

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4089923号
(P4089923)

(45) 発行日 平成20年5月28日 (2008. 5. 28)

(24) 登録日 平成20年3月7日 (2008. 3. 7)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 25/04 (2006. 01)

B 3 2 B 25/04

C 0 8 J 5/12 (2006. 01)

C 0 8 J 5/12

C 0 8 L 27/16 (2006. 01)

C 0 8 L 27/16

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-536475
 (86) (22) 出願日 平成10年1月21日 (1998. 1. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1998/000209
 (87) 国際公開番号 W01998/036901
 (87) 国際公開日 平成10年8月27日 (1998. 8. 27)
 審査請求日 平成15年9月30日 (2003. 9. 30)
 審判番号 不服2004-21309 (P2004-21309/J1)
 審判請求日 平成16年10月14日 (2004. 10. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-52437
 (32) 優先日 平成9年2月19日 (1997. 2. 19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル
 (74) 代理人 100081536
 弁理士 田村 巖
 (72) 発明者 野口 剛
 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
 業株式会社淀川製作所内
 (72) 発明者 松本 和久
 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
 業株式会社淀川製作所内
 (72) 発明者 小野 剛
 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
 業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム積層体及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記ゴム配合物 (A) を含有するゴム層 (1) と、フッ素ゴム、アクリル系ゴム、 α , β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物の群から選ばれるゴム配合物 (B) を含有するゴム層 (2) とが加硫接着されたゴム積層体。

ゴム配合物 (A) : ピニリデンフルオリドの共重合比が 45 ~ 88 モル%、数平均分子量が 20,000 ~ 200,000 のパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム 5 ~ 95 重量%、およびフッ素ゴムとのパーオキサイド共架橋を可能にする官能基とアクリル酸エステルとの共重合を可能にする官能基をそれぞれ有するエチレングリコールジ (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-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートから選ばれる多官能モノマーを 0.1 ~ 1.5 重量% 共重合したアクリルゴム 95 ~ 5 重量% からなる配合物 100 重量部に対して、パーオキサイド架橋剤を 0.1 ~ 1.5 重量部配合したゴム組成物。

【請求項 2】

ゴム配合物 (A) において、フッ素ゴム 5 ~ 55 重量% およびアクリルゴム 95 ~ 45 重量% を用いる請求の範囲第 1 項記載のゴム積層体。

【請求項 3】

ゴム配合物 (A) において、ピニリデンフルオリドの共重合比が 55 ~ 65 モル% であ

る請求の範囲第 1 ~ 2 項のいずれかに記載のゴム積層体。

【請求項 4】

ゴム配合物 (A) において、ビニリデンフルオライドの共重合比が 80 ~ 88 モル % である請求の範囲第 1 ~ 2 項のいずれかに記載のゴム積層体。

【請求項 5】

ゴム配合物 (A) において、フッ素ゴムがヨウ素含有フッ素ゴムである請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載のゴム積層体。

【請求項 6】

請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれかに記載の ゴム積層体からなるゴム製品。

【請求項 7】

ゴム製品がホース、パッキング、ダイヤフラム、チューブ、ライニング、ロールである請求の範囲第 6 項記載のゴム製品。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ゴム積層体及びその用途に関し、更に詳しくは耐熱性に優れたゴム積層体及びそれよりなるホース等のゴム製品に関する。

背景技術

フッ素ゴムは耐熱性、圧縮永久歪性、耐油性、耐薬品性などに優れ、工業用材料、その他の分野において有用である。しかし、これらの分野で汎用的に使用されるには経済性を無視することができないため、卓越した性能を有しながらも飛躍的に使用量が増加することは期待できないのが現状である。またオイルホース等の素材としては、エンジンオイルなどに含まれる添加剤により急激な劣化を起こすという欠点も有している。

フッ素ゴム以外ではアクリルゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物が耐熱性と耐油性が比較的優れておりオイルホース等の素材としても良く用いられている。

しかしながら近年、自動車に於いて性能向上や燃費向上を目的として益々エンジンルーム内の温度が高温化している。オイルホース等もより耐熱性の向上した材料が要求されているが従来から用いられてきたアクリルゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物では耐熱性が不十分になってきている。

