

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4795504号  
(P4795504)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int. Cl.		F 1
<b>CO8F 220/42</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 220/42
<b>CO8F 236/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 236/06
CO8F 212/08	(2006.01)	CO8F 212/08
CO8F 220/12	(2006.01)	CO8F 220/12
CO8F 236/04	(2006.01)	CO8F 236/04

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-293269	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成11年10月15日(1999.10.15)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2001-114833(P2001-114833A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成13年4月24日(2001.4.24)	(74) 代理人	100146282
審査請求日	平成17年8月10日(2005.8.10)		弁理士 野田 直人
審判番号	不服2008-14616(P2008-14616/J1)	(72) 発明者	伊藤 秀
審判請求日	平成20年6月11日(2008.6.11)		神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号
			日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
		(72) 発明者	小辻 寛幸
			神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号
			日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム、ゴム組成物および架橋物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 3 - ブタジエン単位 (a) 0 ~ 20 重量%、飽和化 1, 3 - ブタジエン単位 (b) 0 ~ 50 重量%、           - エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 40 ~ 50 重量%およびこれら以外の単量体単位 (d) 10 ~ 35 重量%かつ8モル%以上からなり、該単量体単位 (d) を構成する単量体が、1, 3 - ブタジエン以外の共役ジエン系単量体、           - エチレン性不飽和カルボン酸エステル類、または芳香族ビニル系単量体であって、かつ、該 1, 3 - ブタジエン単位 (a) と該飽和化 1, 3 - ブタジエン単位 (b) との合計含有割合が 20 ~ 50 重量%であるニトリル基含有高飽和共重合ゴム。

【請求項2】

請求項1記載のゴムおよび架橋剤を含有する架橋性ゴム組成物。

【請求項3】

請求項2記載の架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、耐油性に優れたゴム架橋物の材料となるニトリル基含有高飽和共重合ゴム、該ゴムを含有する架橋性ゴム組成物および該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の高耐久性化、メンテナンスフリー化が要求されているが、それに伴い、自動車部品についても高耐久性化が要求されるようになってきている。特に、ゴム部品については、ガソリン、潤滑油などの油と接触する部分の体積変化が小さいことが求められていた。

【0003】

油による体積変化が小さいゴムとしては、アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴムのようなニトリル基含有炭化水素ゴムを水素添加することによって、構造中の炭素 - 炭素二重結合量を減らしたニトリル基含有高飽和共重合ゴムが提案されている（特開昭54 - 132647号公報など）。ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、耐酸敗ガソリン性、耐オゾン性が極めて優れていることから、自動車用シール、ホースを中心に広く使用されている。しかし、二元共重合体を水素添加して得たニトリル基含有高飽和共重合ゴムでは、潤滑油やガソリンなどと接触させると硬化する場合があります、ゴム弾性を長期間維持できないという問題があった。また、第三モノマーを共重合させて水素添加した場合でも、油に接触させても硬化しない単量体単位の組成比は知られていなかった。

10

【0004】

潤滑油、ガソリンなどには、原油からの精製段階で高沸点物である縮合芳香族化合物、例えば、         - ナフトール、アントラセン、フェナントレンなどが微量残存していることがあり、これらの縮合芳香族化合物がゴムの高分子鎖の運動性を阻害するため、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの油中硬化現象が生じると考えられている。しかし、微量の縮合芳香族化合物を除去し、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの硬化を抑制するという原油精製品の改良は困難である。そのため、原油精製品中でも硬化しにくくするというニトリル基含有高飽和共重合ゴムの改良が望まれていた。

20

【0005】

また、        、         - エチレン性不飽和ニトリル系単量体、共役ジエン系単量体および不飽和カルボン酸系単量体を共重合し、水素添加して、耐寒性を改良した高飽和共重合ゴムが提案されている（特開昭63 - 95242号公報など）。しかし、このゴムの架橋物は、ゴムのニトリル系単量体単位含有量が低いため、油、特にガソリンに接触させると、大きく体積変化するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐酸敗ガソリン性を維持したまま、縮合芳香族化合物が含まれた油中であっても硬化せず、また体積変化の小さいゴム架橋物の材料となるニトリル基含有高飽和共重合ゴム、該ゴムを含有する架橋性ゴム組成物および該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物を提供することにある。

30

【0007】

本発明者らは、上記目的達成のために、鋭意努力した結果、特定の単量体単位組成を有するニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋させることにより、耐油中膨潤性、耐酸敗ガソリン性および耐油中硬化性に優れた架橋物が得られることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】

