

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811996. X

[51] Int. Cl.

C08L 33/08 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

F16F 15/08 (2006.01)

F16J 15/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302068C

[22] 申请日 2003.5.27 [21] 申请号 03811996. X

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 27 [33] JP [31] 152152/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/006568 2003. 5. 27

[87] 国际公布 WO2003/099924 日 2003. 12. 4

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 26

[73] 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 相村义昭 梅津清德 增田浩文

[56] 参考文献

CN1101651A 1995. 4. 19

JP2001 - 207008A 2001. 7. 31

审查员 鄢来艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

丙烯酸橡胶组合物以及交联物

[57] 摘要

一种丙烯酸橡胶组合物，含有具有羧基的丙烯酸橡胶(A)和相对 100 重量份(A)，各为 0.05 ~ 20 重量份的多元胺交联剂(B)以及一元胺化合物(C)，其中该具有羧基的丙烯酸橡胶(A)中含有 0.1 ~ 30% 重量来源于甲基丙烯腈的结构单元。该丙烯酸橡胶组合物在混炼时对金属面不会粘附，加工时的烧焦稳定性优异，并且，该交联物耐热性、耐寒性和耐劣质油性优异。

1、一种丙烯酸橡胶组合物，含有具有羧基的丙烯酸橡胶(A)和相对 100 重量份(A)，各为 0.05~20 重量份的多元胺交联剂(B)以及一元胺化合物(C)，
5 其中该具有羧基的丙烯酸橡胶(A)中含有 0.1~30%重量来源于甲基丙烯腈的结构单元。

2、权利要求 1 所述的丙烯酸橡胶组合物，其中丙烯酸橡胶(A)是由丙烯酸酯单元(a')、含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')、甲基丙烯腈单元、和作为任选组分的可以与这些组分共聚合的单体单元组成，基于丙烯酸橡胶(A)
10 的重量，丙烯酸酯单元(a')和含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')之和 $[(a') + (b')]$ 为 70~99.9 重量%，甲基丙烯腈单元为 0.1~30 重量%，可以与这些组分共聚合的单体单元为 0~70 重量%，相对于丙烯酸酯单元(a')和含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')之和 $[(a') + (b')]$ ，丙烯酸酯单元(a')的比例 $[(a') / ((a') + (b'))]$ 为 90~99.9 重量%。

15 3、权利要求 2 所述的丙烯酸橡胶组合物，其中丙烯酸酯单元(a')是由 30~100 重量%的丙烯酸烷基酯单体单元和 0~70 重量%的丙烯酸烷氧基烷基酯单体单元组成。

4、权利要求 3 所述的丙烯酸橡胶组合物，其中丙烯酸烷基酯单体是酯基部分中含有 1~8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯单体，丙烯酸烷氧基烷基酯单体
20 是酯基部分含有 2~8 个碳原子的烷氧基烷基的丙烯酸烷氧基烷基酯单体。

5、权利要求 2 所述的丙烯酸橡胶组合物，其中含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')，是从羧酸单体、丁烯二酸一烷基酯单体和酸酐单体中选择的单体衍生的结构单元。

6、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物，其中甲基丙烯腈单元
25 的含量为 0.2~25 重量%。

7、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物，其中含有羧基的丙烯酸橡胶(A)的羧基含量为 $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ ephr 的范围。

8、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物，其中含有羧基的丙烯酸橡胶(A)的在 100°C 的温度下测量的门尼粘度 ML_{1+4} 为 10~70 的范围。

30 9、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物，其中多元胺交联剂(B)

的量, 相对于 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A), 为 0.1~10 重量份。

10、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物, 其中相对于 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A), 还含有 0.1~20 重量份的在水中、25°C 下碱水解常数为 10^{-12} ~ 10^6 的交联促进剂。

5 11、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物, 其中一元胺化合物 (C) 的摩尔数 (c_m) 和多元胺交联剂 (B) 的摩尔数 (b_m) 之比(c_m/b_m)为 0.01~10。

12、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物, 其中一元胺化合物 (C) 是选自芳香族一元伯胺化合物、芳香族一元仲胺化合物、芳香族一元叔
10 胺化合物、脂肪族一元伯胺化合物、脂肪族一元仲胺化合物和脂肪族一元叔胺化合物中的至少一种一元胺化合物。

13、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物, 其中一元胺化合物 (C) 的量, 相对于 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A), 为 0.1~10 重量份。

15 14、权利要求 1~5 任一项所述的丙烯酸橡胶组合物, 其中一元胺化合物 (C) 是脂肪族一元仲胺化合物和脂肪族一元叔胺化合物的组合, 或者是一元伯胺化合物。

15、权利要求 14 所述的丙烯酸橡胶组合物, 其中脂肪族一元仲胺化合物和脂肪族一元叔胺化合物的总量, 相对于 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶
20 (A), 为 0.2~10 重量份, 一元伯胺化合物的量, 相对于 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A), 为 0.1~10 重量份。

