

明 細 書

発明の名称：

アクリルゴム、アクリルゴム組成物、アクリルゴム架橋物、シール材、及びホース材

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルゴム、アクリルゴム組成物、アクリルゴム架橋物、シール材、及びホース材に関する。

背景技術

[0002] アクリルゴムは、耐油性、耐熱老化性、耐寒性に優れたゴム架橋物が得られるゴム材料として、自動車用途を中心とした各種シール材、ホース材等の機能部品等に広く用いられている。

[0003] 例えば、特許文献1には、アクリル酸アルキルエステル100質量部に対して、メタクリル酸アルキルエステル単位10～100質量部と、架橋性モノマー0.5～4質量部を共重合させて得られるアクリルゴムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009/099113号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年、内燃機関の高出力化や排気ガス対策などにより内燃機関周囲の熱的環境条件が過酷化したこと、及びエンジンオイルが高温条件下で長期間交換されることなく使用され、熱、空気、水分、排気ガス等との接触により劣化が進行すること等により、ゴム部品への影響が懸念される。そのため、アクリルゴムのゴム架橋物は、エンジンオイル等と接触する自動車用シール部材やホース部材に用いられる場合、劣化したエンジンオイル（以

下、「劣化エンジンオイル」という)に対する耐性を有することが求められる。

[0006] 本発明の課題は、耐熱老化性、耐油性、耐寒性、耐劣化エンジンオイル性に優れたアクリルゴム架橋物が得られるアクリルゴムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様は、アクリル酸エステル単量体単位と、メタクリル酸エステル単量体単位と、架橋性単量体単位とを有するアクリルゴムであって、ガラス転移温度が -20°C 以下であり、前記アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ のIRM903油に72時間浸漬した後の体積変化率が $0 \sim 100\%$ であり、前記アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の加熱水に96時間浸漬し、乾燥した後の重量変化率が $-5.0 \sim 0\%$ である、アクリルゴムである。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様によれば、耐熱老化性、耐油性、耐寒性、耐劣化エンジンオイル性に優れたアクリルゴム架橋物が得られるアクリルゴムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0010] <アクリルゴム>

本発明の実施形態に係るアクリルゴムは、アクリル酸エステル単量体単位と、メタクリル酸エステル単量体単位と、架橋性単量体単位とを有するアクリルゴムであって、ガラス転移温度（以下、ガラス転移温度 T_g という）が -20°C 以下であり、アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ のIRM903油に72時間浸漬した後の体積変化率（以下、体積変化率 ΔV という）が $0 \sim 100\%$ であり、アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の加熱水に96時間浸漬し、乾燥した後の重量変化率（以下、重量変化率 ΔW という）が $-5.0 \sim 0\%$ である。

- [0011] 本実施形態のアクリルゴムに含まれるアクリル酸エステル単量体単位を構成するアクリル酸エステルは、特に限定されないが、例えば、アクリル酸アルキルエステル、およびアクリル酸アルコキシアルキルエステルなどが挙げられる。
- [0012] アクリル酸アルキルエステルとしては、特に限定されないが、炭素数 1 ～ 8 のアルカノールとアクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n* - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n* - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n* - ヘキシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、およびアクリル酸 *n* - オクチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n* - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、およびアクリル酸 *n* - オクチルが好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸 *n* - ブチルがより好ましい。これらは、1 種単独で、または 2 種以上を併せて使用することができる。
- [0013] アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、特に限定されないが、炭素数 2 ～ 8 のアルコキシアルキルアルコールとアクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸 1 - メトキシエチル、アクリル酸 2 - メトキシエチル、アクリル酸 1 - エトキシエチル、アクリル酸 2 - エトキシエチル、アクリル酸 1 - プロポキシエチル、アクリル酸 2 - プロポキシエチル、アクリル酸 1 - ブトキシエチル、アクリル酸 2 - ブトキシエチル、アクリル酸 1 - メトキシプロピル、アクリル酸 2 - メトキシプロピル、アクリル酸 3 - メトキシプロピル、アクリル酸 3 - エトキシプロピル、アクリル酸 1 - メトキシブチル、アクリル酸 2 - メトキシブチル、アクリル酸 3 - メトキシブチル、アクリル酸 4 - メトキシブチル、およびアクリル酸 4 - エトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸 2 - メトキシエチルが好ましい。これらは、1 種単独で、または 2 種以上を併せて使用することができる。
- [0014] アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、特に限定されないが、アクリ

ルゴムを構成する全単量体単位の合計 100 重量%に対して、好ましくは 10.0 重量%以上、より好ましくは 20.0 重量%以上、さらに好ましくは 30.0 重量%以上、特に好ましくは 40.0 重量%以上であり、また、好ましくは 95.0 重量%以下、より好ましくは 90.0 重量%以下、さらに好ましくは 85.0 重量%以下、特に好ましくは 80.0 重量%以下である。アクリル酸エステル単量体単位の含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油性および耐寒性が低下するおそれがあり、一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の耐劣化エンジンオイル性が低下するおそれがある。

[0015] 本実施形態において、アクリル酸アルキルエステル単量体単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計 100 重量%に対して、好ましくは 0 重量%以上、より好ましくは 5 重量%以上、さらに好ましくは 10 重量%以上、特に好ましくは 25 重量%以上、最も好ましくは 40 重量%以上であり、また、好ましくは 95 重量%以下、より好ましくは 90 重量%以下、さらに好ましくは 85 重量%以下である。

[0016] また、アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計 100 重量%に対して、好ましくは 0 重量%以上 50 重量%以下、より好ましくは 0 重量%以上 40 重量%以下、さらに好ましくは 0 重量%以上 30 重量%以下、特に好ましくは 0 重量%以上 25 重量%以下である。これらは、それぞれ併用して使用することができる。

[0017] 本実施形態のアクリルゴムに含まれるメタクリル酸エステル単量体単位を構成するメタクリル酸エステルは、特に限定されないが、例えば、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸ポリアルキレングリコールエステル、メタクリル酸アルコキシポリアルキレングリコールエステルなどが挙げられる。これらは、1 種単独で、または 2 種以上を併せて使用することができる。

[0018] メタクリル酸アルキルエステルとしては、特に限定されないが、炭素数 1 ～ 8 のアルカノールとメタクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、およびメタクリル酸n-オクチルなどが挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、およびメタクリル酸n-ブチルが好ましい。これらは、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0019] メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、特に限定されないが、炭素数2～8のアルコキシアルキルアルコールとメタクリル酸とのエステルが好ましく、炭素数3～6のアルコキシアルキルアルコールとメタクリル酸とのエステルがより好ましく、炭素数3～4のアルコキシアルキルアルコールとメタクリル酸とのエステルがさらに好ましい。具体的には、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸1-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸1-エトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸1-プロポキシエチル、メタクリル酸2-プロポキシエチル、メタクリル酸1-ブトキシエチル、メタクリル酸2-ブトキシエチル、メタクリル酸1-メトキシプロピル、メタクリル酸2-メトキシプロピル、メタクリル酸3-メトキシプロピル、メタクリル酸4-メトキシブチル、メタクリル酸1-メチル-2-メトキシエチル、メタクリル酸1-エチル-2-メトキシエチル、およびメタクリル酸テトラヒドロフルフリルなどが挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、およびメタクリル酸1-メチル-2-メトキシエチルが好ましく、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチルがより好ましい。

[0020] メタクリル酸ポリアルキレングリコールエステルとしては、特に限定されないが、炭素数2～30のポリアルキレングリコールとメタクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、例えば、メタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸ジエチレングリコール、メタクリル酸トリエチレングリコー

ル、メタクリル酸テトラエチレングリコール、メタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸プロピレングリコール、メタクリル酸ジプロピレングリコール、メタクリル酸ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸ジエチレングリコール、及びメタクリル酸トリエチレングリコールが好ましい。これらは、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0021] メタクリル酸アルコキシポリアルキレングリコールエステルとしては、特に限定されないが、炭素数5～32のアルコキシポリアルキレングリコールとメタクリル酸とのエステルが好ましく、炭素数5～11のアルコキシポリアルキレングリコールとメタクリル酸とのエステルがより好ましく、炭素数5～7のアルコキシポリアルキレングリコールとメタクリル酸とのエステルがさらに好ましい。具体的には、例えば、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸メトキシトリプロピレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール、メタクリル酸エトキシポリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリプロピレングリコール、メタクリル酸エトキシポリプロピレングリコールなどが挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシトリエチレングリコールが好ましく、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコールがより好ましい。これらは、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0022] メタクリル酸エステル単量体単位の含有量は、特に限定されないが、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計100重量%に対して、好ましくは4.9重量%以上、より好ましくは9.9重量%以上、さらに好ましくは14.9重量%以上、特に好ましくは17.9重量%以上であり、また、好ま