かくして本発明によれば、1, 3 - ブタジエン単位 ( a ) 0 ~ 20 重量%、飽和化 1, 3 - ブタジエン単位 ( b ) 0 ~ 50 重量%、        、         - エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 ( c ) 40 ~ 50 重量%およびこれら以外の単量体単位 ( d ) 10 ~ 35 重量%かつ8モル%以上からなり、該単量体単位 ( d ) を構成する単量体が、        、         - エチレン性不飽和カルボン酸エステル類、または芳香族ビニル系単量体であって、かつ、該 1, 3 - ブタジエン単位 ( a ) と該飽和化 1, 3 - ブタジエン単位 ( b ) との合計含有割合が 20 ~ 50 重量%であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムが提供される。

40

【0009】

また、本発明によれば、該ゴムおよび架橋剤を含有する架橋性ゴム組成物が提供される。

50

## 【0010】

さらに、本発明によれば、該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物が提供される。

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

(ニトリル基含有高飽和共重合ゴム)

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、1,3-ブタジエン単位(a)(以下、「単量体単位(a)」という)0~20重量%、飽和化1,3-ブタジエン(b)(以下、「単量体単位(b)」という)0~50重量%、、  
-エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(c)40~50重量%およびこれら以外の単量体単位(d)10~35重量%かつ8モル%以上を含有し、該単量体単位(d)を構成する単量体が、1,3-ブタジエン以外の共役ジエン系単量体、  
、  
-エチレン性不飽和カルボン酸エステル類、または芳香族ビニル系単量体であって、単量体単位(a)と単量体単位(b)との合計含有割合が20~50重量%のものである。

10

## 【0012】

[1,3-ブタジエン単位(a)]

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの構造中の1,3-ブタジエン単位(a)の含有割合の上限は、20重量%、好ましくは15重量%、より好ましくは10重量%である。1,3-ブタジエン単位(a)の含有割合が多すぎると、本発明の架橋物が耐酸敗ガソリン性、耐オゾン性に劣り、油による体積変化率が大きい。

## 【0013】

[飽和化1,3-ブタジエン単位(b)]

本発明において、飽和化1,3-ブタジエン単位(b)は、1,3-ブタジエン単位(a)が有している炭素-炭素二重結合が水素添加により飽和された構造を有するものである。飽和化1,3-ブタジエン単位(b)を含有させた重合体は、1,3-ブタジエン単位(a)を含有する重合体を水素添加し、1,3-ブタジエン単位(a)の一部または全部を飽和化1,3-ブタジエン単位(b)にすることにより得ることができる。また、1-ブテンを共重合することにより重合体中に飽和化1,3-ブタジエン単位(b)を含有させてもよい。さらに、エチレンを共重合させることにより、重合体中にエチレン単位が2つ連続した部分ができただけの場合、2つのエチレン単位で1つの飽和化1,3-ブタジエン単位(b)を構成する。

20

30

## 【0014】

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの構造中の飽和化1,3-ブタジエン単位(b)の含有割合の下限は、0重量%、好ましくは10重量%、より好ましくは15重量%であり、上限は、50重量%、好ましくは45重量%、より好ましくは40重量%である。飽和化1,3-ブタジエン単位(b)の含有割合は、多い方が耐酸敗ガソリン性に優れるが、多すぎると架橋物の油による体積変化が大きい。

## 【0015】

[1,3-ブタジエン単位(a)と飽和化1,3-ブタジエン単位(b)]

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の1,3-ブタジエン単位(a)と飽和化1,3-ブタジエン単位(b)の合計含有割合の下限は、20重量%、好ましくは23重量%、より好ましくは25重量%であり、上限は、50重量%、好ましくは47重量%、より好ましくは45重量%である。1,3-ブタジエン単位(a)と飽和化1,3-ブタジエン単位(b)との合計含有割合が少なすぎると、架橋物がゴム弾性などに劣り、脆くなり、多すぎると架橋物の油による体積変化が大きい。

40

## 【0016】

[、  
-エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(c)]

、  
-エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(c)を構成するための、  
-エチレン性不飽和ニトリル系単量体としては、アクリロニトリル；  
-クロロアクリロニトリル、  
-プロモアクリロニトリルなどの  
-ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどの  
-アルキルアクリロニトリルなどが挙げられ、アクリロ

50

ニトリルが好ましい。 、 - エチレン性不飽和ニトリル系単量体は複数種を併用してもよい。

【 0 0 1 7 】

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの構造中の 、 - エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 ( c ) の含有割合の下限は、 4 0 重量 %、好ましくは 4 1 重量 % であり、上限は、 5 0 重量 %、好ましくは 4 8 重量 %、より好ましくは 4 6 重量 % である。 、 - エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 ( c ) の含有割合が少なすぎると、架橋物の油による体積変化率が大きく、多すぎると架橋物のゴム弾性が劣る。