16、由权利要求 1~15 中任一项所述的丙烯酸橡胶的组合物交联而形成的交联物。

25 17、权利要求 16 所述的交联物, 是密封材料、胶管材料、防振材料、圆管材料、传动带材料或防护罩材料。

丙烯酸橡胶组合物以及交联物

5 技术领域

本发明涉及丙烯酸橡胶组合物以及交联物。

该交联物在耐热性、耐寒性和耐劣质油性方面优异，适用于用作密封和胶管等材料。

背景技术

10 丙烯酸橡胶由于在耐热性、耐油性等方面优异，因此，在与汽车相关的等领域，可以广泛地被用作像密封、胶管、防振材料、圆管和传动带等那样的、与金属或油等接触的部位上所使用的橡胶部件的材料。除了要求丙烯酸橡胶具有优异的耐热性和耐寒性之外，，还要求其压缩永久变形性小、不腐蚀金属以及更加优异的耐油性。

15 而且，未交联的丙烯酸树脂，由于在班伯里混炼机或轧辊中进行混炼时，容易粘附在班伯里内部的金属面或轧辊面上，因此，回收率降低，并且需要在混炼后进行清洗等，所以，需要降低对金属面的粘附性。

此外，由于丙烯酸橡胶存在加工时进行交联反应的现象，存在引起所谓烧焦的情况，所以，还要求不会引起烧焦。

20 已经提出了如下的交联物（特开平 11-92614 号公报）：使富马酸单低级烷基酯聚合而形成丙烯酸橡胶，向所得丙烯酸橡胶混合芳香族二胺和胍基化合物类交联促进剂而得到交联性橡胶组合物，并把交联上述交联性橡胶组合物而获得的组合物作为不腐蚀金属、耐油性优异的交联物。该交联物在耐热老化性、耐寒性等方面优异，但是，耐劣质油性和烧焦稳定性不够，存在引起对金属面的粘附的情况。

25 而且，已经报道了（特开 2001-146540 号公报）：如果使烷氧基丙烯酸酯、10~15 重量%的丙烯腈和需要量的交联性单体共聚合而得到的丙烯酸橡胶组合物用作汽车燃料用胶管，那么既保持了耐酸性汽油性、耐胺性等，又可以提高燃料的不渗透性。但是，该组合物存在耐寒性和耐热性降低的问题。

30 为了不易引起对金属面的粘附，还进行了如下操作：在丙烯酸橡胶中添加

酯类蜡、石蜡类蜡、有机羧酸金属盐、硅油等内部脱膜剂。但是，如果混合这些内部脱膜剂进行交联，存在使压缩永久变形性增大等交联物的物性降低的问题。

发明内容

- 5 本发明的目的是提供混炼时不粘附在金属面、加工时没有引起烧焦，而且，给以耐热性、耐寒性和耐劣质油性方面优异的交联物的丙烯酸橡胶组合物。

本发明者们，为了解决前述问题而进行精心研究，结果发现，向含有来源于甲基丙烯腈结构单元的含有羧基的丙烯酸橡胶混合特定交联剂和特定的胺化合物而形成的组合物，不会粘附于金属面，加工时没有引起烧焦，而且，交联
10 该组合物而形成的交联物在耐热性、耐寒性和劣质油性方面优异，基于这样的认识，从而完成了本发明。

因此，本发明提供如下的丙烯酸橡胶组合物：含有具有羧基的丙烯酸橡胶（A）和相对 100 重量份（A），各为 0.05~20 重量份的多元胺交联剂（B）以及一元胺化合物（C），其中该具有羧基的丙烯酸橡胶（A）中含有 0.1~30%
15 重量来源于甲基丙烯腈的结构单元。

此外，本发明提供由上述丙烯酸橡胶组合物交联而形成的交联物。

实施发明的最佳方案

本发明的丙烯酸橡胶组合物，特征在于：含有具有羧基的丙烯酸橡胶（A）和相对 100 重量份（A），各为 0.05~20 重量份的多元胺交联剂（B）以及一元
20 胺化合物（C），其中该具有羧基的丙烯酸橡胶（A）中含有 0.1~30%重量来源于甲基丙烯腈的结构单元。

在本发明中所使用的含有羧基的丙烯酸橡胶（A），具有由来源于丙烯酸酯单体（a）的结构单元和来源于含有羧基的烯属不饱和单体（b）的结构单元所组成的主结构单元，进一步地，还含有来源于甲基丙烯腈的结构单元。

25 含有羧基的丙烯酸橡胶（A）中的来源于甲基丙烯腈的结构单元的含量为 0.1~30 重量%、优选 0.2~25 重量%，更加优选 0.5~20 重量%、进一步地优选 1~10 重量%。含有羧基的丙烯酸橡胶（A）中来源于甲基丙烯腈的结构单元的含量如果未满足 0.1 重量%，该丙烯酸橡胶（A）在加工时的烧焦稳定性和使用该橡胶得到的交联物的耐劣质油性差。相反地，如果超过 30 重量%，前
30 述交联物的耐寒性和耐热性差。因而，如果含有羧基的丙烯酸橡胶（A）中来