しくは85.0重量%以下、より好ましくは75.0重量%以下、さらに好ましくは65.0重量%以下、特に好ましくは55.0重量%以下である。メタクリル酸エステル単量体単位の含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油性、耐熱老化性、耐劣化エンジンオイル性が十分に得られず、多すぎると、得られるゴム架橋物の耐寒性が低下するおそれがある。

[0023] また、本実施形態において、アクリル酸エステル単量体単位とメタクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、その合計を100重量%とした場合、アクリル酸エステル単量体単位を好ましくは10重量%以上、より好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上、また、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下とし、メタクリル酸エステル単量体単位を好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、また、好ましくは85重量%以下、より好ましくは75重量%以下、さらに好ましくは65重量%以下とする。

[0024] 本実施形態において、メタクリル酸アルキルエステル単量体単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計100重量%に対して、好ましくは0重量%以上50重量%以下、より好ましくは0重量%以上40重量%以下、さらに好ましくは0重量%以上30重量%以下である。

[0025] メタクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計100重量%に対して、好ましくは0重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、また、好ましくは85.0重量%以下、より好ましくは75重量%以下、さらに好ましくは65重量%以下である。

[0026] メタクリル酸ポリアルキレングリコールエステル単量体単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計100重量%に対して、好ましくは0重量%以上40重量%以下、より好ましくは0重量%以上30重量%以下、さらに好ましくは0重量%以上25重量%以下である。

[0027] また、メタクリル酸アルコキシポリアルキレングリコールエステル単量体

単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計 100 重量% に対して、好ましくは 0 重量%以上 50 重量%以下、より好ましくは 0 重量%以上 40 重量%以下、さらに好ましくは 0 重量%以上 30 重量%以下である。

[0028] これらのメタクリル酸エステル単量体単位のうち、メタクリル酸アルキルエステル単量体単位は、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸ポリアルキレングリコールエステル、メタクリル酸アルコキシポリアルキレングリコールエステルから選択される少なくとも 1 種のメタクリル酸エステル単量体単位（以下、その他のメタクリル酸エステル単量体単位という）と併用しても良い。その場合のメタクリル酸アルキルエステル単量体単位とその他のメタクリル酸エステル単量体単位の含有量は、メタクリル酸アルキルエステル単量体単位が 0～90 重量%、その他のメタクリル酸エステル単量体単位の含有量が 10～100 重量%であることが好ましい。これらは、それぞれ併用して使用してもよい。

[0029] 本実施形態に係るアクリルゴムに含まれる架橋性単量体単位を構成する架橋性単量体としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基、エポキシ基、ハロゲン基（またはハロゲン原子）、ジエン単量体等が挙げられる。なお、架橋性単量体単位は、側鎖に架橋性基を有する架橋性単量体に由来する構成単位である。

[0030] カルボキシル基を有する単量体としては、特に限定されないが、例えば、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体などが挙げられる。

[0031] α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、特に限定されないが、例えば、炭素数 3～12 の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、炭素数 4～12 の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸、および炭素数 4～12 の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数 1～8 のアルカノールとのモノエステルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を用いることにより、アクリルゴムを、カルボキシル基を架橋点として持つカルボキシル基含有アクリルゴムとすることができ、これにより

、ゴム架橋物とした場合における、耐圧縮永久歪み性をより高めることができる。

[0032] 炭素数3～12の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、およびケイ皮酸などが挙げられる。

[0033] 炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸の具体例としては、フマル酸、マレイン酸などのブテンジオン酸；イタコン酸；シトラコン酸；クロロマレイン酸；などが挙げられる。

[0034] 炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルの具体例としては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ*n*-ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキセニルなどの脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノ*n*-ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシルなどのイタコン酸モノエステル；などが挙げられる。

[0035] これらの中でも、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル、または脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルが好ましく、フマル酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノ*n*-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、およびマレイン酸モノシクロヘキシルがより好ましく、マレイン酸モノ*n*-ブチル、フマル酸モノ*n*-ブチルがさらに好ましい。これらの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。なお、上記単量体のうち、ジカルボン酸には、無水物として存在しているものも含まれる。

[0036] エポキシ基を有する単量体としては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステ

ル；p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有スチレン；アリルグリシジルエーテルおよびビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-1-ブテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセンおよびアリルフェニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有エーテル；などが挙げられる。

[0037] なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両者を意味する。したがって、上述の(メタ)アクリル酸グリシジルは、アクリル酸グリシジル及び／またはメタクリル酸グリシジルを示す。

[0038] ハロゲン基を有する単量体としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル、(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステル、ハロゲン含有不飽和エーテル、ハロゲン含有不飽和ケトン、ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物、ハロゲン含有不飽和アミド、およびハロアセチル基含有不飽和単量体などが挙げられる。

[0039] ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステルの具体例としては、クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、およびクロロ酢酸アリルなどが挙げられる。

[0040] (メタ)アクリル酸ハロアルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸1-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸1,2-ジクロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロプロピル、および(メタ)アクリル酸2,3-ジクロロプロピルなどが挙げられる。

[0041] (メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステルの具体例としては、

(メタ) アクリル酸 2- (クロロアセトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2- (クロロアセトキシ) プロピル、(メタ) アクリル酸 3- (クロロアセトキシ) プロピル、および(メタ) アクリル酸 3- (ヒドロキシクロロアセトキシ) プロピルなどが挙げられる。

[0042] (メタ) アクリル酸 (ハロアセチルカルバモイルオキシ) アルキルエステルの具体例としては、(メタ) アクリル酸 2- (クロロアセチルカルバモイルオキシ) エチル、および(メタ) アクリル酸 3- (クロロアセチルカルバモイルオキシ) プロピルなどが挙げられる。

[0043] ハロゲン含有不飽和エーテルの具体例としては、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、2-クロロエチルアリルエーテル、および3-クロロプロピルアリルエーテルなどが挙げられる。

[0044] ハロゲン含有不飽和ケトンの具体例としては、2-クロロエチルビニルケトン、3-クロロプロピルビニルケトン、および2-クロロエチルアリルケトンなどが挙げられる。

[0045] ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物の具体例としては、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、およびp-クロロメチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。

[0046] ハロゲン含有不飽和アミドの具体例としては、N-クロロメチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

[0047] ハロアセチル基含有不飽和単量体の具体例としては、3- (ヒドロキシクロロアセトキシ) プロピルアリルエーテル、p-ビニルベンジルクロロ酢酸エステルなどが挙げられる。

[0048] ジエン単量体としては、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体、非共役ジエン単量体が挙げられる。なお、ジエン単量体は、上記の多官能性単量体を含有する場合は、上記の多官能性単量体に含まれる成分の単量体以外のジエン単量体である。

[0049] 共役ジエン単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、

およびピペリレンなどを挙げることができる。

[0050] 非共役ジエン単量体の具体例としては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、および(メタ)アクリル酸2-ジシクロペンタジエニルエチルなどを挙げることができる。

[0051] 上記架橋性単量体の中でも、カルボキシル基、エポキシ基、ハロゲン基を有する単量体単位であることが好ましく、カルボキシル基を有する単量体単位であることがより好ましい。さらに、カルボキシル基を有する単量体単位の中でも、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体が好ましく、炭素数4~12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1~8のアルコールとのモノエステルがより好ましい。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を用いた場合には、アクリルゴムをカルボキシル基含有アクリルゴムとすることができる。アクリルゴムを、カルボキシル基含有アクリルゴムとすることにより、耐劣化エンジンオイル性を良好なものとしながら、耐熱老化性、耐圧縮永久歪み性を向上させることができる。

[0052] 架橋性単量体単位の含有量は、アクリルゴムを構成する全単量体単位の合計100重量%に対して、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは0.6重量%以上であり、また、好ましくは10重量%以下、より好ましくは6重量%以下、さらに好ましくは4.0重量%以下である。なお、架橋性単量体単位が0.1重量%未満では、アクリルゴムの架橋が十分に進行せず、十分な機械的強度が得られない。また、10重量%を超えると、アクリルゴムが過度に架橋され、架橋物の伸びが低下する。