このような問題を解決すべくアクリルゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物等のゴムとフッ素ゴムを積層化しそれによりホースを成形する方法が検討されているが（特開昭 61-169243 号公報、特開昭 61-189934 号公報、特開昭 62-51439 号公報、特開平 1-152060 号公報、特開平 1-159245 号公報、特許第 2526134 号公報など）、フッ素ゴムと他のゴムとの親和性が乏しいことや加硫方法が異なることにより積層化した際の層間の接着性が低く剥離しやすいといった問題があった。また経済性を考慮した場合フッ素ゴムの使用量が限定されるためホースとしての耐熱温度を十分に改善することは困難であった。ここでの耐熱性とは高温下での空気による酸化劣化や高温のオイルによる膨潤などの他に、例えば金属パイプとの接続部分が外れ難くするための圧縮永久歪性などのことである。

またアクリルゴムにフッ化ビニリデン樹脂をブレンドする方法も検討されているが（特開昭 63-39336 号公報、特開昭 63-20341 号公報、特開昭 63-19486 号公報、特開昭 63-8447 号公報、特開昭 62-236841 号公報、特開平 1-152133 号公報、特開平 1-152016 号公報）、フッ化ビニリデン樹脂が加硫できないことや結晶部分を有することにより圧縮永久歪性が不十分であった。

本発明の目的は耐熱性、圧縮永久歪性及び耐オイル性に優れたゴム積層体及びそれより得られるゴム製品を提供することにある。

発明の開示

本発明は下記ゴム配合物 (A) を含有するゴム層 (1) と、フッ素ゴム、アクリル系ゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物の群から選ばれるゴム配合物 (B) を含有するゴム層 (2) とが加硫接着されたゴム積層体に係る。

10

20

30

40

50

ゴム配合物 (A) : ビニリデンフルオライドの共重合比が 45 ~ 88 モル%、数平均分子量が 20,000 ~ 200,000 のパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム 5 ~ 95 重量%、およびフッ素ゴムとのパーオキサイド共架橋を可能にする官能基とアクリル酸エステルとの共重合を可能にする官能基をそれぞれ有する多官能モノマーを 0.1 ~ 1.5 重量% 共重合したアクリルゴム 95 ~ 5 重量% からなる配合物 100 重量部に対して、パーオキサイド架橋剤を 0.1 ~ 1.5 重量部配合したゴム組成物。

本発明のゴム配合物 (A) においてパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴムは、例えばビニリデンフルオライド / ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド / テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド / クロロトリフルオロエチレン系等のビニリデンフルオライド系の共重合体、テトラフルオロエチレン / プロピレン系、ヘキサフルオロプロピレン / エチレン系、フルオロ (アルキルビニルエーテル) / オレフィン系 (たとえばビニリデンフルオライド / テトラフルオロエチレン / パーフルオロアルキルビニルエーテル) の共重合体、などが挙げられ、又これらのうち、ビニリデンフルオライド / ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド / テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン系のエラストマーが好ましい。上記フルオロ (アルキルビニルエーテル) は複数個のエーテル結合を含むものであっても良い。さらにその分子量は数平均分子量が 20,000 ~ 200,000、好ましくは 20,000 ~ 100,000、より好ましくは 20,000 ~ 70,000 のものが良い。一般にフッ素ゴム単独で用いる場合、十分な特性を得るためには分子量は 200,000 以上であることが好ましい。それに対し本発明で用いるアクリルゴムとの複合化を行う際に用いるフッ素ゴムは、分子量が 200,000 以上であれば十分な加工性が得られず、また 20,000 未満では加硫後特性が十分でない。ここでの加工性は、高温時のポリマー粘性、加硫特性、ロール加工性などを意味する。フッ素ゴムのビニリデンフルオライド共重合比は 45 ~ 88 モル%、好ましくは 55 ~ 65 モル% と 80 ~ 88 モル%、より好ましくは 55 ~ 63 モル% と 80 ~ 85 モル% のものが良い。

