

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4315533号
(P4315533)

(45) 発行日 平成21年8月19日 (2009. 8. 19)

(24) 登録日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/06 (2006. 01)

C O 8 L 101/06

C O 8 L 33/14 (2006. 01)

C O 8 L 33/14

C O 8 K 5/21 (2006. 01)

C O 8 K 5/21

C O 8 K 5/3445 (2006. 01)

C O 8 K 5/3445

C O 8 G 59/50 (2006. 01)

C O 8 G 59/50

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226111
 (22) 出願日 平成11年8月10日 (1999. 8. 10)
 (65) 公開番号 特開2001-49030 (P2001-49030A)
 (43) 公開日 平成13年2月20日 (2001. 2. 20)
 審査請求日 平成18年7月14日 (2006. 7. 14)

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 萩原 尚吾
 千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化
 学工業株式会社 千葉工場内
 (72) 発明者 古賀 優夫
 千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化
 学工業株式会社 千葉工場内

審査官 藤本 保

最終頁に続く

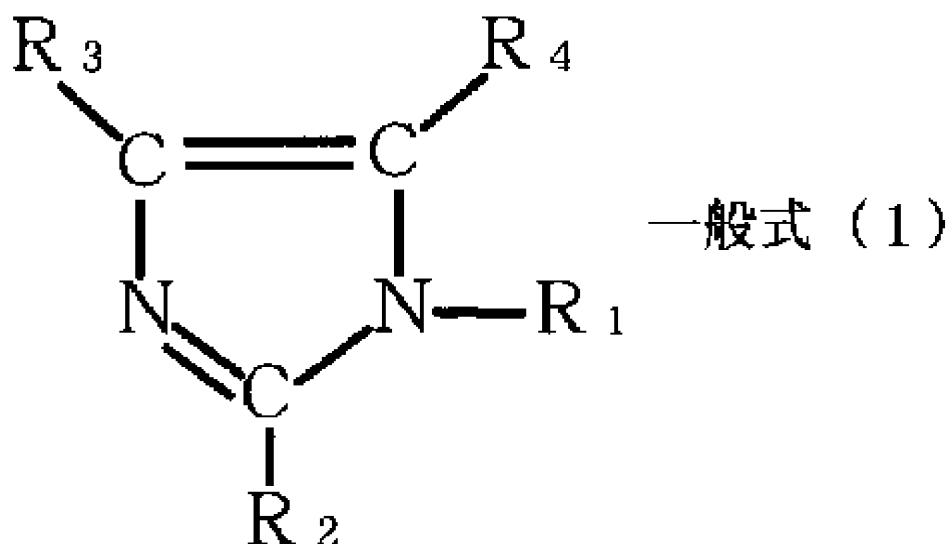
(54) 【発明の名称】 エポキシ基を有するエラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ基を有するエラストマー 1.00重量部 に対して、下記の一般式(1)で表される
 イミダゾール系化合物 0.2 ~ 5.0重量部、およびジフェニル尿素 0.3 ~ 2.0重量
部 を含有することを特徴とするエラストマー組成物。

【化 1】



10

(式中の R1はアルキル基(但し、炭素数 1 ~ 17)、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アミノ基、シアノ基またはメルカプト基を示し、R2は水素原子、アルキル基(但し、炭素数 1 ~ 17)、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を示す。また、R3および R4は水素原子、アルキル基、置換アルキル基(但し、炭素数 1 ~ 17)、シアノ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、チオカルボモイル基またはイミダゾリル基を示し、R3および R4は互いに同一でも異なってもよい。)

20

【請求項 2】

イソシアヌル酸を含有することを特徴とする請求項 1 記載のエラストマー組成物。

【請求項 3】

イソシアヌル酸および N - (シクロヘキシルチオ) フタルイミドを含有することを特徴とする請求項 1 記載のエラストマー組成物。

【請求項 4】

イミダゾール系化合物が、1, 2 - ジメチルイミダゾールであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか一項に記載のエラストマー組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ基を有するエラストマーを含むエラストマー組成物に関する。更に詳しくは加工安全性と貯蔵安定性に優れ、かつ圧縮永久歪を改良したエラストマー加硫物を与えるエラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

40

エポキシ基を有するエラストマーの加硫剤としては、熱分解性アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸の金属塩、アミン、ポリアミン塩などが一般的に広く用いられている。しかし、これらの加硫剤を用いたエラストマー加硫物は、圧縮永久歪が比較的大きく、更に改良が望まれている。