[0053] 本実施形態に係るアクリルゴムは、アクリルゴムの特性を維持する限り、上述のアクリル酸エステル単量体単位、メタクリル酸エステル単量体単位、架橋性単量体単位に加えて、共重合可能なその他の単量体の単位を有していてもよい。

[0054] 共重合可能なその他の単量体としては、特に限定されないが、例えば、オ

レフィン系単量体、芳香族ビニル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、ハロゲン化ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、およびビニルエステル化合物などが挙げられる。

- [0055] オレフィン系単量体としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。これらの中でも、エチレンが好ましい。
- [0056] 芳香族ビニル単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-ジメチルアミノスチレン、ジビニルベンゼン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が挙げられる。
- [0057] α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル単量体としては、特に限定されないが、例えば、炭素数4~12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1~8のアルコールとのジエステルが挙げられる。ジエステルの2つの有機基は同一であっても、異なってもよい。 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステルの具体例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジn-ブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸ジシクロペンチル、マレイン酸ジシクロヘキシル、マレイン酸ジベンジル、マレイン酸ジフェニル等のマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジn-ブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジシクロペンチル、フマル酸ジシクロヘキシル、フマル酸ジベンジル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸ジエステル；シトラコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、シトラコン酸ジプロピル、シトラコン酸ジn-ブチル、シトラコン酸ジベンジル、シトラコン酸ジフェニル等のシトラコン酸ジエステル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジn-ブチル、イタコン酸ジイソブチル、イタコン酸ジシクロヘキシル、イタコン酸ジベンジル、イタコン酸ジフェニル等のイタコン酸ジエステル；メサコン酸ジメチル、メサコン酸ジエチル、メサコン酸ジプロピル、メサコン酸ジn-ブチル、メサコン酸ジベン

ジル、メサコン酸ジフェニル等のメサコン酸ジエステル；2-ペンテン二酸ジメチル、2-ペンテン二酸ジエチル、2-ペンテン二酸ジプロピル、2-ペンテン二酸ジn-ブチル、2-ペンテン二酸ジベンジル、2-ペンテン二酸ジフェニル等の2-ペンテン二酸ジエステル；アセチレンジカルボン酸ジシクロヘキシル等が挙げられる。

[0058] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。

[0059] ハロゲン化ビニル化合物としては、特に限定されないが、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル等が挙げられる。

[0060] ビニルエーテル化合物としては、特に限定されないが、例えば、エチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、およびn-ブチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0061] ビニルエステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび桂皮酸ビニル等が挙げられる。

[0062] また、これら以外にも、エチレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル、プロピレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有する単量体（多官能アクリル単量体）；ジアリルフタレート、ジアリルフマレートなどのジアリル化合物；（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルなどの多官能（メタ）アクリル単量体；（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミドなどのアクリルアミド単量体；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エス

テル単量体；（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、（メタ）アクリル酸N-メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N-エチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチルなどの窒素基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、フェニルマレイミド、ビニルイミダゾールおよびN-ビニルピロリドン等の任意の化合物等が挙げられる。

[0063] これらの中でも、エチレン、スチレン、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジn-ブチル、マレイン酸ジイソブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジn-ブチル、フマル酸ジイソブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸ジn-ブチル、イタコン酸ジイソブチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、およびプロピオン酸ビニルが好ましく、エチレン、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジn-ブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジn-ブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジn-ブチル、アクリロニトリル、および酢酸ビニルがより好ましい。

[0064] 共重合可能なその他の単量体は、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。本実施形態でアクリルゴム中における、その他の単量体の単位の含有量は、40重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは12重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、最も好ましくは2重量%以下である。

[0065] 本実施形態に係るアクリルゴムは、ガラス転移温度 T_g が -20°C 以下であり、好ましくは -22°C 以下、より好ましくは -25°C 以下である。本明細書において、ここで、ガラス転移温度 T_g は、アクリルゴムを、示差走査型熱量計を用いて、 -80°C ～ 50°C までを $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温で測定し、微分曲線のピークトップから算出したものである。なお、アクリルゴムのガラス転移温度 T_g の下限は、特に限定されないが、測定限界の関係から好ましく -80°C である。

- [0066] また、本実施形態に係るアクリルゴムは、アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ のIRM903油に72時間浸漬した後の体積変化率 ΔV が、0%以上であり、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上であり、また、100%以下であり、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下である。
- [0067] 本明細書において、「アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ のIRM903油に72時間浸漬した後の体積変化率」は、JIS K6258に準じて $150 \pm 2^\circ\text{C}$ で加熱した試験用潤滑油No. 3油（商品名「IRM903」、日本サン石油社製）にアクリルゴムのゴム架橋物を約72時間浸漬したときの浸漬前後の体積変化の割合（%）である。ここでいう、アクリルゴムのゴム架橋物とは、アクリルゴムと架橋剤からなる組成物を架橋した架橋物（架橋剤以外の配合剤であるフィラー等は含まないゴム架橋物）であり、アクリルゴムとしての特性を示すものである。
- [0068] また、本実施形態に係るアクリルゴムは、アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ の加熱水に96時間浸漬し、乾燥した後の重量変化率 ΔW が-5.0%以上、好ましくは-4.8%以上、より好ましくは-4.5%以上であり、また、0%以下、好ましくは-0.5%以下、より好ましくは-1.0%以下である。
- [0069] 本明細書において、「アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ の加熱水に96時間浸漬し、乾燥した後の重量変化率」は、 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ で加熱した蒸留水にアクリルゴムのゴム架橋物を約96時間浸漬し、乾燥したときの浸漬前後の重量変化の割合（%）である。
- [0070] 本実施形態に係るアクリルゴムの製造方法は、特に限定されず、公知の重合方法に従って所定の単量体を共重合して製造すればよい。具体的には、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などの公知の方法を採用して製造することができる。中でも、重合反応の制御の容易性等から、常圧下での乳化重合法を好ましく採用することができる。
- [0071] 上記の単量体は必ずしも反応の当初から全種、全量が反応の場に供給され

ていなくても良く、共重合反応性比、反応転化率などを考慮して反応時間の全体にわたって連続的または断続的に添加され、または、途中ないし後半に一括もしくは分割で導入されても良い。また、重合反応における上記各単量体の仕込み割合は、各単量体の反応性によって調整する必要があるが、ほぼ定量的に重合反応が進行するため、取得したいアクリルゴムの単量体単位組成に合わせればよい。

[0072] このようにして得られた本実施形態に係るアクリルゴムは、架橋することにより耐熱老化性、耐油性、耐寒性、耐劣化エンジンオイル性に優れるアクリルゴム架橋物が得られる。

[0073] <アクリルゴム組成物>

本実施形態に係るアクリルゴム組成物は、アクリルゴムと架橋剤とを含有する。

[0074] 本実施形態のアクリルゴム組成物に含まれるアクリルゴムは、上述のアクリルゴムを用いることができる。

[0075] 本実施形態で用いる架橋剤としては、アクリルゴム中の架橋点として作用する架橋性単量体由来の構造単位と反応して架橋構造を構成するものであれば限定されない。

[0076] 架橋剤としては、例えばジアミン化合物などの多価アミン化合物及びその炭酸塩；多価ヒドラジド化合物；硫黄；硫黄共与体；トリアジンチオール化合物；多価エポキシ化合物；有機カルボン酸アンモニウム塩；ジチオカルバミン酸金属塩；多価カルボン酸；四級オニウム塩；イミダゾール化合物；イソシアヌル酸化合物；有機過酸化物；などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの架橋剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。架橋剤としては、架橋性単量体単位の種類に応じて適宜選択することが好ましい。

[0077] なお、アクリルゴムの架橋性単量体単位を構成する架橋性単量体がカルボキシル基を含む架橋性単量体の場合、架橋剤は、多価アミン化合物及びその炭酸塩、グアニジン化合物、多価ヒドラジド化合物が好ましく、多価アミン化

合物及びその炭酸塩がより好ましい。

[0078] 多価アミン化合物及びその炭酸塩としては、特に限定されないが、炭素数4～30の多価アミン化合物及びその炭酸塩が好ましい。このような多価アミン化合物及びその炭酸塩の例としては、脂肪族多価アミン化合物及びその炭酸塩、ならびに芳香族多価アミン化合物及びその炭酸塩などが挙げられる。

[0079] これらのうち、脂肪族多価アミン化合物及びその炭酸塩としては、特に限定されないが、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、およびN, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサジアミン、及びこれらの炭酸塩などが挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンジアミンカーバメートが好ましい。