源于甲基丙烯腈的结构单元的含量在上述范围内，丙烯酸橡胶(A)在加工时的烧焦稳定性优异，可以得到耐劣质油性、耐寒性和耐热性优异的交联物。

含有羧基的丙烯酸橡胶(A)的羧基含量优选 $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ ephr，更加优选 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ ephr，特别优选 $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ ephr。如果含有羧基的丙烯酸橡胶(A)中的羧基含量过少，由于不能充分交联而不能维持交联物形状。相反地，如果过多，交联物变硬，丧失橡胶弹性。

上述含有羧基的丙烯酸橡胶(A)是由丙烯酸酯单元(a')、含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')、甲基丙烯腈单元、和作为任意成分的可以与这些组分共聚合的单体单元组成，基于丙烯酸橡胶(A)的重量，丙烯酸酯单元(a')和含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')之和 $[(a') + (b')]$ 为70~99.9重量%，甲基丙烯腈单元为0.1~30重量%，可以与这些组分共聚合的单体单元为0~70重量%，相对于丙烯酸酯单元(a')和含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')之和 $[(a') + (b')]$ ，丙烯酸酯单元(a')的比例 $[(a') / ((a') + (b'))]$ 优选90~99.9重量%。优选含有羧基的烯属不饱和单体单元(b')是从羧酸单体、丁烯二酸一烷基酯单体和酸酐单体中选择的单体衍生的结构单元。

作为丙烯酸橡胶制备方法的历来公知的方法，例如通过如下过程制得该含有羧基的丙烯酸橡胶(A)：使用氧化还原类催化剂，对丙烯酸酯单体(a)、含有羧基的烯属不饱和单体(b)和甲基丙烯腈和根据需要所用的可以与这些共聚合的单体进行乳液聚合。

作为丙烯酸酯单体(a)，可以使用丙烯酸烷基酯本身，或者合并使用丙烯酸烷基酯单体和丙烯酸烷氧基烷基酯单体，更优选合并使用丙烯酸烷基酯单体和丙烯酸烷氧基烷基酯单体。

含有羧基的丙烯酸橡胶(A)中的丙烯酸酯单元(a')含有丙烯酸烷基酯的单体单元优选为30~100重量%，更加优选30~90重量%，进一步优选40~89重量%，特别优选45~88重量%和含有丙烯酸烷氧基烷基酯的单体单元优选为0~70重量%，更加优选10~70重量%，进一步地优选11~60重量%，特别优选12~55重量%。如果丙烯酸烷基酯单元过多，耐寒性或耐油性有降低的倾向，另外，如果丙烯酸烷氧基烷基酯单体过多，发现拉伸强度和伸长率有降低的倾向。

作为丙烯酸烷基酯单体，优选酯基部分含有碳原子数为1~8的烷基的单体，具体地可以列举丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、

丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基环己酯、丙烯酸环己酯等。在这些中，特别优选丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯。

作为丙烯酸烷氧基烷基酯单体，优选酯基部分含有碳原子数为 2~8 的烷氧基烷基的单体，具体地可以列举丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸乙氧基甲酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸 2-丙氧基乙酯、丙烯酸 3-甲氧基丙酯、丙烯酸 4-甲氧基丁酯等。在这些中，特别优选丙烯酸 2-乙氧基乙酯和丙烯酸 2-甲氧基乙酯。

作为含有羧基的烯属不饱和单体 (b)，可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸和柠康酸等羧酸单体；马来酸一甲酯、马来酸一乙酯、马来酸一正丁酯、富马酸一甲酯、富马酸一乙酯、富马酸一正丁酯等丁烯二酸一烷基酯单体等。羧基是羧酸酐也可以，也可以使用马来酸酐、柠康酸酐等羧酸酐单体作为单体 (b)。在这些中，优选马来酸一乙酯、马来酸一正丁酯、富马酸一乙酯、富马酸一正丁酯。

含有羧基的丙烯酸橡胶 (A) 的相对于由来源于丙烯酸酯单体 (a) 的结构单元和来源于含有羧基的烯属不饱和单体 (b) 的结构单元组成的主结构单体的合计量的丙烯酸酯单体 (a) 单元量优选 90~99.9 重量%、更加优选 92~99.7 重量%、进一步地优选 94~99.5 重量%，含有羧基的烯属不饱和单体 (b) 单元量优选 0.1~10 重量%、更加优选 0.3~8 重量%，进一步地优选 0.5~6 重量%。相对主结构单元合计量的丙烯酸酯单体 (a) 单元量如果过少，交联物的强度和伸长率差，相反地，如果过多，存在交联不充分的情况。