エポキシ基を有するエラストマーにイミダゾール化合物を用いる加硫用組成物が開示されている例として、特開昭 63 - 132925 号公報、特開平 9 - 40849 号公報を提示できるが、なお貯蔵安定性、加工安全性、圧縮永久歪のバランスにおいて十分でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、特に加工安全性と貯蔵安定性を確保しながらエラストマー加硫物の圧縮永

50

欠歪を改良することを目的に、エポキシ基を有するエラストマーを含むエラストマー組成物の加硫方法について種々検討した結果、優れたエラストマー組成物を見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、エポキシ基を有するエラストマー、下記の一般式（１）で表されるイミダゾール系化合物、および下記の一般式（２）で表される尿素誘導体化合物を含有するエラストマー組成物である。

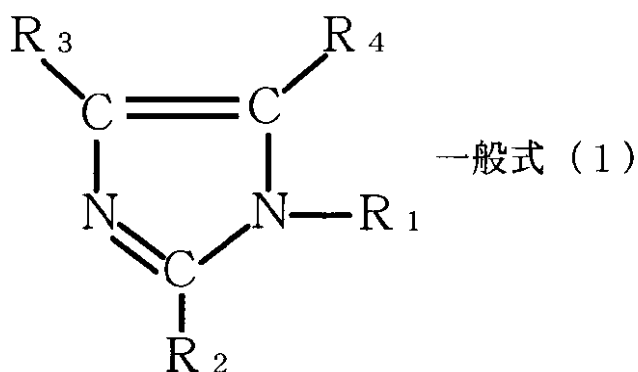
また、本発明は尿素誘導体化合物がジフェニル尿素である上記のエラストマー組成物である。

また、本発明は更にイソシアヌル酸を含有する上記のエラストマー組成物である。

更に、本発明はエポキシ基を有するエラストマー、下記の一般式（１）で表されるイミダゾール系化合物、一般式（２）で表される尿素誘導体化合物、イソシアヌル酸、およびN - （シクロヘキシルチオ）フタルイミドを含有するエラストマー組成物である。

【 0 0 0 5 】

【化 3 】

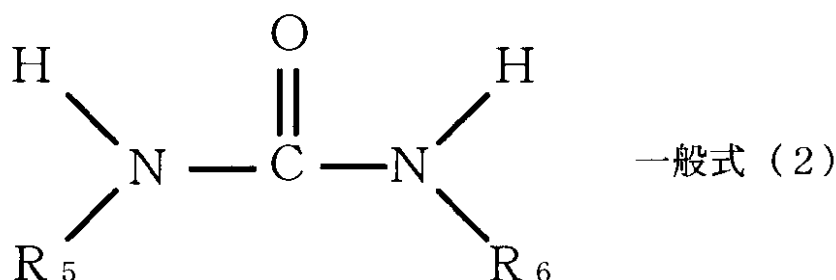


【 0 0 0 6 】

（式中のR₁はアルキル基（但し、炭素数１～１７）、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アミノ基、シアノ基またはメルカプト基を示し、R₂は水素原子、アルキル基（但し、炭素数１～１７）、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を示す。また、R₃およびR₄は水素原子、アルキル基（炭素数１～１７）、置換アルキル基、シアノ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、チオカルボモイル基またはイミダゾリル基を示し、R₃およびR₄は互いに同一でも異なってもよい。）

【 0 0 0 7 】

【化 4 】



【 0 0 0 8 】

（式中、R₅およびR₆は水素原子、アルキル基（炭素数１～１１）、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を示し、R₅およびR₆互いに同一でも異なってもよい。）

【 0 0 0 9 】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明におけるエポキシ基を有するエラストマーは、エポキシ基を有するモノマーとこれと共重合可能な少なくとも１種のモノマーとを、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などの公知の方法により共重合することにより得られる。

エポキシ基を有するモノマーは、架橋席として用いられるものであり、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

エポキシ基を有するモノマー単位は０．１～５．０重量％、好ましくは０．５～３．０重量％であることが望ましい。

共重合において、エポキシ基を有するモノマーが少ない場合は、生成した共重合体の架橋席が不足し、初期の物性を得るための架橋密度を得ることが出来なくなる危険があり、またエポキシ基を含有するモノマーが多い場合は加硫物の破断時の伸びが低下する傾向が著しくなる。

【００１０】

本発明のエポキシ基を有するエラストマーにおけるエポキシ基を有するモノマーと共重合可能なモノマーとしては、その主成分として、アクリル酸アルキルエステルまたはアクリル酸アルコキシアルキルエステルが用いられ、更に必要に応じてその他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物を、エラストマーの特性を有する範囲で使用する事が出来る。