[0080] また、芳香族多価アミン化合物としては、特に限定されないが、例えば、4, 4' -メチレンジアニリン、p-フェニレンジアミン、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、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - (m-フェニレンジイソプロピリデン) 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、2, 2' -ビス〔4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ) ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、および1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどが挙げられる。これらの中でも、2, 2' -ビス〔4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパンが好ましい。

[0081] また、架橋性単量体単位を構成する架橋性単量体がエポキシ基を含む架橋性単量体の場合、架橋剤は、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、脂肪族多価アミン化合物及びその炭酸塩；4, 4' -メチレンジアニリンなどの芳香族多価アミン化合物；安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウムなどのカルボン酸アンモニウム塩；ジメチルジチオカルバミン酸、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸化合物；テトラデカン二酸などの多価カルボン酸；セチルトリメチルアンモ

ニウムブロマイドなどの四級オニウム塩；2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；イソシアヌル酸、イソシアヌル酸アンモニウムなどのイソシアヌル酸化合物；等を使用することができる。これらの中でも、安息香酸アンモニウム、ジメチルジチオカルバミン酸、およびイソシアヌル酸が好ましい。

[0082] また、架橋性単量体単位を構成する架橋性単量体がハロゲン基を含む架橋性単量体の場合、架橋剤は、トリチオシアヌル酸、1, 3, 5-トリアジントリチオール、2, 4, 6-トリメルカプト-5-トリアジン等のトリアジンチオール誘導体、アンモニウムアジペートなどの有機カルボン酸アンモニウム塩や金属石けんと硫黄との混合物、ジペンタメチレンチウラムヘキササルファイド、トリエチルチウラムジサルファイドなどを使用することができる。これらの中でも、1, 3, 5-トリアジントリチオール、金属石けんと硫黄との混合物が好ましい。

[0083] 本実施形態のアクリルゴム組成物における架橋剤の含有量は、アクリルゴム組成物中のアクリルゴム100重量部に対して、好ましくは0.05重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、さらに好ましくは0.2重量部以上であり、また、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。架橋剤の含有量が少なすぎると架橋が不十分となり、アクリルゴム架橋物の形状維持が困難になるおそれがある。一方、多すぎるとアクリルゴム架橋物が硬くなりすぎ、弾性が損なわれる可能性がある。

[0084] 本実施形態のアクリルゴム組成物では、架橋剤の他に架橋促進剤を含有することができる。架橋促進剤は、架橋剤との組み合わせで架橋を促進するものであれば、特に限定されない。

[0085] このような架橋促進剤としては、例えば、脂肪族1価2級アミン化合物、脂肪族1価3級アミン化合物、1, 3-ジ- α -トリルグアニジン等グアニジン化合物、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオカルバミン酸類およびそれらの亜鉛塩、ジエチルチオ尿素等のチオ尿素化合物、イミダゾール化合物、第4級オニウム塩、第3級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属

塩、およびジアザビシクロアルケン化合物等が用いられる。これらの架橋促進剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0086] 架橋促進剤の使用量は、アクリルゴム組成物中のアクリルゴム100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上、さらに好ましくは0.5重量部以上であり、また、好ましくは10重量部以下、より好ましくは7.5重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。架橋促進剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物表面への架橋促進剤のブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりするおそれがある。架橋促進剤が少なすぎると、架橋速度が遅くなりすぎたり、架橋物の引張強度が著しく低下する可能性がある。

[0087] また、本実施形態に係るアクリルゴム組成物には、上記成分以外に、アクリルゴムの分野において一般的に使用される配合剤として、架橋活性化剤、充填剤、滑材、老化防止剤、スコーチ防止剤、プロセス油、可塑剤等の配合剤をそれぞれ必要量配合することができる。

[0088] 充填剤としては、特に限定されず、カーボンブラック、黒鉛（グラファイト）等の炭素系材料を用いることができる。中でもカーボンブラックを用いるのが好ましい。カーボンブラックの具体例は、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。これらの中でも、ファーネスブラックを用いることが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、MAF、FEF等が挙げられ、特にFEF、MAF、HAF-HSが好ましい。黒鉛の具体例は、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛等の天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。なお、上述した炭素系材料は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。充填剤の添加量は、アクリルゴム組成物中のアクリルゴム100重量部に対し、40～90重量部が好ましい。

[0089] 炭素系材料以外の充填剤としては、例えば、アルミニウム粉末等の金属粉；ハードクレー、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸カルシウム、

炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機粉末；デンプンやポリスチレン粉末等の有機粉末等の粉体；ガラス繊維（ミルドファイバー）、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスキー等の短繊維；シリカ、マイカ；等が挙げられる。これらの充填剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

[0090] 滑材としては、例えば、炭化水素系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸エステルワックス、脂肪アルコール系ワックス、脂肪酸と多価アルコールとの部分エステル系ワックス、シリコンオイル、ポリオルガノシロキサン、ジステアリルエポキシヘキソヒドロキシフタレート、ナトリウムアルキルサルフェート、長鎖脂肪族化合物、非イオンエステル系活性剤、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体、四フッ化エチレン樹脂粉末などが挙げられる。これらの滑材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0091] 老化防止剤としては、フェノール系、アミン系、リン酸系、イオウ系などの老化防止剤を使用することができる。フェノール系の代表例としては、2, 2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）などがあり、アミン系の代表例としては、4, 4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミンなどが挙げられる。これらの老化防止剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0092] スコーチ防止剤としては、特に限定されないが、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、りんご酸などの有機酸系スコーチ防止剤；N-ニトロソジフェニルアミンなどのニトロソ化合物系スコーチ防止剤；N-（シクロヘキシルチオ）フタルイミドなどのチオフタルイミド系スコーチ防止剤；スルホンアミド誘導体；2-メルカプトベンズイミダゾール；トリクロルメラミン；ステアリルアミンなどが挙げられる。スコーチ防止剤は、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を併せて使用してもよい。

[0093] また、本実施形態のアクリルゴム組成物には、必要に応じて、本実施形態のアクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などの重合体を配合しても

よい。なお、アクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などの重合体の含有量は、アクリルゴム組成物中のアクリルゴム100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは50重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下である。

[0094] アクリルゴム以外のゴムとしては、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、溶液重合SBR（溶液重合スチレンブタジエンゴム）、乳化重合SBR（乳化重合スチレンブタジエンゴム）、低シスBR（ブタジエンゴム）、高シスBR、高トランスBR（ブタジエン部のトランス結合含有量70～95%）、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、乳化重合スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、ポリイソプレンーSBRブロック共重合ゴム、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、上述したアクリルゴム以外のアクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

[0095] エラストマーとしては、例えば、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどが挙げられる。

[0096] 樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドなどが挙げられる。

[0097] 本実施形態のアクリルゴム組成物を調製する方法としては、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの混合方法が適宜採用できる。配合順序は特に限定されないが、熱で反応や分解を起こしにくい成分を十分に混合した後、熱で反応しやすい成分あるいは分解しやすい成分（例えば、架橋剤、架橋促進剤など）を、反応や分解が起こらない温度にて短時間で混合すればよい。

[0098] このようにして得られた本実施形態に係るアクリルゴム組成物は、架橋することにより耐熱老化性、耐油性、耐寒性、耐劣化エンジンオイル性に優れるアクリルゴム架橋物が得られる。

[0099] <アクリルゴム架橋物>

本実施形態に係るアクリルゴム架橋物は、上述のアクリルゴム組成物を架橋して得られる。

[0100] 架橋は、アクリルゴム組成物を加熱することにより行われる。架橋条件は、架橋温度は、好ましくは130℃以上、より好ましくは140℃以上で、好ましくは220℃以下、より好ましくは200℃以下である。架橋時間は、好ましくは30秒間以上、より好ましくは1分間以上で、好ましくは2時間以下、より好ましくは1時間以下である。この第1段階の架橋を一次架橋ということもある。

[0101] 所望の形状のアクリルゴム架橋物を得るための成形方法としては、押出成形、射出成形、トランスファー成形、圧縮成形などの従来公知の成形法を採用できる。また、成形と同時に加熱し、架橋することもできる。

[0102] 押出成形には、一般的なゴムの加工手順を採用することができる。例えば、ロール混合などによって調製したゴム組成物を、押出機のフィード口に供給し、スクリーでヘッド部に送る過程でバレルからの加熱により軟化させ、ヘッド部に設けた所定形状のダイスに通すことにより、目的の断面形状を有する長尺の押出成形品（板、棒、パイプ、ホース、異形品など）を得ることができる。