在本发明中所使用的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A) 除了含有上述主结构单元和来源于甲基丙烯腈的结构单元以外，还可以含有来源于可以与这些化合物共聚合的单体单元。作为可以进行共聚合的单体，可以列举，例如共轭二烯烃类单体、非共轭类二烯烃类单体、芳香族乙烯基单体、 α, β -烯属不饱和腈单体 (甲基丙烯腈除外)、含有酰胺基的 (甲基) 丙烯酸单体、多官能团二 (甲基) 丙烯酸单体、其他的乙烯类不饱和单体等。作为共轭二烯烃类单体可以列举 1, 3-丁二烯、丁二烯、氯丁二烯、间戊二烯等。非共轭二烯烃类单体可以列举 1, 2-丁二烯、1, 4-戊二烯、二环戊二烯、降冰片烯、亚乙基降冰片烯、1, 4-戊二烯、降冰片烷二烯等。作为芳香族乙烯基单体，可以列举苯乙烯、 α -一甲基苯乙烯、二乙烯基苯等。作为 α, β -烯属不饱和腈单体，可以列举丙烯

腈。作为含有酰胺基的(甲基)丙烯酸单体,可以列举丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等。作为多官能团二(甲基)丙烯酸单体,可以列举乙二醇丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二异丁烯酸酯等。作为其他的乙烯类不饱和单体,可以列举乙烯、丙烯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等。

含有羧基的丙烯酸橡胶(A)中的上述可以共聚合的单体的单元量在不损害本发明目的的范围内较好,优选0~20重量%,更优选0~10重量%。

含有上述羧基的丙烯酸橡胶(A)的门尼粘度(ML_{1+4} 、100°C)优选10~70、更加优选20~60、特别优选30~50。门尼粘度如果过小,成形加工性或交联物的机械强度差。相反地,如果过大,成形加工性差。

用于本发明的丙烯酸橡胶组合物的多元胺交联剂(B)是可以比较容易地与前述含有羧基的丙烯酸橡胶(A)等形成交联结构的胺化合物。在该胺化合物中,不具有具有像胍基化合物这般的非共轭氮-碳双键结构。在多元胺交联剂(B)中含有脂肪族多元胺交联剂、芳香族多元胺交联剂等。

例如,作为脂肪族多元胺交联剂,可以列举:六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N、N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺等,作为芳香族多元胺交联剂,可以列举4,4'-亚甲基二苯胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-(间亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4'-(对亚苯基二异亚丙基)二苯胺、2,2'-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联二苯、间苯二甲基二胺、对苯二甲基二胺、1,3,5-苯基三胺、1,3,5-苯基三氨基甲基等。

多元胺交联剂的混合量,相对于含有羧基的丙烯酸橡胶100重量份,为0.05~20重量份、优选0.1~10重量份,更加优选0.2~7重量份,特别优选0.3~5重量份。多元胺交联剂的混合量如果过少,由于交联不能充分地进行,因此难以维持交联物的形状。相反地,如果过多,交联物太过硬化,作为交联橡胶的弹性等受到损害。

在本发明的丙烯酸橡胶组合物中,组合上述交联剂,进一步地混合交联促进剂也可以。可以与上述交联剂组合使用的交联促进剂也没有限制,特别地,作为可以与多元胺交联剂组合使用的交联促进剂,优选在水中、25°C下碱离解常数为 10^{-12} ~ 10^6 的化合物,例如,可以列举胍基化合物、咪唑化合物、季鎓

盐、叔磷化合物、弱酸的碱金属盐等。作为胍基化合物，可以列举 1、3-联苯胍、1、3-二甲苯基胍等。作为咪唑化合物，可以列举 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑等。作为季鎏盐，可以列举四正丁基铵溴化物、十八烷基-三正丁基铵溴化物等。作为多元叔胺化合物，可以列举三丁基二胺、1, 8-氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7 等。作为叔三磷，可以列举三苯基磷、三对甲苯基磷等。作为弱酸的碱金属盐，可以列举钠或钾的磷酸盐、碳酸盐等无机弱酸盐或硬脂酸盐、十二烷基酸盐等有机弱酸盐。

每 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A) 的交联促进剂的使用量，优选为 0.1~20 重量份，更加优选 0.2~15 重量份，特别优选 0.3~10 重量份。如果交联促进剂过多，交联时的交联速度过快，交联物的表面产生交联促进剂的起霜现象，交联物变得太硬。相反地，如果交联促进剂过少，交联物的拉伸强度显著降低，热负荷后的伸长变化或拉伸变化太大。

作为本发明所使用的一元胺化合物 (C)，可以列举芳香族一元伯胺化合物、芳香族一元仲胺化合物、芳香族一元叔胺化合物、脂肪族一元伯胺化合物、脂肪族一元仲胺化合物、脂肪族一元叔胺化合物等。在本发明中，这些一元胺化合物，可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用，在单独使用时，优选一元伯胺化合物 (C-1)，在组合 2 种以上使用时，优选组合使用脂肪族一元仲胺化合物 (C-2) 和脂肪族一元叔胺化合物 (C-3)。