【 0 0 1 8 】

[ 1 , 3 - ブタジエン単位 ( a )、飽和化 1 , 3 - ブタジエン単位 ( b ) および 、 - 10  
エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 ( c ) 以外の単量体単位 ( d ) ]

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 ( d ) は、 1 , 3 - ブタジエン単位 ( a )、飽和化 1 , 3 - ブタジエン単位 ( b ) および 、 - エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 ( c ) のいずれでもない単量体単位である。単量体単位 ( d ) を構成する単量体は、 1 , 3 - ブタジエン、 1 - ブテンおよび不飽和ニトリル系単量体と共重合可能な単量体を重合することにより、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中に導入された単位である。

【 0 0 1 9 】

共重合可能な単量体としては、 1 - ブテン以外の - オレフィン、 1 , 3 - ブタジエン  
以外の共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、 、 - エチレン性不飽和カルボン 20  
酸エステル類、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体、不飽和モノカルボン酸、不飽和多価カルボン酸、その無水物などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

1 - ブテン以外の - オレフィンは、炭素数が 3 以上であり、好ましくは 1 2 以下のものである。プロピレン、 4 - メチル - 1 - ペンテン、 1 - ヘキセン、 1 - オクテンなどが挙げられる。 1 - ブテンを除くのは、 1 - ブテンを共重合すると、飽和化 1 , 3 - ブタジエン単位 ( b ) を構成し、単量体単位 ( d ) とはならないためである。

【 0 0 2 1 】

1 , 3 - ブタジエン以外の共役ジエン系単量体としては、炭素数が 5 以上であり、好ましくは炭素数が 1 2 以下のものである。イソプレン、 2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、 1 , 3 - ペンタジエンなどが挙げられる。 30

【 0 0 2 2 】

非共役ジエン系単量体としては、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、 1 , 4 - ヘキサジエンなどが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

、 - エチレン性不飽和カルボン酸エステル類としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 n - ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの炭素数 2 ~ 1 8 のアルコキシアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート； - シアノエチルアクリレート、 - シアノエチルアクリレート、シアノブチルメタクリレートなどの炭素数 2 ~ 1 8 のシアノアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート； 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなどの炭素数 2 ~ 1 8 のヒドロキシアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル基を有するアミノアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレートなどの炭素数 2 ~ 1 8 のフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレートなどのフッ素置換ベンジルアクリレートまたはフ 40 50

ッ素置換ベンジルメタクリレート；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸 n - ブチル、イタコン酸ジエチルなどの炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル；などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

フッ素含有ビニル系単量体としては、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどの炭素数 2 ~ 1 0 のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルビニルエーテル； o - トリフルオロメチルスチレン、 p - トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロ基を有するビニル芳香族置換体が挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

不飽和多価カルボン酸としては、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられ、不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水イタコン酸、無水フマル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

なお、エチレンも共重合可能な単量体であるが、前述のように、エチレンは偶数分子が連続して重合する場合、飽和化 1 , 3 - ブタジエン単位 ( b ) を構成する。連続せずに重合した場合、または奇数分子が連続して重合すると、単量体単位 ( d ) を構成する。

【 0 0 2 9 】

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 ( d ) の含有割合の下限は、 1 0 重量 % 、好ましくは 1 1 重量 % 、より好ましくは 1 2 重量 % であり、上限は 3 5 重量 % 、好ましくは 3 3 重量 % 、より好ましくは 3 0 重量 % である。さらに、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 ( d ) の含有割合の下限は、 8 モル % 、好ましくは 9 モル % 、上限は、好ましくは 3 0 モル % である。単量体単位 ( d ) の含有割合が少なすぎると架橋物の油中硬化現象を抑制できず、多すぎると架橋物の機械的強度が著しく低下してしまう場合がある。

30

【 0 0 3 0 】

後述のように、単量体単位 ( a ) 、単量体単位 ( c ) および単量体単位 ( d ) を含有する共重合体を水素化などの方法により飽和化する場合に、 1 , 3 - ブタジエン単位 ( a ) が水素化して少なくとも一部を飽和化 1 , 3 - ブタジエン単位 ( b ) になるのと同様に、単量体単位 ( d ) の中には、不飽和結合の一部が水素添加されて構造が変わることもあるが、この飽和化された単量体単位も単量体単位 ( d ) に含める。本発明では、単量体単位 ( d ) は、 1 , 3 - ブタジエン以外の共役ジエン系単量体、 , - エチレン性不飽和カルボン酸エステル類、または芳香族ビニル系単量体である。