[0103] なお、その押出成形品の製造方法自体は、特に限定されず、公知の製造方法に従えばよい。また、押出成形品の構造は、特に限定されず、例えば、繊維被覆、糸心入り、他のゴムまたは樹脂との積層品などが挙げられる。所望の形状に成形された押出成形品は、架橋される。押出成形品の架橋は、所定の形に成形した後スチーム缶内で一次架橋することで得られる。また必要に応じて、オープン中熱空気下での二次架橋を行ってもよい。

[0104] 射出成形、トランスファー成形及び圧縮成形では、製品1個分の又は数個

分の形状を有する金型のキャビティに本実施形態のアクリルゴム組成物を充填して賦形することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。

[0105] 成形温度は、通常10～200℃以上、好ましくは25℃以上で、通常200℃以下、好ましくは120℃以下である。架橋温度は、通常130℃以上、好ましくは150℃以上で、通常220℃以下、好ましくは190℃以下である。架橋時間は、通常2分以上、好ましくは3分以上であり、また、通常10時間以下、好ましくは5時間以下である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、および熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

[0106] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、本実施形態のゴム架橋物は、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。二次架橋は、加熱方法、架橋温度、形状などにより異なるが、好ましくは1～48時間行う。加熱方法、加熱温度は適宜選択すればよい。

[0107] 本実施形態のゴム架橋物は、引張強度、伸び、硬さなどのゴムとしての基本特性を維持しながら、優れた耐熱老化性、耐油性、耐寒性、耐劣化エンジンオイル性に優れたものである。そのため本実施形態のゴム架橋物は、このような特性を活かして、例えば、自動車等の輸送機械、一般機器、電気機器等の幅広い分野において、Oリング、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、ヘッドカバーガスケット、プラグチューブガスケット、カムジャーナルオリフィスガスケット、シリンダーヘッドプラグガスケット、エンジンヘッドカバーガスケット、スプールバルブガスケット、オイルプレッシャーセンサーガスケット、カムシャフトスラストガスケット、オイルフィルターガスケット、オイルクーラーガスケット、オイルパンガスケット、オイルフィルターカートリッジガスケット、オイルパスオリフィスガスケット、オイルフィルターベースガスケット、オイルレベルパイプガスケット、オイルポンプガスケット、チェーンケースガスケット、トランスミッションシールガスケット、クランクシャフトシールガスケット、カムシャフトシールガス

ケット、バルブステムシールガスケット、バッフルプレートガスケット、バルブタイミングコントロールバルブガスケット、ギャラリーキャップボルトガスケット、ロアーブロックオリフィスガスケット、パワーステアリングシールベルトカバーシール、ポジティブクランクケースベンチレーションバルブガスケットおよびC V J 及びR & P ブーツ材等のシール材；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；トランスミッションオイルクーラーホース、エンジンオイルクーラーホース、ターボインタークーラーホース、ターボエアダクトホース、パワーステアリングホース、ホットエアホース、ラジエーターホース、パワーステアリングホース、ディーゼルトーボチャージャーホースその他の産業機械、建設機械の高圧系を含むオイル系ホース、燃料系ホース及びドレーン系ホース等のチューブ・ホース類；シート類；等に好適に用いられる。これらの中でも、シール材、ホース材の用途に適用することができる。

実施例

[0108] 以下、本発明について、さらに実施例を用いて具体的に説明する。以下において「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。ただし、本実施形態は、これらの実施例のみに限定されるものではない。各特性の測定、評価は以下のようにして行った。

[0109] [アクリルゴムの条件]

<ゴム架橋物>

後述の製造例1～17で得られたアクリルゴムを、50℃のロールで、ヘキサメチレンジアミンカーバメート（商品名「D i a k # 1」、デュポンエラストマー社製、架橋剤）0.6部、および1, 3-ジ-*o*-トリルグアニジン（商品名「ノクセラーDT」、大内新興化学工業社製、架橋促進剤、「ノクセラー」は登録商標）2部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。得られたアクリルゴム組成物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら、170℃で20分間プレスすることによりシート状のアクリルゴム架橋物を得

た。次いで、得られたシート状のアクリルゴム架橋物を、ギヤー式オープンに入れ、 170°C で4時間熱処理を行った。

- [0110] また、後述の製造例18～21で得られたアクリルゴムを、 50°C のロールで、安息香酸アンモニウム（商品名「バルノックAB-S」、大内新興化学工業社製、架橋剤、「バルノック」は登録商標）1.1部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。得られたアクリルゴム組成物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら、 170°C で20分間プレスすることによりシート状のアクリルゴム架橋物を得た。次いで、得られたシート状のアクリルゴム架橋物を、ギヤー式オープンに入れ、 170°C で4時間熱処理を行った。

[0111] <熱水浸漬試験>

上記で得られたシート状のアクリルゴム架橋物から打ち抜いて、縦30mm、横20mm、厚さ 2.0 ± 0.2 mmの試験片を作製した。この試験片を内容積250ccのガラス製のチューブに入れ、そこに、蒸留水を200cc入れて、試験片が全て液中に浸漬されるように設置した。ガラス製のチューブをオートクレーブに入れて、加熱槽に入れ、 150°C で、96時間、加熱を行った。加熱後、試験片を取出し、 80°C の真空乾燥機で24時間乾燥を行った後、試験片の重量を測定し、得られた測定結果から、重量変化率 ΔW (%)を計算した。重量変化率 ΔW (%)は、蒸留水に浸漬される前の試験片の重量の測定値（常態物性の測定値）に対する浸漬後の試験片の重量の測定値（熱水浸漬試験後の測定値）の変化率(%)である。

[0112] <試験油浸漬試験>

耐油性試験は、JIS K6258に準じて行った。上記熱水浸漬試験の評価に用いた試験片と同様にして作製した試験片を、得られたシート状のアクリルゴム架橋物から打ち抜いて、縦30mm、横20mm、厚さ 2.0 ± 0.2 mmの試験片を作製した。この試験片を内容積250ccのガラス製のチューブに入れ、そこに、試験用液体を200cc入れて、試験片が全て液中に浸漬されるように設置した。ガラス製のチューブを加熱槽に入れ、1

50℃で、72時間、加熱を行った。試験用液体としては、JIS K6258に記載の試験用潤滑油No. 3油（商品名「IRM903」、日本サン石油社製）を用いた。加熱後、試験片を取出し、試験用液体を拭き取った後、試験片の体積を測定し、得られた測定結果から、体積変化率 ΔV （％）を計算した。体積変化率 ΔV （％）は、試験用潤滑油に浸漬される前の試験片の体積の測定値（常態物性の測定値）に対する浸漬後の試験片の体積の測定値（試験油浸漬試験後の測定値）の変化率（％）である。

[0113] <ガラス転移温度>

ガラス転移温度 T_g は、製造例で得られたアクリルゴムを、示差走査型熱量計（DSC、日立ハイテクサイエンス社製X-DSC7000）を用いて、-80℃～50℃までを10℃／分の昇温で測定し、微分曲線のピークトップから算出した。

[0114] [評価方法（効果の確認）]

<常態物性（引張強度、伸び、硬さ）>

実施例及び比較例で得られたアクリルゴム組成物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら、170℃で20分間プレスすることによりシート状のアクリルゴム架橋物を得た。得られたシート状のアクリルゴム架橋物を、ギヤー式オープンに入れ、170℃で4時間熱処理を行った。次いで、シート状のアクリルゴム架橋物をダンベル型3号形で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、JIS K6251に従い、引張強度（MPa）および伸び（％）を測定した。また、この試験片について、JIS K6253に従い、デュロメーター硬さ試験機（タイプA）を用いて硬さを測定した。

[0115] <耐熱老化試験>

上記常態物性の評価に用いた試験片と同様にして作製した試験片を、ギヤー式オープン中で、温度175℃の環境下に168時間置いた後、伸びを測定し、得られた結果と、上記方法にしたがって測定した常態物性とを対比することにより、耐熱老化性の評価を行った。伸びは、JIS K6251に

従って測定し、得られた測定結果から、上記試験油浸漬試験と同様に伸び変化率 ΔE (%)を計算した。伸び変化率 ΔE (%)の絶対値が小さい方が、耐熱老化性に優れる。