可以用于本发明的一元伯胺化合物 (C-1) 是氨中的一个氢原子被烃基取代的化合物，作为该例子，可以列举脂肪族一元伯胺、脂环族一元伯胺、芳香族一元伯胺、氨基醇、氨基羰基化合物等。在这些中，优选脂肪族一元伯胺，尤其更优选碳原子数为 8~20 的脂肪族一元伯胺。

作为脂肪族一元伯胺的具体例子，可以列举甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、正丁胺、叔丁胺、仲丁胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺、十五烷基胺、十六烷基胺、2-乙基己胺、十八烷基胺、烯丙胺、顺式-2-丁烯胺、10-十一碳烯胺、反式-2-十八碳烯胺、顺式-9-十八碳烯胺、十九烷基胺等，在这些中，优选辛胺、癸胺、十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、十九烷基胺、顺式-9-十八碳烯胺等碳原子数为 8~20 的脂肪族一元伯胺。作为脂环族一元伯胺的具体例子，可以列举环丙胺、环丁胺、环戊胺、环己胺等。作为芳香族一元伯胺的具体例子，可

以列举苯胺、邻-甲苯胺、间-甲苯胺、苄胺、 α -萘胺、 β -萘胺等。作为氨基醇的例子，可以列举氨基乙醇、氨丙醇、D,L-丙氨酰胺、2-氨基丁醇、2-氨基-2-甲基丙醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基丙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、1-氯-3-氨基丙基-2-醇、3-氨基-1,2-丙二醇、2-胺-1,3-丙二醇等的氨基醇。作为氨基羰基化合物，可以列举 3-甲氧基丙胺、3-乙氧基丙胺等。

用于本发明的脂肪族一元仲胺化合物（C-2）是氨中的两个氢原子被烃基取代的化合物。取代氢原子的脂肪族烃基，优选碳原子数为 1~30 的基团，更优选碳原子数为 8~20 的基团。作为具体的例子，例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二烯丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二叔丁胺、二仲丁胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二—十一烷基胺、二—十三烷基胺、二—十四烷基胺、二—十五烷基胺、二—十六烷基胺、二—2-乙基己胺、二—十八烷基胺、二—顺式—9—十八碳烯胺、二—十九烷基胺等。其中，优选二辛胺、二癸胺、二—十一烷基胺、二—十四烷基胺、二—十五烷基胺、二—十六烷基胺、二—十八烷基胺、二—顺式—9—十八碳烯胺、二—十九烷基胺等。作为脂环族一元胺的具体例子，可以列举二环己胺等。

而且，用于本发明的脂肪族一元叔胺化合物（C-3）是氨中的三个氢原子被烃基取代的化合物。取代氢原子的脂肪族烃基优选碳原子数为 1~30 的基团，更优选碳原子数为 1~22 的基团。作为具体的例子，可以举例三甲胺、三乙胺、三丙胺、三烯丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三叔丁胺、三仲丁胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三—十一烷基胺、三—十二烷基胺、三—十三烷基胺、三—十四烷基胺、三—十五烷基胺、三—十六烷基胺、三—2-乙基己胺、三—十八烷基胺、三—顺式—9—十八碳烯胺、三—十九烷基胺、N,N—二甲基—癸胺、N,N—二甲基—十二烷基胺、N,N—二甲基—十四烷基胺、N,N—二甲基—十六烷基胺、N,N—二甲基—十八烷基胺、N,N—二甲基—二十二烷基胺、N—甲基—二癸胺、N—甲基—二—十二烷基胺、N—甲基—二—十四烷基胺、N—甲基—二—十六烷基胺、N—甲基—二—十八烷基胺、N—甲基—二—二十二烷基胺、二甲基—环己胺等。在这些中，优选 N,N—二甲基—十二烷基胺、N,N—二甲基—十四烷基胺、N,N—二甲基—十六烷基胺、N,N—二甲基—十八烷基胺、N,N—二甲基—二十二烷基胺。

在本发明中，单独使用或组合两种以上使用上述的一元胺化合物都可以。
在任何情况下，相对于 100 重量份的含有羧基的丙烯酸橡胶 (A)，上述一元胺化合物 (C) 的混合量合计为 0.05~20 重量份、优选 0.1~10 重量份。特别地，在单独使用一元伯胺时，优选 0.1~10 重量份、更加优选 0.2~5 重量份，在混合使用脂肪族一元仲胺和脂肪族一元叔胺时，合计量优选 0.2~10 重量份、更加优选 0.5~7 重量份。一元胺化合物的混合量如果太少，丙烯酸橡胶的组合物对金属的粘附变大、加工性差。相反地，如果太多，交联物表面一元胺化合物出现起霜，交联物的强度显著降低，压缩永久变形性增大。