フッ素ゴムはそれ単独ではビニリデンフルオライド共重合比の増加に伴いガラス転位温度が低温化する傾向がある。またビニリデンフルオライド共重合比の増加に伴いアクリルゴムとの相溶性も高まる傾向がある。しかしながらアクリルゴムとの複合化では用いるフッ素ゴムのビニリデンフルオライド共重合比が 65 ~ 80 モル% では逆にガラス転位温度を上昇させる傾向がある。またフッ素ゴムのビニリデンフルオライド共重合比が 80 ~ 88 モル% ではゴム弾性に乏しく単体ではゴムとして使用し得ないが、アクリルゴムと複合化した際には機械的強度が改善され、さらにアクリルゴムとの相溶性も高いことから、ガラス転位温度は低いフッ素ゴムとの相溶性が劣る傾向にあるアルキル基の炭素数が 4 以上のアルキル (メタ) アクリレート重合体とも、高い分散性を有することができる。またビニリデンフルオライド共重合比が 45 モル% 未満ではアクリルゴムとの相溶性が劣りポリマーの分散性を高めることが困難となり、88 モル% を越えると圧縮永久歪性が低下する。

本発明のフッ素ゴムの一例としてヨウ素含有フッ素ゴムについて以下に説明する。ヨウ素含有フッ素ゴムの好ましい例として、ラジカル発生源及び一般式 : $R I_x$ (式中、R は炭素数 1 ~ 16 の飽和若しくは不飽和のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基であり、x は R の結合手の数であって 1 以上の整数である。) で表されるヨウ素化合物の存在下にビニリデンフルオライド (VdF) の他に炭素数 2 ~ 8 の含フッ素エチレン性不飽和化合物 (及び必要に応じ炭素数 2 ~ 4 のフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物) からなるモノマーの少なくとも 1 種を重合させて得られる硬化容易な含フッ素ポリマー (特開昭 53 - 125491 号参照) を例示することができる。好ましいヨウ素含有フッ素ゴムとして、ビニリデンフルオライド (VdF) 単位が 45 ~ 88 モル%、好ましくは 55 ~ 65 モル%、より好ましくは 55 ~ 63 モル%、テトラフルオロエチレン (TFE) 単位が 0 ~ 55 モル%、好ましくは 13 ~ 25 モル%、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 単位が 10 ~ 40 モル%、好ましくは 10 ~ 25 モル% を含む共重合体と、ビニリデンフルオライド (VdF) 単位が 45 ~ 88 モル%、好

10

20

30

40

50

ましくは80～88モル%、より好ましくは80～85モル%、テトラフルオロエチレン(TFE)単位が0～55モル%、好ましくは0～10モル%、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位が10～40モル%、好ましくは10～20モル%を含む共重合体を挙げることができる。

本発明のゴム配合物(A)においてアクリルゴムは、次に示される(メタ)アクリル酸エステルモノマー、多官能モノマーを組み合わせ、公知の重合方法により共重合することによって得ることができる。

(メタ)アクリル酸エステルモノマーは一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (ここで R^1 は水素原子あるいはメチル基、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基置換アルキル基を示す)で表され、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、等が例示される。 R^2 の炭素数は2～4が好ましく、ビニリデンフルオライド(VdF)単位が55～65モル%のフッ素ポリマーでは、炭素数2のモノマーが(メタ)アクリル酸エステルモノマーの全量に対し40重量%以上が好ましい。またビニリデンフルオライド(VdF)単位が80～88モル%のフッ素ポリマーでは、炭素数4のモノマーが(メタ)アクリル酸エステルモノマーの全量に対し40重量%以上が好ましい。 R^2 の炭素数が大きくまたその共重合比が増すほど低温性に優れるものの耐油性やフッ素ゴムとの相溶性が劣る。

多官能モノマーとしてはエチレングリコールジ(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-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が例示されるが、3官能以上のものを用いると、重合中の部分架橋の割合をコントロールすることが困難な傾向があるため2官能性のものが好ましい。分子中に二重結合を1個しか含まないモノマーはアクリルゴム中に架橋基が残存しないのでフッ素ゴムとの共架橋は困難である。また2官能性の中でもアクリルゴム中に架橋基として片側の二重結合部分を残存させる意味で双方の二重結合部分の反応性が異なるものがより好ましく、アリル(メタ)アクリレートがより好ましい。また双方の二重結合部分の反応性が異なるものにジヒドロジシクロペンタニルアクリレート、エチリデンノルボルネン等も含まれるが、フッ素ゴムと同一の架橋助剤で十分な架橋性を示すことが必要であり単独では使用できず、アリル(メタ)アクリレートとの併用が必要である。