[0116] <耐寒性試験>

耐寒性試験は、JIS K 6261に準じて低温ねじり試験（ゲーマンねじり試験）を行った。試験片については、上記常態物性の評価に用いた試験片と同様にして作製した試験片を、得られたシート状のアクリルゴム架橋物から打ち抜いて、長さ 40.0 ± 2.5 mm、幅 3.0 ± 0.2 mm、厚さ 2.0 ± 0.2 mmの試験片を作製した。試験は、ゲーマンステフネステスト（東洋精機製作所製）を用いて行い、比モジュラスが10になる温度（以下、ゲーマンT10という）を求めた。ゲーマンT10の値が低い方が、耐寒性に優れる。

[0117] <耐油性試験>

耐油性試験は、JIS K 6258に準じて行った。上記常態物性の評価に用いた試験片と同様にして作製した試験片を、得られたシート状のアクリルゴム架橋物から打ち抜いて、縦30 mm、横20 mm、厚さ 2.0 ± 0.2 mmの試験片を作製した。この試験片を内容積250 ccのガラス製のチューブに入れ、そこに、試験用液体を200 cc入れて、試験片が全て液中に浸漬されるように設置した。ガラス製のチューブを加熱槽に入れ、150℃で、72時間、加熱を行った。試験用液体としては、JIS K 6258に記載の試験用潤滑油No. 3油（商品名「IRM903」、日本サン石油社製）を用いた。加熱後、試験片を取出し、試験用液体を拭き取った後試験片の体積を測定し、得られた測定結果から、体積変化率 ΔV (%)を計算した。体積変化率 ΔV (%)は、試験用潤滑油に浸漬される前の試験片の体積の測定値（常態物性の測定値）に対する浸漬後の試験片の体積の測定値（耐油性試験後の測定値）の変化率 (%)である。体積変化率 ΔV (%)の絶対値が小さい方が、耐油性に優れる。

[0118] <耐劣化エンジンオイル浸漬試験（硬さ変化）>

上記常態物性の評価に用いた試験片と同様にして作製した試験片を、内容積250ccのガラス製のチューブに入れ、そこに、試験用液体を200cc入れて、試験片が全て液中に浸漬されるように設置した。ガラス製のチューブをオートクレーブに入れて、加熱槽に入れ、160℃で、168時間、加熱を行った。試験用液体（劣化エンジンオイル）としては、エンジンオイル（商品名「Mobil 10W-40 SM/CF」、エクソンモービル社製、「Mobil」は登録商標）197.7gに対して、純度95%の硫酸0.1g、純度50%の硝酸1.2g、純度99.7%の酢酸1.0gおよび純度98%のギ酸0.04gの割合で混合して作製した。なお、試験用液体中の酸濃度は、それぞれ、硫酸500ppm、硝酸3000ppm、酢酸5000ppmおよびギ酸200ppmである。加熱後、容器から試験片を取り出し、付着した試験用液体をよく拭き取ってから、室温条件で放冷した後、硬さを測定し、得られた結果と、上記方法にしたがって測定した常態物性とを対比することにより、劣化エンジンオイル試験の評価を行った。硬さは、JIS K6253に従って測定し、得られた測定結果から、硬さ変化を求めた。硬さ変化は、エンジンオイルに浸漬させていない試験片の硬さの測定値（常態物性の測定値）に対する浸漬後の試験片の硬さの測定値の差である。硬さ変化（硬さの測定値の差）が小さい程、劣化が進行しにくく、耐劣化エンジンオイル性に優れる。

[0119] <耐劣化エンジンオイル浸漬試験（判定）>

上記浸漬試験と同様にして、180℃で、168時間、加熱を行った試験片を手で上下に引っ張る、または折り曲げる等により、ゴム架橋物の耐劣化エンジンオイル性を判定した。耐劣化エンジンオイル性の判定は、以下の基準に従った。

A：ゴム架橋物は、180°折り曲げても異常は見られなかった。

B：ゴム架橋物は、180°折り曲げると端面にクラックが確認された。

C：ゴム架橋物は、180°折り曲げると割れた。

この試験では、試験用液体（劣化エンジンオイル）への浸漬後も、ゴム弾性

を保持しており、割れやクラックが観察されない方が、耐劣化エンジンオイル性に優れる。すなわち、評価は、判定基準 A、B および C の順で、耐劣化エンジンオイル性に優れることを示す。

[0120] 〔製造例 1 : アクリルゴム A〕

温度計、攪拌装置を備えた重合反応器に、水 200 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部、アクリル酸 n-ブチル 78.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 20 部、及びマレイン酸モノ n-ブチル 1.5 部を仕込み、減圧脱気及び窒素置換を 2 度行って酸素を十分に除去した。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.005 部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.002 部を加えて常圧下、温度 30℃ で乳化重合を開始し、重合転化率 95% に達するまで反応させた。得られた乳化重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム A を得た。

[0121] 〔製造例 2 : アクリルゴム B〕

アクリル酸 n-ブチル 68.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 30 部にした以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム B を得た。

[0122] 〔製造例 3 : アクリルゴム C〕

アクリル酸 n-ブチル 58.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 40 部にした以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム C を得た。

[0123] 〔製造例 4 : アクリルゴム D〕

アクリル酸 n-ブチル 68.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 20 部にして、メタクリル酸メチル 10 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム D を得た。

[0124] 〔製造例 5 : アクリルゴム E〕

アクリル酸 n-ブチル 68.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 20 部にして、メタクリル酸 n-ブチル 10 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム E を得た。

[0125] 〔製造例 6 : アクリルゴム F〕

アクリル酸 n-ブチル 68.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 20

部にして、メタクリル酸エチル 10 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム F を得た。

[0126] 〔製造例 7 : アクリルゴム G〕

アクリル酸 n-ブチル 43.5 部にして、メタクリル酸 2-メトキシエチルの代わりにメタクリル酸 2-エトキシエチル 55 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム G を得た。

[0127] 〔製造例 8 : アクリルゴム H〕

アクリル酸 n-ブチル 28.5 部にして、メタクリル酸 2-メトキシエチルの代わりにメタクリル酸 2-エトキシエチル 70 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム H を得た。

[0128] 〔製造例 9 : アクリルゴム I〕

メタクリル酸 2-メトキシエチルの代わりにメタクリル酸メトキシジエチレングリコール 20 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム I を得た。

[0129] 〔製造例 10 : アクリルゴム J〕

メタクリル酸 2-メトキシエチルの代わりにメタクリル酸メトキシトリエチレングリコール 20 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム J を得た。

[0130] 〔製造例 11 : アクリルゴム K〕

温度計、攪拌装置を備えた耐圧重合反応器に、水 200 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部、アクリル酸 n-ブチル 68.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 20 部、及びマレイン酸モノ n-ブチル 1.5 部を仕込み、減圧脱気及び窒素置換を 2 度行って酸素を十分に除去した。次いでエチレンを反応器内に圧入し、圧力を 35 kg/cm² に調整した。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.005 部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.002 部を加えて、温度 60℃ で乳化重合を開始し、重合転化率 95% に達するまで反応させた。得られた乳化重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム K を得た。

[0131] [製造例 12 : アクリルゴム L]

アクリル酸 n-ブチル 48.5 部、メタクリル酸 2-メトキシエチル 40 部にして、アクリル酸 2-メトキシエチル 5 部、アクリル酸エチル 5 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム L を得た。

[0132] [製造例 13 : アクリルゴム M]

メタクリル酸 2-メトキシエチルの代わりにメタクリル酸メチル 20 部を加えた以外は、製造例 1 と同様にしてアクリルゴム M を得た。

[0133] [製造例 14 : アクリルゴム N]

温度計、攪拌装置を備えた重合反応器に、水 200 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部、アクリル酸 n-ブチル 65 部、メタクリル酸メチル 10 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 19 部、アクリル酸エチル 4.5 部、及びマレイン酸モノ n-ブチル 1.5 部を仕込み、減圧脱気及び窒素置換を 2 度行って酸素を十分に除去した。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.005 部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.002 部を加えて常圧下、温度 30℃で乳化重合を開始し、重合転化率 95%に達するまで反応させた。得られた乳化重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム N を得た。

[0134] [製造例 15 : アクリルゴム O]

メタクリル酸メチル 18 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 11 部にした以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム O を得た。

[0135] [製造例 16 : アクリルゴム P]

アクリル酸 n-ブチル 77 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 17 部にして、メタクリル酸メチルを用いなかった以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム P を得た。

[0136] [製造例 17 : アクリルゴム Q]