而且，一元胺化合物 (C) 的摩尔数 (c_m) 和多元胺交联剂 (B) 的摩尔数 (b_m) 的比率 (c_m/b_m) 优选 0.01~10、更加优选 0.1~9，进一步地优选 0.2~8。 c_m/b_m 如果太小，那么由于丙烯酸橡胶组合物的烧焦稳定性差，加工困难。因此，如果 c_m/b_m 在上述范围内，那么烧焦稳定性、耐热性和压缩永久变形特性方面优异，因此，这样的摩尔比例是优选的。

本发明的丙烯酸橡胶组合物，按照所需，含有增强剂、填充剂、防老剂、光稳定剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、粘附剂、润滑剂、阻燃剂、防霉剂、防静电剂、着色剂等添加剂也可以。

而且，在丙烯酸橡胶组合物中，按照所需，进一步地再混合丙烯酸橡胶 (A) 以外的橡胶、高弹体、树脂等也可以。例如，可以混合天然橡胶、丙烯酸橡胶 (A) 以外的丙烯酸橡胶、聚丁二烯橡胶、聚异戊间二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶等橡胶；烯烃类高弹体、苯乙烯类高弹体、氯乙烯类高弹体、聚酯类高弹体、聚酰胺类高弹体、聚氨酯类高弹体、聚硅氧烷类高弹体等高弹体；聚烯烃类树脂、聚苯乙烯类树脂、聚丙烯酸类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚酯类树脂、聚碳酸酯类树脂等树脂等。

对于本发明的丙烯酸组合物的制备，可以采用轧辊混合、班伯里混合、螺旋混合、溶液混合等适宜的混合方法。混合顺序没有特别限制，充分混合难以进行热反应或热分解的组分后，最好在不会引起反应或分解的温度下，在短时间内混合作为易于进行热反应或分解的组分，例如交联剂等。。

丙烯酸橡胶组合物的成形方法没有特别的限制。压缩成型、注射成型、传递成型或挤出成型等，使用任一种方法都可以。而且，交联方法还可以按照交联物的形状等进行选择，同时进行成形和交联的方法或成形后进行交联的方

法都可以。

本发明的交联物可以通过加热含有交联剂的本发明的丙烯酸橡胶组合物而得到。加热温度优选 130~220°C 以上,更优选 140°C~200°C,交联时间优选 30 秒~5 小时。适宜选择加压加热、蒸汽加热、烤箱加热、热风加热等在橡胶
5 交联时所使用的方法作为加热方法。而且,进行一次交联后,为了使交联物的内部确实地交联,进行后交联也可以。后交联根据加热方法、交联温度、形状等而不同,优选进行 1~48 小时。加热方法、加热温度适宜地选择就可以。

实施例

以下,通过列举实施例、比较例,具体地说明本发明。在这些例子中“份”
10 和“%”,如果没有特别说明,都为重量标准。但是,本发明并不只限于这些实施例。

各种物理性质的测定通过下述方法进行。

(1) 门尼粘度

丙烯酸橡胶的门尼粘度,通过 JIS K6300,在 100°C 下测定。

15 (2) 对金属面的粘附性

在镀有 SUS 表层的金属板上,粘附 1cm×3cm×0.8cm 的未交联的交联性橡胶组合物试验片,通过 70°C、5 分钟的 3MPa 挤压后,测定拉开金属板和试验片所需的应力,应力值越低,表示越难以粘附在金属面上。

(3) 烧焦稳定性

20 门尼烧焦时间(t5),通过 JIS K6300,在 125°C 下测定。门尼烧焦时间 t5 值越大,烧焦稳定性越优异。

(4) 耐劣质油性

通过 170°C、20 分钟的 3MPa 挤压,形成橡胶组合物,交联,形成 15cm
× 15cm×2cm 的薄片,为了进一步进行后交联,在 170°C 放置 4 小时后,冲
25 裁成既定的形状作为试验片。

耐劣质油性,是利用按照 JIS K6258 的装置进行测定的。使用市场上的 SJ 级的发动机油作为试验油,为了促进油的变质,在试验容器中以 150cc/分钟的速度连续混入空气。在这种状态下,使试验片浸渍在试验油中,在 150°C 的环境下放置 70 小时。取出试验片后,由 JIS K6251 测定该试验片的表面硬度。硬
30 度变化越小,耐劣质油性就越优异。

(5) 常态物理性质

使用与上述(4)同样制成的试验片,通过 JIS K6251 的拉伸试验测定断裂强度(拉伸强度)和断裂伸长率(伸长率),通过 JIS K6253 的硬度试验测定硬度。

5 (6) 耐热性

使用与上述(4)同样制成的试验片,与上述(5)相同,分别测定作为常态物理性质的断裂伸长率(伸长率)和硬度。接着,通过 JIS K6257,在 175°C 的环境下,进行 70 个小时的空气加热氧化,再次测定伸长率和硬度,测定伸长率变化量和硬度变化量。它们的变化量越接近 0,耐热性就越优异。