多官能モノマーの使用量は(メタ)アクリル酸エステルモノマー、多官能モノマーの総量に対し、0.1～1.5重量%、特に0.3～0.7重量%が好ましい。多官能モノマーが少ないとアクリルゴムの架橋が不十分となり加硫成形が困難で、耐熱性、機械的物性等が劣る。また多官能モノマーが多いと重合時の部分架橋が増し加工性を損なうほか、加硫後の架橋密度が高くなりすぎるため柔軟性を失い、伸びが低下するため、オイルホース等の部材として使用できない。

ポリマーの改質のため必要に応じて(メタ)アクリル酸エステルモノマーの一部をアクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル等のエチレン性不飽和モノマーに置き換えて重合しても良いが、その量は(メタ)アクリル酸エステルモノマーの40重量%以下とするのが好ましい。

本発明のゴム配合物(A)においてフッ素ゴムとアクリルゴムの割合はフッ素ゴム/アクリルゴムが、重量比で5～95/95～5、フッ素ゴムのビニリデンフルオライド共重合比が55～65モル%では、好ましくは5～90/95～10、より好ましくは10～80/90～20である。フッ素ゴムのビニリデンフルオライド共重合比が80～88モル%では、好ましくは10～90/90～10、より好ましくは30～80/70～20である。フッ素ゴムがこれより少ないと耐熱性の改善効果が不十分となり流れ性などの加工性も悪化し、これより多いとエンジンオイル等に含まれる添加剤による劣化が激しく、経

10

20

30

40

50

済的にも好ましくない。

本発明のゴム配合物（Ａ）において使用されるパーオキシ架橋剤としては一般には熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生するものが良く、例えば 1, 1 - ビス（*t* - ブチルパーオキシ） - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロキシパーオキシド、ジ - *t* - ブチルパーオキシド、*t* - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' - ビス（*t* - ブチルパーオキシ） - *p* - ジイソプロピルベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（*t* - ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（*t* - ブチルパーオキシ）ヘキシン - 3、ベンゾイルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t* - ブチルパーオキシマレイン酸、*t* - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示することができる。就中、好ましいものはジアルキルタイプの化合物である。一般に活性 - O - O - の量、分解温度などから種類ならびに使用量が選ばれる。使用量は通常、ポリマー（アクリルゴムとフッ素ゴムの合計）100重量部に対して0.1～15重量部であるが、好ましくは0.3～5重量部である。

また、必要に応じて架橋助剤を適宜併用しても良い。この架橋助剤は、パーオキシラジカルとポリマーラジカルとに対して反応活性を有するものであれば原則的に有効であって、特に種類は制限されない。好ましいものとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミドなどが挙げられる。架橋助剤は必ずしも使用する必要はないが、使用する場合はポリマー100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、より好ましくは0.3～5重量部の割合である。更に必要に応じて積層する相手材料に配合する架橋剤、架橋助剤、その他充填剤を配合しても良い。

本発明のゴム配合物（Ａ）においてはさらに必要に応じて加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤等を加えることができる。

充填剤としては酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化アルミニウム等の金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム、珪酸アルミニウム等の珪酸塩、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、合成ハイドロタルサイト、二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化銅等の金属硫化物、珪藻土、アスベスト、リトポン（硫化亜鉛／硫化バリウム）、グラファイト、カーボンブラック、フッ化カーボン、フッ化カルシウム、コークス等が挙げられる。

加工助剤としてはステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、オレイン酸エチル等の高級脂肪酸エステル、ステアリンアミン、オレイルアミン等の高級脂肪族アミン、カルナバワックス、セレシンワックス等の石油系ワックス、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のポリグリコール、ワセリン、パラフィン等の脂肪族炭化水素、シリコーン系オイル、シリコーン系ポリマー、低分子量ポリエチレン、フタル酸エステル類、燐酸エステル類、ロジン、（ハロゲン化）ジアルキルアミン、（ハロゲン化）ジアルキルスルホン、界面活性剤等が挙げられる。

酸化防止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤としては2, 5 - ジ - *t* - アミルヒドロキノリン等のフェノール系、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン等のアミン - ケトン系、4, 4' - ビス（ α , α' - ジメチルベンジル）ジフェニルアミン等の芳香族第二級アミン系などの化合物を挙げることができる。