【００１１】

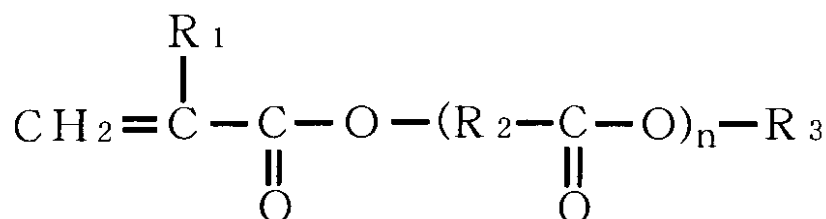
アクリル酸アルキルエステルの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、２-メチルペンチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、２-エチルヘキシルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、*n*-ドデシルアクリレート、*n*-オクタデシルアクリレート、シアノメチルアクリレート、１-シアノエチルアクリレート、２-シアノエチルアクリレート、１-シアノプロピルアクリレート、２-シアノプロピルアクリレート、３-シアノプロピルアクリレート、４-シアノブチルアクリレート、６-シアノヘキシルアクリレート、２-エチル-６-シアノヘキシルアクリレート、８-シアノオクチルアクリレートなどが挙げられる。

【００１２】

また、下記の一般式（３）で示されるアクリル酸アルキルエステルも含まれる。

【００１３】

【化５】



一般式（３）

【００１４】

（但し、 R_1 は水素原子またはメチル基で、 R_2 は炭素数３～２０のアルキレン基、 R_3 は炭素数１～２０の炭化水素基またはその誘導体、 n は１～２０の整数を示す。）

【００１５】

アクリル酸アルコキシアルキルエステルの例としては、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、２-（*n*-プロポキシ）エチルアクリレート、２-（*n*-ブトキシ）エチルアクリレート、３-メトキシプロピルアクリレート、３-エトキシプロピルアクリレート、２-（*n*-プロポキシ）プロピルアクリレート、２-（*n*-ブ

トキシ)プロピルアクリレートなどが挙げられる。

【0016】

その他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物としては、必要に応じ上記以外の種々の化合物を使用することができるが、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、などのカルボキシル基を有する化合物、1,1-ジヒドロペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1,1,2,2-テトラヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,7-トリヒドロペルフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロオクチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含フッ素アクリル酸エステル、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有するアクリル酸エステル、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの第3級アミノ基を有するアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、オクチルメタクリレートなどのメタクリレート、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニルおよびアリルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルマレートなどが挙げられる。

【0017】

次に本発明における上記の一般式(1)で表されるイミダゾール系化合物の具体例としては、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチル-5-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール・トリメリット酸塩、1-アミノエチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシル-イミダゾールトリメリテート、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)']エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ-(シアノエトキシメチル)イミダゾール、N-(2-メチルイミダゾリル-1-エチル)尿素、N,N'-ビス-(2-メチルイミダゾリル-1-エチル)尿素、1-(シアノエチルアミノエチル)-2-メチルイミダゾール、N,N'-[2-メチルイミダゾリル-(1)-エチル]-アジボイルジアミド、N,N'-[2-メチルイミダゾリル-(1)-エチル]-ドデカンジオイルジアミド、N,N'-[2-メチルイミダゾリル-(1)-エチル]-エイコサンジオイルジアミド、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)']エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロライドなどが挙げられる。

中でも、1,2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールは特に好適に使用される。

【0018】

これらのイミダゾール系化合物の添加量は、エラストマー100重量部に対して、好ましくは0.2~5.0重量部、より好ましくは0.5~3.0重量部であり、0.2重量部

10

20

30

40

50

未満では、エラストマー加硫物の物性が十分でなく、5.0重量部を越えると加工安全性が損なわれるおそれがある。

【0019】

本発明の上記の一般式(2)で表される尿素誘導体化合物としては、ジフェニル尿素が好ましい。

尿素誘導体化合物の添加量は、エラストマー100重量部に対して、0.1~5.0重量部が好ましく、0.3~2.0重量部が更に好ましい。0.1重量部未満では加工安全性及び貯蔵安定性の改善が十分でなく、5.0重量部を越えると圧縮永久歪に問題を生じるおそれがある。

【0020】

本発明のエラストマー組成物には、更にイソシアヌル酸を含有することが好ましく、これに加えてN-(シクロヘキシルチオ)フタルイミドを含有することがより好ましい。

イソシアヌル酸とN-(シクロヘキシルチオ)フタルイミドのそれぞれの添加量は、エラストマー100重量部に対して、0.1~5.0重量部が好ましく、0.3~4.0重量部が更に好ましい。イソシアヌル酸が0.1重量部未満では加硫速度及び圧縮永久歪の改善が十分でなく、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミドが0.1重量部未満では貯蔵安定性及び圧縮永久歪の改善が十分でない。また、イソシアヌル酸とN-(シクロヘキシルチオ)フタルイミドのそれぞれの添加量が5.0重量部を越えると成形に問題を生じるおそれがある。