10 (7) 耐寒性

使用与上述(4)同样制成的试验片,通过 JIS K6261,进行低温扭矩实验,测定ゲーマン T10 值(橡胶的比杨氏模量为 10 的温度)。

(8) 压缩永久变形

形成圆环,压缩 25%后,在 175°C 的环境下放置 70 小时后,解压缩,在 15 23°C、湿度 50%的环境下放置 30 分钟,测定压缩永久变形率。

(9) 对金属的腐蚀性

准备铜和黄铜两种金属板,在这些金属板上,粘附与上述(4)同样制作的试验片,在温度 40°C、湿度 80%的环境下放置 1 周时间,并把腐食面积占 10%以上的情况判定为存在腐食,把腐食面积不足 10%的情况判定为没有腐食。

20 实施例 1

100 份丙烯酸橡胶 A(丙烯酸乙酯单元含量 43%、丙烯酸正丁酯单元含量 30%、丙烯酸-2-甲氧基乙酯单元含量 20%、甲基丙烯酸腈单元含量 5%、马来酸-正丁酯单元含量 2%(单体(a)单元含量 95%、单体(b)单元 5%、相对于单体(a),丙烯酸丙烯酸酯单元含量 85.3%;表 1 表示丙烯酸橡胶 A 组分)、羧基含量 9×10^{-3} ephr、门尼粘度(ML_{1+4} 、100°C) 35)、60 份碳黑(通过 25 ASTM D1765 进行分粒; N550)、2 份硬脂酸(碳黑的分散剂、软化剂)和 2 份 4,4'-二(α 、 α -二甲基苄基)二苯胺(防老剂),50°C 下、在班伯里混炼机中混炼,然后,加入 0.5 份 4,4'-二氨二苯基醚(交联剂、芳香族二元仲胺化合物)、2 份二-邻-三胍和 0.3 份十八烷基胺(脂肪族一元伯胺化合物),40 30 °C 下,在开放式轧辊机中混炼,制备交联性的丙烯酸橡胶组合物。

使用该交联性的丙烯酸橡胶组合物, 进行门尼烧焦时间实验和金属面的粘附性试验。进一步地, 在上述所述条件下, 压制该交联性的丙烯酸橡胶组合物, 交联、后交联, 制成试验片, 使用该试验片, 测定交联物的拉伸强度、伸长率、硬度、耐热性、耐寒性、耐劣质油性和对金属的腐蚀性, 并进行评价。而且, 5 在 170°C、20 分钟的 10MPa 压力下, 形成交联性的丙烯酸橡胶组合物, 交联、然后为了后交联, 在 170°C 下放置 4 小时, 制成 3.1mm 的圆环、评价交联物的压缩永久变形性。表 2 表示结果。

实施例 2

把 0.3 份十八烷基胺变成 2 份二—十二烷基胺(脂肪族一元仲胺化合物)和 10 2 份 N,N-二甲基—十八烷基胺(脂肪族一元叔胺化合物), 其他与实施例 1 相同, 制备丙烯酸橡胶组合物, 与实施例 1 相同地评价各种物理性质。表 2 表示结果。

比较例 1

没有使用十八烷基胺, 其他与实施例 1 相同制备丙烯酸橡胶组合物。与实 15 施例 1 相同地评价各种物理性质。表 2 表示结果。

比较例 2

使用不含有来源于甲基丙烯腈的结构单元的丙烯酸橡胶 B(丙烯酸乙酯单元含量 48%, 丙烯酸正丁酯单元含量 30%、丙烯酸 2—甲氧基乙酯单元含量 20 %、马来酸—正丁酯单位含量 2%、羧基含量 9×10^{-3} ephr、门尼粘度 (ML₁₊₄、 20 100°C) 35; 表 1 表示丙烯酸橡胶 B 的组分), 代替含有甲基丙烯腈基的丙烯酸橡胶 A, 其他与实施例 1 相同制备丙烯酸橡胶组合物。与实施例 1 相同地评价各种物理性质。表 2 表示结果。

比较例 3

使用含有丙烯腈基的丙烯酸橡胶 C(丙烯酸乙酯单元含量 43%、丙烯酸 25 酸正丁酯单元含量 30%、丙烯酸 2—甲氧基乙酯单元含量 20%、丙烯酸腈单元含量 5%、马来酸—正丁酯单元含量 2%、羧基含量 9×10^{-3} ephr、门尼粘度 (ML₁₊₄、100°C) 35; 表 1 表示丙烯酸橡胶 C 的组分), 代替含有甲基丙烯腈基的丙烯酸橡胶 A, 其他与实施例 1 相同制备丙烯酸橡胶组合物。与实施例 1 相同地评价各种物理性质。表 2 表示结果。