紫外線吸収剤としては2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、ビス（2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）セバケート等のアミン系、2 - （2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系等の化合物を挙げることができる。

10

20

30

40

50

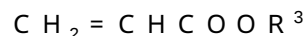
本発明におけるゴム層(2)は、配合物(A)との間で十分な加硫接着可能なゴムで、特にフッ素ゴム、アクリル系ゴム、 α, β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物が好ましい。

ここでいうフッ素ゴムとは、例えばビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド/クロロトリフルオロエチレン系等のビニリデンフルオライド系の共重合体、テトラフルオロエチレン/プロピレン系、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド/プロピレン系、ヘキサフルオロプロピレン/エチレン系、フルオロ(アルキルビニルエーテル)/オレフィン系(たとえばビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)の共重合体、などが挙げられ、
又これらのうち、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン系のエラストマーが好ましい。上記フルオロ(アルキルビニルエーテル)は複数個のエーテル結合を含むものであっても良い。

ここでいうアクリル系ゴムとしては、(a)アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル化合物30~99.9重量%、(b)架橋性モノマー0.1~10重量%および(c)前記(a)、(b)と共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物0~70重量%の重量組成を有する多元共重合体ゴムである。

α, β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムとしては、 α, β -不飽和ニトリル[(d)成分]10~60重量%、共役ジエン[(e)成分]15~90重量%および前記(d)、(e)成分と共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物0~75重量%の重量組成を有する多元共重合体ゴムである。

上記アクリル酸アルキルエステルとしては例えば



(R^3 は炭素数1~18のアルキル基を示す。)で表される化合物を挙げることができ、具体的に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などが挙げられ、好ましく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であり、特に好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレートである。

上記アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルとしては例えば



(Aは炭素数1~12のアルキレン基、 R^4 は炭素数1~12のアルキル基を示す。)で表される化合物を挙げることができ、具体的には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、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であり、特に好ましくは2-メトキシエチルアクリレートである。

上記架橋性モノマーとしては例えばジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルクロルアセテート、アリルクロルアセテート、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルステリルビニルシラン、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アルキルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、2-クロロエチルアクリレート、モノクロル酢酸ビニル、ビニルノルボルネン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの1種または2種以上を挙げることができる。

上記エチレン性不飽和化合物としては例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2

10

20

30

40

50

- 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ン酸、メチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、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、アク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ニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアミドおよびエチレン、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、アルキルマレートなどが挙げられる。この中で、アクリロニトリル、エチレン、酢酸ビニルが好ましく、特にアクリロニトリル、エチレンが好ましい。

上記 α 、 β -不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどがあるが、アクリロニトリルが好ましい。

上記共役ジエンとしては1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられ、その中で1,3-ブタジエンが好ましい。

本発明の積層方法としては、次に例示する方法で製造することができる。すなわち、冷却ロール、バンバリーミキサー、インターミキサーなどの混合機で混練された配合物(A)と、同様にして得られた配合物(B)とを、押出機により2層同時押出し、または2基の押出機により内側層上に外側層を押出しすることにより内側層と外側層からなる内管ゴム層を形成し、さらに外管ゴム層を押出機により押出して一体化し、ついで加硫接着させて製造することができる。

配合物(A)からなるゴム層(1)と配合物(B)からなるゴム層(2)はその用途により内管ゴム層の内側層になったり外側層になったり、いずれに用いることもできる。

本発明のゴム積層体は苛酷な条件下の使用に充分耐えうるものであり、各種用途を有し、例えば長期間に亘ってシール性が要求されるホース、チューブ、ライニング、ダイヤフラム、パッキング、ロール等として最適な特性を備えているものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例を挙げて詳しく説明する。

a) 架橋サイトモノマーの合成

アリルアクリレート(以下AAと略す)は次の方法で合成を行った。

300ccのフラスコにアリルアルコール46gとトリエチルアミン89gを仕込み、0~5でアクリル酸クロライド80gを2時間かけて滴下したのち、3時間反応させた。反応中に生成した塩を純水に溶解させ、反応物をエーテルで抽出した。これを純水で数回洗浄したのち分液漏斗で分離した。分離したエステルを精留した結果、高純度のものが得られた。