【0021】

本発明においては、加硫速度を調整する目的で、さらに、エポキシ樹脂の硬化剤、例えば熱分解アンモニウム塩、有機酸、酸無水物、アミン類、硫黄及び硫黄化合物などを本発明の効果を減退しない範囲で加えることができる。

【0022】

更に、本発明のエラストマー組成物は、実用に供する場合に、エラストマー組成物に補強剤、充填剤、可塑剤などを添加して成形、加硫を行うことにより、その目的に応じたエラストマー加硫物を得ることができる。

【0023】

尚、本発明におけるエラストマー組成物の混練ならびに加硫は通常のゴム工業で行われている方法を使用することができる。

【0024】

本発明のエラストマー組成物から得られるエラストマー加硫物は、加工安全性、貯蔵安定性、かつ圧縮永久歪に優れるため、ベルト、ホース、オイルシール、ガスケット、ダイヤフラムなどの工業部品に好適であり、特に品質要求の厳しい自動車用部品として信頼性の向上が期待できる。

【0025】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1~5及び比較例1~3

重合缶に酢酸ビニル10kgとn-ブチルアクリレート30kgとの混合液40kg、部分鹸化ポリビニルアルコールの4重量%水溶液43kg、酢酸ナトリウム600g、グリシジルメタクリレート600gを投入し、攪拌機で予めよく混合して、均一懸濁液を調整した。重合缶内を窒素ガスで置換後、エチレンモノマーを上部から圧入し、圧力を重合温度45℃で50kg/cm²になるように調節した。引き続き別途注入口より重合開始剤として過酸化アンモニウム水溶液を添加し、約10時間重合を行った。

【0026】

12時間後に生成した重合物乳化液中の未反応モノマーを除去し、3重量%のボラックス水溶液を添加して乳化液を凝固した後、洗浄、脱水、120~130℃のロール上で20分乾燥して、シート状の生ゴムを得て試験に供した。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

次に、表 1 に示す配合処方により、6 インチロールを用いて混練を行い、厚さ 2 . 3 m m のシートを作製し、このシートについてプレス加硫を 1 6 0 × 6 0 分の条件で行った後、ギヤーオープンにて 1 7 0 × 4 時間の加硫を行って、エラストマー加硫物の物性評価用試験片を作製した。

加硫物の物性試験は J I S K 6 3 0 1 に準じて行い、またムーニースコーチは J I S K 6 3 0 0 に準じて測定し、その結果を表 2 に示した。

更に、エラストマー組成物の貯蔵安定性は、4 0 で 1 週間貯蔵した後に、J I S K - 6 3 0 0 に準じてムーニー粘度を測定し、貯蔵前のムーニー粘度と比較した変化量で表し、表 2 に示した。

10

【 0 0 2 8 】

【表 1】

エポキシ基含有エラストマー	1 0 0 重量部
ステアリン酸	1 "
ナウガード# 4 4 5 ¹⁾	1 "
MAFカーボンブラック ²⁾	6 5 "
流動パラフィン	1 "
加硫剤	表 2 に示す通り

20

(注) 1) ユニロイヤル社製 老化防止剤

2) 東海カーボン社製 シースト# 1 1 6

【 0 0 2 9 】

30

【表 2】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5		1	2	3
加硫剤	2	2	2	2	2		2	2	2
	1	1	0.5	1	2		—	—	—
	—	1	1	1	1		—	1	1
	—	—	3	3	3		—	—	3
ムーニースコーチ 125℃ t5 (分)	60.0	31.0	29.0	28.9	38.3		38.9	23.7	18.6
40℃×1週間貯蔵によるムーニー粘度変化 (ML ₁₊₄ (100℃) の変化)	+8	+10	+7	+6	+4		+20	+20	+17
加硫物性	5.6	8.2	7.4	7.2	6.6		5.4	9.6	7.4
	11.1	11.8	11.5	12.2	11.2		10.8	12.9	12.4
	190	140	150	170	170		190	130	160
	74	76	74	77	78		74	76	76
圧縮永久歪 175℃×70h (%)	32	30	23	20	28		35	28	23

【0030】

【発明の効果】

本発明のエポキシ基を有するエラストマー組成物は、実施例からも明らかなように加工安全性と貯蔵安定性に優れ、かつ特にエラストマー加硫物の高温圧縮永久歪が改善されている。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L1/00-101/16

C08K3/00-13/08

C08G59/00-59/72