30 比较例 4

不使用多元胺类交联剂（4，4'-二胺二苯基乙醚）和交联促进剂（二-邻-三胍），取而代之，使用 0.5 份 2，4，6-三氢硫基-s-三嗪（交联剂）和 1.5 份二丁氨基二硫代甲酸锌（交联促进剂），使用丙烯酸橡胶 D（丙烯酸乙酯单元含量 42.5%、丙烯酸正丁酯单元含量 30%、丙烯酸 2-甲氧基乙酯单元含量 20%、甲基丙烯酸腈单元含量 5%、氯乙酸乙烯单元含量 2.5%、门尼粘度（ML₁₊₄、100℃）35；表 1 表示丙烯酸橡胶 D 的组分），代替丙烯酸橡胶 A，并不混合一元胺化合物，其他与实施例 1 相同制备丙烯酸橡胶组合物。与实施例 1 相同地评价各种物理性质。表 2 表示结果。

比较例 5

不使用多元胺类交联剂（4，4'-二胺二苯基乙醚）和交联促进剂（二-邻-三胍），取而代之，使用 0.5 份 2，4，6-三氢硫基-s-三嗪（交联剂）和 1.5 份二丁氨基二硫代甲酸锌（交联促进剂），其他与实施例 1 相同制备丙烯酸橡胶组合物，但是，交联几乎没有进行，因此也没有测定上述各个物理性质的值。

表 1

丙烯酸橡胶组分	A	B	C	D
丙烯酸乙酯	43	48	43	42.5
丙烯酸正丁酯	30	30	30	30
丙烯酸 2-甲氧基乙酯	20	20	20	20
丙烯腈	—	—	5	—
甲基丙烯腈	5	—	—	5
富马酸-正丁酯	2	2	2	—
氯乙酸乙烯酯	—	—	—	2.5

表 2

	混合组分 (省略一切共同的成分)	实施例		比较例		比较例	
		1	2	1	2	3	4
5	丙烯酸橡胶 A	100	100	100	—	—	—
	丙烯酸橡胶 B	—	—	—	100	—	—
	丙烯酸橡胶 C	—	—	—	—	100	—
	丙烯酸橡胶 D	—	—	—	—	—	100
	十八烷基胺	0.3	—	—	0.3	0.3	—
10	二一十二烷基胺	—	2	—	—	—	—
	N,N-二甲基一十八烷基胺	—	2	—	—	—	—
	4, 4'-二胺二苯基乙醚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	二一邻一三胍	2	2	2	2	2	—
	2, 4, 6-三氢硫基-s-三嗪	—	—	—	—	—	0.5
15	二丁氨基二硫代甲酸锌	—	—	—	—	—	1.5
	对金属面的粘附性试验						
	粘附力 (kgf)	0.8	0.6	2.9	0.7	0.7	2.0
	门尼烧焦时间						
	t5 (分)	12.4	13.2	8.9	8.2	8.3	9.1
20	劣质油浸渍试验后物理性质变化						
	硬度变化 (点)	2	2	2	4	6	8
	空气加热老化试验后物理性质变化						
	伸长变化率 (%)	6	3	-5	-5	-15	12
	硬度变化 (点)	2	2	2	2	6	3
25	低温扭矩试验						
	ゲーマン T10 (°C)	-19.2	-19.3	-19.2	-22.1	-17.8	-20.9
	常态物理性质						
	拉伸强度 (MPa)	12.3	12.1	11.8	11.2	12.4	11.4
	伸长率 (%)	250	270	230	210	230	170
30	硬度 (JIS-A)	65	65	65	63	65	68

压缩永久变形							
压缩永久变形率	(%)	53	51	52	52	53	80
金属腐蚀试验							
对铜和黄铜的腐蚀性	没有 没有 没有 没有 没有 有						
5 根据表 2 判断，没有混合一元胺化合物的丙烯酸橡胶组合物，烧焦稳定性差，对金属的粘附性大，加工性差（比较例 1）。使用不含有甲基丙烯腈的丙烯酸橡胶的组合物，烧焦稳定性差、耐劣质油的评价后的硬度变化大（比较例 2）。代替甲基丙烯腈，使用共聚合丙烯腈的丙烯酸橡胶的组合物，烧焦稳定性差。而且，该交联物的耐热老化性或耐劣质油性变差（比较例 3）。进一步地，在不							
10 使用多元胺类交联剂时，取而代之使用其他交联剂，即使组合最合适组分的丙烯酸橡胶，也容易粘附金属面，所得的交联物的压缩永久变形大、腐蚀金属（比较例 4）。而且，只把交联剂和交联促进剂替换成多元胺类交联剂和胍以外的组合而得到的组合物，其交联反应本身进行不充分，并没有达到可以用作交联物的水平（比较例 5）							
15 与上述相对照，本发明交联性的丙烯酸橡胶组合物，难以粘附金属面，难以引起烧焦，且交联后的耐劣质油性优异，不腐蚀金属（实施例 1 和实施例 2）。							
工业实用性							
20 本发明的丙烯酸组合物在混炼时等对金属不会粘附、加工时不会引起烧焦、并且，给以耐热性和耐劣质油性方面优异的交联物。因此，交联该丙烯酸橡胶组合物形成的交联物，有效利用这些特性，可以适宜于在作为密封、胶管、防振材料、圆管、传动带、保护罩等橡胶部件的材料的广泛领域内使用。							