アクリル酸 n-ブチル 98.5 部にして、メタクリル酸メチル、アクリル酸 2-メトキシエチル、及びアクリル酸エチルを用いなかった以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム Q を得た。

[0137] 〔製造例 18 : アクリルゴム R〕

アクリル酸 *n*-ブチル 59 部、メタクリル酸メチル 20 部、アクリル酸エチル 20 部にして、マレイン酸モノ *n*-ブチルの代わりにアリルグリシジルエーテル 1.1 部を加え、アクリル酸 2-メトキシエチルを用いなかった以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム R を得た。

[0138] 〔製造例 19 : アクリルゴム S〕

アクリル酸 *n*-ブチル 71 部にして、メタクリル酸メチルの代わりにメタクリル酸エチル 28 部、マレイン酸モノ *n*-ブチルの代わりにアリルグリシジルエーテル 1.1 部を加え、アクリル酸 2-メトキシエチル及びアクリル酸エチルを用いなかった以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム S を得た。

[0139] 〔製造例 20 : アクリルゴム T〕

アクリル酸 *n*-ブチル 57.3 部にして、メタクリル酸メチルの代わりにメタクリル酸 *n*-ブチル 41.5 部、マレイン酸モノ *n*-ブチルの代わりにアリルグリシジルエーテル 1.1 部を加え、アクリル酸 2-メトキシエチル及びアクリル酸エチルを用いなかった以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム T を得た。

[0140] 〔製造例 21 : アクリルゴム U〕

アクリル酸 *n*-ブチル 44.5 部、メタクリル酸メチル 54.4 部にして、マレイン酸モノ *n*-ブチルの代わりにアリルグリシジルエーテル 1.1 部を加え、アクリル酸 2-メトキシエチル及びアクリル酸エチルを用いなかった以外は、製造例 14 と同様にしてアクリルゴム U を得た。

[0141] <アクリルゴム組成物の調製>

〔実施例 1〕

バンバリーミキサーを用いて、製造例 1 で得られたアクリルゴム A 100 部に、HAF カーボンブラック（商品名「シースト 3」、東海カーボン社製、充填剤、「シースト」は登録商標）60 部、ステアリン酸（商品名「ステアリン酸さくら」、日油株式会社製、滑材）1 部、エステル系ワックス（商

品名「グレッグG-8205」、大日本インキ化学工業社製、滑剤) 1部、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(商品名「ノクラックCD」、大内新興化学工業社製、老化防止剤、「ノクラック」は登録商標) 2部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカーバメート(商品名「Diak #1」デュポンエラストマー社製、架橋剤) 0.5部、および1, 3-ジ- α -トリルグアニジン(商品名「ノクセラーDT」、大内新興化学工業社製、架橋促進剤、「ノクセラー」は登録商標) 2部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。得られたアクリルゴム組成物を用いて上述した方法によりアクリルゴム架橋物の試験片を得て、常態物性(引張強度、伸び、硬さ)、耐熱老化試験、耐油性試験、耐寒性試験、および耐劣化エンジンオイル浸漬試験の各評価を行った。その結果を表1に示す。

[0142] [実施例2]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例2で得られたアクリルゴムB100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0143] [実施例3]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例3で得られたアクリルゴムC100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0144] [実施例4]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例4で得られたアクリルゴムD100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0145] [実施例5]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例5で得られたアクリルゴムE100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組

成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0146] [実施例 6]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 6 で得られたアクリルゴム F 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0147] [実施例 7]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 7 で得られたアクリルゴム G 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0148] [実施例 8]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 8 で得られたアクリルゴム H 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0149] [実施例 9]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 9 で得られたアクリルゴム I 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0150] [実施例 10]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 10 で得られたアクリルゴム J 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0151] [実施例 11]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 11 で得られたアクリルゴム K 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0152] [実施例 12]

製造例 1 で得られたアクリルゴム A の代わりに、製造例 12 で得られたアクリルゴム L 100 部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、アクリルゴ

ム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0153] [実施例13]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例13で得られたアクリルゴムM100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0154] [比較例1]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例14で得られたアクリルゴムN100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0155] [比較例2]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例15で得られたアクリルゴムO100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0156] [比較例3]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例16で得られたアクリルゴムP100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0157] [比較例4]

製造例1で得られたアクリルゴムAの代わりに、製造例17で得られたアクリルゴムQ100部を使用した以外は実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0158] [比較例5]

バンバリーミキサーを用いて、製造例18で得られたアクリルゴムR100部に、HAFカーボンブラック（商品名「シースト3」、東海カーボン社製、充填剤）60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（商品名「ノクラックCD」、大内新興化学工業社製、老化防止剤）2部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、安息香酸アンモニウム（商品名

「バルノック A B - S」、大内新興化学工業社製、架橋剤、「バルノック」は登録商標) 1. 1 部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。得られたアクリルゴム組成物を用いて上述した方法によりアクリルゴム架橋物の試験片を得て、常態物性(引張強度、伸び、硬さ)、熱老化試験、耐油性試験、耐寒性試験、および耐劣化エンジンオイル浸漬試験の各評価を行った。その結果を表 3 に示す。

[0159] [比較例 6]

製造例 18 で得られたアクリルゴム R の代わりに、製造例 19 で得られたアクリルゴム S 100 部を使用した以外は比較例 5 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0160] [比較例 7]

製造例 18 で得られたアクリルゴム R の代わりに、製造例 20 で得られたアクリルゴム T 100 部を使用した以外は比較例 5 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0161] [比較例 8]

製造例 18 で得られたアクリルゴム R の代わりに、製造例 21 で得られたアクリルゴム U 100 部を使用した以外は比較例 5 と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0162]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
アクリルゴム(ゴム組成)						
メタクリル酸2-メトキシエチル	20	30	40	20	20	20
メタクリル酸2-エトキシエチル						
メタクリル酸メトキシジエチレングリコール						
メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール						
メタクリル酸n-ブチル					10	
メタクリル酸メチル				10		
メタクリル酸エチル						10
アクリル酸n-ブチル	78.5	68.5	58.5	68.5	68.5	68.5
アクリル酸2-メトキシエチル						
アクリル酸エチル						
エチレン						
マレイン酸モノn-ブチル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アリルグリシジルエーテル						
水150°C × 96 h+dry, 重量変化率 ΔW (%)	-3.4	-2.3	-1.9	-2.5	-1.8	-2.6
IRM903, 150°C × 168 h, 体積変化率 ΔV (%)	88	66	49	68	96	88
ガラス転移温度 T _g (°C)	-36	-30	-25	-23	-31	-26
アクリルゴム組成物						
アクリルゴム	100	100	100	100	100	100
HAFカーボンブラック(充填剤)	60	60	60	60	60	60
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
エステル系ワックス(滑材)	1	1	1	1	1	1
4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニールアミン (老化防止剤)	2	2	2	2	2	2
ヘキサメチレンジアミンカーバメート(架橋剤)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,3-ジ-orthoトリルグアニジン(架橋促進剤)	2	2	2	2	2	2
安息香酸アンモニウム						
常態物性						
引張強度 (MPa)	9.8	10.1	10.0	11.4	9.8	10.6
伸び (%)	170	190	220	220	200	210
硬さ (DuroA)	72	74	75	77	76	77
耐熱老化試験(175°C × 168 h)						
伸び変化率 ΔE (%)	24	26	30	27	20	25
耐油性試験(IRMG903, 150°C × 72 hr)						
体積変化率 ΔV (%)	53	39	30	40	55	49
耐寒性試験(ゲーマンねじり試験)						
ゲーマンT10 (°C)	-37	-32	-28	-27	-33	-28
耐劣化エンジンオイル浸漬試験(160°C × 168 h)						
硬さ変化	10	5	4	7	8	7
耐劣化エンジンオイル浸漬試験(180°C × 168 h)						
判定	A	A	A	A	A	A