1,4-ブタンジオールジアクリレート(以下14BGAと略す)は大阪有機化学工業(株)製の製品名ビスコート#195を、アリルメタクリレート(以下AMAと略す)は三菱レイヨン(株)製の製品名アクリエステルAをそのまま使用した。

b) アクリルゴムの重合

温度計、攪拌機、窒素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480部、重炭酸ナトリウム0.24部、ラウリル硫酸ナトリウム0.48部、ノニポール200(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)0.48部及び表1の単量体混合物100部を仕込み、脱気、窒素置換を繰り返しつつ系内の酸素を十分に除去した後、ハイドロサルファイトナトリウム0.01部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部及び第3ブチルハイドロパーオキシド0.005部を加え50で重合反応を開始させた。重合転化率が95~99%の範囲内になるよう6時間反応させた後、反応物を塩析し、十分水洗、乾燥しアクリルゴムを得た。尚、EAはエチルアクリレートを、BAはブチルアクリレートを示す。

表1

アクリルゴム 組成 (重量%)	A-1	A-2
EA	99.9	49.75
BA		49.75
AA	0.1	0.5

10

c) フッ素ゴムの重合

内容積3リットルのSUS製重合槽に、純水1リットルおよび乳化剤として $C_7F_{15}COONH_4$ 2gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換した後、80℃で、VdF/HFP/TFEの初期モノマー混合物を内圧が16kg/cm²Gになるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウムの0.2重量%水溶液10mlを圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、15kg/cm²Gまで低下した時点で分子量調節剤である $I(CF_2)_4I$ を圧入し、圧力がさらに14kg/cm²Gまで低下した時点でVdF/HFP/TFEの連続モノマー混合物で16kg/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返しつつ、3時間毎に上記過硫酸アンモニウム水溶液各10mlを窒素ガスで圧入して反応を継続し、水性乳濁液を得た。

20

この水性乳濁液に、5重量%のカリみょうばん水溶液を添加して凝析を行い、凝析物を水洗、乾燥してゴム状重合体を得た。初期モノマー混合物、 $I(CF_2)_4I$ 量、連続モノマー混合物、反応時間、得量については表2に示す通りである。ここで2FはVdF(ビニリデンフルオライド)、4FはTFE(テトラフルオロエチレン)、6FはHFP(ヘキサフルオロプロピレン)を示す。

表2

フッ素ゴム組成 (モル%)	F-1	F-2
フッ化ビニリデン	85	61
テトラフルオロエチレン	0	18
ヘキサフルオロプロピレン	15	21

30

共重合体の数平均分子量は、次に示す方法で求めた。

<分子量測定条件>

ゲルパーミエーションクロマトグラフ：高速GPC装置 HLC-8020〔東ソー(株)製〕

カラム：TSKguard column H_{hr} -H (1本)

TSKgel-G5000H, -G4000H, -G3000H, -G2000H (各1本)〔東ソー(株)製〕

40

検出器：RI検出器(示差屈折計) HLC-8020に内蔵

データ解析：スーパーシステムコントローラー SC-8020〔東ソー(株)製〕

展開溶媒：テトラヒドロフラン

温度：35℃

濃度：0.5重量%

分子量検量線用標準ポリマー：単分散ポリスチレン各種TSK standard POLYSTYRENE〔Mw/Mn=1.14(max)〕〔東ソー(株)製〕

共重合体の組成は¹⁹F NMR測定により求めた。

ムーニー粘度はJIS K 6300に従って、測定を行った。

50

< 架橋用組成物の製造 >

フッ素ゴム、アクリルゴム及び配合剤を表 3 の記載量にて、オープンロールにより混練し、配合物 (A) を得た。また配合物 (B) としてフッ素ゴム、アクリルゴム、不飽和ニトリル - 共役ジエン系共重合体ゴム及び配合剤を表 4 の記載量にて、オープンロールにより混練し、配合物 (B) を得た。シースト 116 は東海カーボン製の MAF タイプのカーボンブラック、TAIC は日本化成製のトリアリルイソシアヌレート、パーヘキサ 25B は日本油脂製のパーオキサイド、ナウガード 445 は Uniroyal 社製の老化防止剤、スミファイン BM は住友化学製の N,N' - m - フェニレンビスマレイミド、パーブチル P は日本油脂製のパーオキサイドである。

