種ラジカルによる酸化の防止あるいは発生する過酸化物の安定化に寄与し、老化前後の破断時強度や破断時伸びの変化を抑制することにある。本発明においては、メルカプトベンゾイミダゾール類をカルボキシル基含有アクリルエラストマーに配合したとき、その加硫物の圧縮永久歪特性を改善し得るという全く新たな知見に基いている。
【００３３】
【実施例】
次に、実施例について本発明を説明する。
【００３４】
参考例１
温度計、撹拌機、窒素ガス導入管および減圧装置を備えたセパラブルフラスコ中に、水150部(重量、以下同じ)、ラウリル硫酸ナトリウム5.5部ならびにエチルアクリレート10部、n-ブチルアクリレート46部、2-メトキシエチルアクリレート40部およびモノエチルマレエート4部よりなる単量体混合物100部を仕込み、脱気および窒素ガス置換をくり返して系内の酸素を十分に除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部および第3ブチルハイドロパーオキサイド0.005部を加え、室温条件下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%に達する迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥して、モノエチルマレエート共重合アクリルエラストマー(アクリルエラストマーA)を得た。

【００３５】
実施例１

アクリルエラストマーA	100部
ステアリン酸	1部
4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
FEFカーボンブラック	65部
ヘキサメチレンジイソシアネート	1部
ジ-o-トリルグアニジン	4部
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1部

以上の各配合成分をオープンロールで混練し、得られた組成物について180℃、8分間のプレス加硫および175℃、4時間のギヤオーブン中での二次加硫を行った。
【００３６】
得られたOリング(径3.5mm)について、JIS K-6301に準じて150℃、70時間、25%圧縮の条件下での圧縮永久歪を測定した。
【００３７】
比較例１
実施例1において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００３８】
実施例２～４、比較例２～４
実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。なお、実施例2および比較例2では、4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン量が3部に変更された。

表１

配合成分(部)	実-2	比-2	実-3	比-3	実-4	比-4
ヘキサメチレンジイソシアネート	0.6	0.6	0.6	0.6		
ジメチルジフェニレンジイソシアネート					0.8	0.8
ジ-o-トリルグアニジン					2	2
ジメチルベンジルアミン	1	1				
セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド			3	3		
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1		1		1	

【００３９】
以上の各実施例および対応する各比較例についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表２に示される。

表２

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
1	25	1	29
2	19	2	23
3	21	3	26
4	20	4	24

【００４０】

実施例５～７、比較例５～８
実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。なお、比較例6では、4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン量が3部に変更された。

表３

	実施例			比較例			
配合成分(部)	5	6	7	5	6	7	8
4,4′-ジアミノジフェニルエーテル	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ジ-o-トリルグアニジン	2	2	2	2	2	2	2
エチレンビスステアロアミド	1	1	1			1	1
2-メルカプトベンツイミダゾール	1	2					
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール			1				
トリブチルチオ尿素						1	
トリス(ノニルフェニル)ホスファイト							1

【００４１】
以上の実施例5～7および比較例5～８についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表4に示される。

表４

例	圧縮永久歪(%)
実施例5	12
〃 6	11
〃 7	12
比較例5	17
〃 6	18
〃 7	20
〃 8	18

【００４２】
実施例８～16
実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。

表５

配合成分(部)	実施例 8	9	10	11	12	13	14	15	16
4,4′-ジアミノジフェニルエーテル	1	0.7	0.7					1	1
ジ-o-トリルグアニジン		2	2	2	2	0.5	0.5		
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン				2					
4,4′-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン					1.2				
ヘキサメチレンジアミンカーバメート						1			
N,N-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン							1		
ジカテコールボレートのジ-o-トリルグアニジン塩								3.9	
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド	0.5								0.5
N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド			1						
1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7	0.2								
1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5									0.2

【００４３】
比較例９
実施例8において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００４４】
比較例10
実施例9において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００４５】
比較例11
実施例10において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００４６】
比較例12
実施例11において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００４７】
比較例13
実施例12において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００４８】
比較例14
実施例13において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００４９】

比較例15
実施例14において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００５０】
比較例16
実施例15において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００５１】
比較例17
実施例16において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００５２】
以上の実施例8～16および対応する比較例9～17についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表6に示される。