[0163] [表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
アクリルゴム(ゴム組成)							
	G	H	I	J	K	L	M
メタクリル酸2-メトキシエチル					20	40	
メタクリル酸2-エトキシエチル	55	70					
メタクリル酸メトキシジエチレングリコール			20				
メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール				20			
メタクリル酸n-ブチル							
メタクリル酸メチル							20
メタクリル酸エチル							
アクリル酸n-ブチル	43.5	28.5	78.5	78.5	68.5	48.5	78.5
アクリル酸2-メトキシエチル						5	
アクリル酸エチル						5	
エチレン					10		
マレイン酸モノn-ブチル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アリルグリシジルエーテル							
水150°C×96 h+dry, 重量変化率ΔW (%)	-1.9	-1.5	-3.8	-4.1	-2.1	-4.3	-4.1
IRM903, 150°C×168 h, 体積変化率ΔV (%)	76	65	88	90	98	48	90
ガラス転移温度 T _g (°C)	-26	-20	-38	-39	-38	-24	-24
アクリルゴム組成物							
アクリルゴム	100	100	100	100	100	100	100
HAFカーボンブラック(充填剤)	60	60	60	60	60	60	60
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
エステル系ワックス(滑材)	1	1	1	1	1	1	1
4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニールアミン (老化防止剤)	2	2	2	2	2	2	2
ヘキサメチレンジアミンカーバメート(架橋剤)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,3-ジ-ο-トリルゲアニジン(架橋促進剤)	2	2	2	2	2	2	2
安息香酸アンモニウム							
常態物性							
引張強度 (MPa)	9.3	9.0	9.5	9.6	10.5	10.2	10.6
伸び (%)	180	170	180	160	230	210	230
硬さ (DuroA)	75	78	72	72	72	73	76
耐熱老化試験(175°C×168 h)							
伸び変化率ΔE (%)	35	30	5	8	-5	15	20
耐油性試験(IRM903, 150°C×72 hr)							
体積変化率ΔV (%)	46	40	52	53	55	30	52
耐寒性試験(ゲーマンねじり試験)							
ゲーマンT10 (°C)	-28	-23	-36	-36	-35	-24	-32
耐劣化エンジンオイル浸漬試験(160°C×168 h)							
硬さ変化	3	2	13	15	12	8	12
耐劣化エンジンオイル浸漬試験(180°C×168 h)							
判定	A	A	A	A	A	A	A

[0164]

[表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
アクリルゴム(ゴム組成)	N	O	P	Q	R	S	T	U
メタクリル酸2-メトキシエチル								
メタクリル酸2-エトキシエチル								
メタクリル酸メトキシジエチレングリコール								
メタクリル酸メキシトリエチレングリコール								
メタクリル酸n-ブチル							41.5	
メタクリル酸メチル	10	18			20			54.4
メタクリル酸エチル						28		
アクリル酸n-ブチル	65	65	77	98.5	59	71	57.3	44.5
アクリル酸2-メトキシエチル	19	11	17					
アクリル酸エチル	4.5	4.5	4.5		20			
エチレン								
マレイン酸モノn-ブチル	1.5	1.5	1.5	1.5				
アリルグリシジルエーテル					1.1	1.1	1.1	1.1
水150°C×96 h+dry, 重量変化率ΔW (%)	-7.2	-5.9	-7.7	-7.5	-5.8	-3.1	-2.7	-2.0
IRM903, 150°C×168 h, 体積変化率ΔV (%)	51	58	85	133	49	111	213	41
ガラス転移温度 T _g (°C)	-30	-25	-43	-46	-26	-28	-30	39
アクリルゴム組成物								
アクリルゴム	100	100	100	100	100	100	100	100
HAFカーボンブラック(充填剤)	60	60	60	60	60	60	60	60
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
エステル系ワックス(滑材)	1	1	1	1				
4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニールアミン (老化防止剤)	2	2	2	2	2	2	2	2
ヘキサメチレンジアミンカーバメート(架橋剤)	0.5	0.5	0.5	0.5				
1,3-ジ-ο-トリルグアニジン(架橋促進剤)	2	2	2	2				
安息香酸アンモニウム					1.1	1.1	1.1	1.1
常態物性								
引張強度 (MPa)	11.6	12.2	9.0	8.5	10.5	9.8	9.1	12.5
伸び (%)	190	170	150	160	220	200	170	130
硬さ (DuroA)	71	72	73	72	74	73	74	79
耐熱老化試験(175°C×168 h)								
伸び変化率ΔE (%)	21	23	7	21	-45	-48	-40	-35
耐油性試験(IRM903, 150°C×72 hr)								
体積変化率ΔV (%)	33	36	45	70	34	64	94	26
耐寒性試験(ゲーマンねじり試験)								
ゲーマンT10 (°C)	-34	-29	-43	-45	-25	-27	-28	15
耐劣化エンジンオイル浸漬試験(160°C×168 h)								
硬さ変化	26	23	34	33	24	13	7	6
耐劣化エンジンオイル浸漬試験(180°C×168 h)								
判定	C	C	C	C	C	B	B	C

[0165] 表1～表3に示すように、実施例1～13では、いずれも、耐熱老化試験における伸び変化率 ΔE (%)の絶対値が40%以内であり、耐寒性試験におけるゲーマンT10が10 (°C)以下であり、耐油性試験における体積変化率 ΔV (%)の絶対値が60%以下であり、耐劣化エンジンオイル浸漬試験における硬さ変化が22以下であり、耐劣化エンジンオイル浸漬試験における判定がAであった。

[0166] これに対して、比較例1～5では、耐劣化エンジンオイル浸漬試験における硬さ変化が22を超え、耐劣化エンジンオイル浸漬試験における判定がCであった。また、比較例5～7では、耐熱老化試験における伸び変化率 ΔE の絶対値が35%を超えた。また、比較例4、6、7では、耐油性試験における体積変化率 ΔV の絶対値が60%を超えた。また、比較例6、7では、耐劣化エンジンオイル浸漬試験における判定がBであった。さらに、比較例8では、耐寒性試験におけるゲーマンT10が10°Cを超え、耐劣化エンジンオイル浸漬試験における判定がCであった。

[0167] これらの結果から、アクリル酸エステル単量体単位と、メタクリル酸エステル単量体単位と、架橋性単量体単位とを有し、ガラス転移温度 T_g が -20°C 以下であり、アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ のIRM903油に72時間浸漬した後の体積変化率 ΔV が0～100%であり、かつ、アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ の加熱水に96時間浸漬し、乾燥した後の重量変化率 ΔW が $-5.0 \sim 0\%$ である、本実施形態のアクリルゴムは、常態物性（引張強度、伸び、硬さなど）のゴムとしての基本特性を維持しながら、耐熱老化性、耐油性、耐寒性、耐劣化エンジンオイル性に優れるアクリルゴム架橋物が得られることが判った（実施例1～13）。

[0168] 以下、本発明の好ましい態様を付記する。

[0169] 第1の態様は、アクリル酸エステル単量体単位と、メタクリル酸エステル単量体単位と、架橋性単量体単位とを有するアクリルゴムであって、ガラス転移温度が -20°C 以下であり、前記アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ のIRM903油に72時間浸漬した後の体積変化率が0～100%で

あり、前記アクリルゴムのゴム架橋物を $150 \pm 2^\circ\text{C}$ の加熱水に 96 時間浸漬し、乾燥した後の重量変化率が $-5.0 \sim 0\%$ である、アクリルゴムである。

[0170] 第2の態様は、前記アクリル酸エステル単量体単位を構成するアクリル酸エステルが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-メトキシエチルから選択される少なくとも1種である、アクリルゴムである。

[0171] 第3の態様は、前記メタクリル酸エステル単量体単位を構成するメタクリル酸エステルが、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸ポリアルキレングリコールエステル、メタクリル酸アルコキシポリアルキレングリコールエステルから選択される少なくとも1種である、アクリルゴムである。

[0172] 第4の態様は、前記メタクリル酸エステル単量体単位を構成するメタクリル酸エステルが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 2-メトキシエチル、メタクリル酸 2-エトキシエチル、メタクリル酸 1-メチル-2-メトキシエチル、メタクリル酸ジエチレングリコール、メタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸トリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコールから選択される少なくとも1種である、アクリルゴムである。

[0173] 第5の態様は、前記架橋性単量体単位を構成する架橋性単量体が、カルボキシル基を有する単量体である、アクリルゴムである。

[0174] 第6の態様は、上記アクリルゴムを含有する、アクリルゴム組成物である。

[0175] 第7の態様は、上記アクリルゴム組成物が架橋されてなる、アクリルゴム架橋物である。

[0176] 第8の態様は、上記アクリルゴム架橋物を有する、シール材である。

- [0177] 第9の態様は、上記アクリルゴム架橋物を有する、ホース材である。
- [0178] 以上、本実施形態の実施形態について実施例を挙げて説明したが、本実施形態は特定の実施形態、実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。
- [0179] 本国際出願は、2018年3月26日に出願された日本国特許出願2018-057874号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。