実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 6

10

加硫接着：配合物 (A) と配合物 (B)、もしくは配合物 (B) の中の 2 種のシート状練り生地を重ね合わせて加熱した金型に挿入し、170 で 15 分間加圧することで加硫を施しシート状の積層体を得た。

接着強度の測定：上記積層体を幅 15 mm の短冊状に切断して、JIS K 6801 第 7 項に規定する剥離試験法に準じ、180 度剥離試験によって接着強度を測定した。その他の特性は JIS K 6301 に準じて行った。結果を表 3 ~ 10 に示す。

押出性評価：東洋精機社製 キャピログラフ

押出し温度：100

ずり速度：11.6 (sec⁻¹)

表 3

20

配合物 (A)	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
A-1	50	50	70				20	
A-2				50	50	70		20
F-1	50		30		50		80	
F-2		50		50		30		80
シースト 116	30	30	40	30	30	40	20	20
TAIC	1	1	1	1	1	1	1	1
パーヘキサ 25B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ナウガード 445	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1

30

表 4

配合物 (B)	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
ダイエルG902	100					
ダイエルG702		100				
アフラス#150			100			
AR71				100		
ベーマック					100	
ゼットポール						100
MTカーボン	20	20	25			
シースト116				60	50	40
Ca(OH) ₂		6				
MgO		3				
TAIC	4		5			1
パーヘキサ25B	1.5					2.8
酸化亜鉛						5.0
硫黄				0.3		
ステアリン酸Na			2.0	0.5		
ステアリン酸K				0.3		
ナウガード445				2.0	2	1.5
ノクラックMB						1.5
ステアリン酸				1.0	2	0.5
パーブチルP			1.0		2.5	
スミファインBM					1	

ダイエルG902：ダイキン工業社製、ビニリデンフルオライド（2F）-テトラフルオロエチレン（4F）-ヘキサフルオロプロピレン（6F）のヨウ素含有3元共重合体

ダイエルG702：ダイキン工業社製、2F-6Fの2元共重合体

アフラス#150：旭硝子社製、4F-プロピレン-2Fの3元共重合体

AR-71：日本ゼオン社製、アクリルゴム

ベーマック：du Pont社製、ベーマックD、エチレン-アクリル酸エステル共重合体

ゼットポール：ゼットポール2000、水素添加ニトリルブタジエンゴム

ノクラックMB：大内新興社製、老化防止剤

スミファインBM：ビスマレイミド

表5

配合物 (A)	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
破断強度	145	125	115	101	108	95	161	109
破断伸度	410	370	350	300	320	280	480	340

表6

配合物 (B)	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
破断強度	220	170	160	115	120	270
破断伸度	380	240	270	280	350	380

表7

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1層	3-1	3-2	3-3	3-4	3-6	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
2層	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-1	4-1	4-1	4-1	4-1
接着強度	1.7	1.6	1.5	1.2	1.3	1.5	1.4	1.2	1.3	1.2

表8

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1層	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-7	3-7	3-7	3-7
2層	4-3	4-3	4-3	4-3	4-3	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
接着強度	1.4	1.4	1.1	1.3	1.2	1.7	1.6	1.6	1.2	1.1

表9

実施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1層	3-7	3-8	3-8	3-8	3-8	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
2層	4-6	4-3	4-4	4-5	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6
接着強度	1.1	1.5	1.2	1.0	1.1	1.3	1.3	1.4	1.2	1.3	1.4

表10

比較例	1	2	3	4	5	6
1層	4-1	4-1	4-1	4-3	4-3	4-3
2層	4-4	4-5	4-6	4-4	4-5	4-6
接着強度	0.7	0.6	0.5	0.6	0.7	0.5

産業上の利用可能性

10

本発明のゴム組成物を用いることにより圧縮永久歪性に優れ、機械的強度などの物理的性質および耐熱性に優れたゴム積層体及びそれよりなるゴム製品を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岸根 充
大阪府摂津市西一津屋 1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

合議体

審判長 原 健司

審判官 岩瀬 眞紀子

審判官 安藤 達也

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 1 7 8 9 0 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B1/00-35/00, C08L27/12-27/20