表６

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
8	17	9	21
9	13	10	18
10	12	11	19
11	11	12	17
12	11	13	16
13	20	14	25
14	20	15	26
15	19	16	24
16	18	17	23

【００５３】
参考例２～９
次の表7に示されるような割合の単量体混合物100部を用い、参考例1と同様の共重合反応を行ない、不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリルエラストマー(アクリルエラストマーB～I)を得た。

表７

	参考例							
	2	3	4	5	6	7	8	9
[単量体混合物:部]								
エチルアクリレート	47.5	41	41	47	45	65.5	30	
n-ブチルアクリレート	30	30	30	30	30	32		47.5
2-メトキシエチルアクリレート	20	20	20	20	22.5		67	50
スチレン			3					
モノエチルフマレート	2.5							
モノn-ブチルフマレート					2.5	2.5	3	2.5
モノエチルマレエート		9						
モノn-ブチルマレエート			6					
モノメチルイタコネート				3				
[アクリルエラストマー]								
略号	B	C	D	E	F	G	H	I

【００５４】
実施例17
アクリルエラストマーB 100部
ステアリン酸 1部
4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン 2部
FEFカーボンブラック 65部
N,N′-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン 1部
ジ-o-トリルグアニジン 4部
2-メルカプトベンツイミダゾール 1部
【００５５】
以上の各配合成分を用い、実施例1と同様に、混練、加硫および圧縮永久歪の測定が行われた。
【００５６】
比較例18
実施例17において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００５７】
実施例18
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーCが用いられた。
【００５８】
比較例19
実施例18において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００５９】
実施例19
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーDが用いられた。
【００６０】
比較例20

実施例19において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００６１】
実施例20
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーEが用いられた。
【００６２】
比較例21
実施例20において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００６３】
実施例21
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーFが用いられた。
【００６４】
比較例22
実施例21において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００６５】
実施例22
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーGが用いられた。
【００６６】
比較例23
実施例22において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００６７】
実施例23
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーHが用いられた。
【００６８】
比較例24
実施例23において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００６９】
実施例24
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りにアクリルエラストマーIが、またN,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミンの代りに4,4'-ジアミノジフェニルエーテルがそれぞれ同量用いられた。
【００７０】
比較例25
実施例24において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００７１】
実施例25
実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、エチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸モノエステル系3元共重合体(デュポン社製品Vamac HG)が同量用いられた。
【００７２】
比較例26
実施例25において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。
【００７３】
以上の実施例17～25および対応する比較例18～26についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表8に示される。

表８

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
17	17	18	21
18	20	19	25
19	18	20	21
20	16	21	20
21	15	22	20
22	13	23	18
23	14	24	19
24	18	25	22
25	20	26	26

【００７４】

注)

4,4′-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン：大内新興化学製品ノクラックＣＤ

FEFカーボンブラック：東海カーボン製品シーストＧＳＯ

4,4′-ジアミノジフェニルエーテル：和歌山精化製品

ジ-o-トリルグアニジン：大内新興化学製品ノクセラーＤＴ

2-メルカプトベンツイミダゾール：大内新興化学製品ノクラックＭＢ

2-メルカプトメチルベンツイミダゾール：大内新興化学製品ノクラックＭＭＢ

トリブチルチオ尿素：大内新興化学製品ノクラックＴＢＴＵ

トリス(ノニルフェニル)ホスファイト：大内新興化学製品ノクラックＴＮＰ

2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン：和歌山精化製品

4,4′-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン：三井化学製品ビスアニリンーＰ

ヘキサメチレンジアミンカーバメート：ＮＯＫ製品ケミノックスＡＣ－６

N,N′-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン：デュポン製品ＤＩＡＫ＃３

ジカテコールボレートのジ-o-トリルグアニジン塩：大内新興化学製品ノクセラーＰＲ

N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：大内新興化学製品ノクセラーＣＺ

N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：大内新興化学製品ノクセラーＭＳＡ

エチレンビスステアロアミド：ライオンアクゾ製品アーモワックスＥＢＳ

フロントページの続き

(72)発明者　葛巻　義宏
茨城県北茨城市磯原町豊田３０
(72)発明者　佐藤　健
神奈川県藤沢市葛原１０８０－４

審査官　佐々木　秀次

(56)参考文献　特開平１０－１０１８８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０７４４５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１０７６５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１９４６７０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０９２６１４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１００４７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 33/08