40

【 0 0 3 1 】

[ 単量体単位 ( c ) および単量体単位 ( d ) ]

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 ( c ) と共重合可能な単量体単位 ( d ) との合計含有割合の下限は、 5 0 重量 % 、好ましくは 5 3 重量 % 以上、より好ましくは 5 5 重量 % であり、上限は、 8 0 重量 % 、好ましくは 7 7 重量 % 、より好ましくは 7 5 重量 % である。単量体単位 ( c ) と単量体単位 ( d ) との合計含有割合が少なすぎるとニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物の油による体積変化が大きく、多すぎるとニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物がゴム弾性などに劣り、脆くなる。

【 0 0 3 2 】

50

なお、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 ( a )、単量体単位 ( b )、単量体単位 ( c ) および単量体単位 ( d ) の各含有割合は、セミマイクロケルダール法による窒素含有量測定、赤外吸収スペクトル分析やヨウ素価測定による不飽和結合量の測定、赤外吸収スペクトル分析、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、熱分解ガスクロマトグラフィなどによる部分構造の同定、量比の測定などの複数の測定法を組み合わせることにより、各単量体単位の含有割合を求めることができる。一般的には、 $^1\text{H}$ -NMRによる部分構造の同定、量比の測定が最も信頼性の高いが、 $^1\text{H}$ -NMRのチャートのみでは複数のピークが重なるなどの原因で解析できない場合があり、他の方法と併用して解析することが望ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

##### [ ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの製造方法 ]

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの製造方法は、特に限定されないが、一般には、1,3-ブタジエン、 $\alpha$ -エチレン性不飽和ニトリル系単量体およびこれらと共重合可能な単量体を共重合して得た共重合体を、必要に応じて水素添加などにより主鎖構造中の不飽和結合を飽和化する方法が簡便であり、好ましい。例えば、特開平8-100025号公報などで公知の方法、すなわち、乳化重合にて共重合ゴムを得、必要に応じて水素添加する方法などに準じればよい。

#### 【 0 0 3 4 】

##### ( 架橋性ゴム組成物 )

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記ニトリル基含有高飽和共重合ゴムおよび架橋剤を必須成分とし、必要に応じて、その他の配合剤を含有してなるものである。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明で使用される架橋剤は、本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムを架橋できる限り、特に限定されないが、硫黄架橋剤または有機過酸化物架橋剤が好ましい。

#### 【 0 0 3 6 】

硫黄架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄などの硫黄；4,4'-ジチオモルホリンやテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、高分子多硫化物など有機硫黄化合物；などが挙げられる。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部に対する硫黄架橋剤の使用量の下限は、0.1重量部、好ましくは0.2重量部、より好ましくは0.3重量部、上限は10重量部、好ましくは7重量部、より好ましくは5重量部である。硫黄架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋密度が低下し、圧縮永久ひずみが大きくなり、多すぎると、耐屈曲疲労性が不十分となったり、動的発熱性が高くなる場合がある。

#### 【 0 0 3 7 】

有機過酸化物架橋剤としては、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類などが挙げられる。ジアルキルパーオキシドとしては、ジシメチルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。ジアシルパーオキシドとして、ベンゾイルパーオキシド、イソブチルパーオキシドなどが挙げられる。パーオキシエステルとして、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部当たりの有機過酸化物架橋剤の使用量の下限は、0.5重量部であり、上限は、8重量部、好ましくは7重量部、より好ましくは5重量部である。有機過酸化物架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋密度が低下し、圧縮永久ひずみが大きくなる。有機過酸化物架橋剤の使用量が多すぎると、架橋物のゴム弾性が不十分となる場合がある。

#### 【 0 0 3 8 】

架橋剤は単独で使用しても、複数を併用しても良い。またクレー、炭酸カルシウム、シリカなどに分散させ、加工性を改良したものを使用してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0039】

架橋助剤は、特に限定されない。硫黄架橋剤と組み合わせて用いられる架橋助剤としては、亜鉛華、チウラム系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、スルフェンアミド系架橋促進剤、チアゾール系架橋促進剤、ジチオカルバメート系架橋促進剤などが挙げられる。チウラム系架橋促進剤としては、テトラメチルチウラムダイサルファイド、テトラエチルチウラムダイサルファイド、N, N' - ジメチル - N, N' - ジフェニルチウラムダイサルファイドなどが挙げられる。グアニジン系架橋促進剤としては、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニドなどが挙げられる。スルフェンアミド系架橋促進剤としては、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、N, N' - ジイソプロピル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、N - 第三 - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミドなどが挙げられる。チアゾール系架橋促進剤としては、2 - メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどが挙げられる。ジチオカルバメート系架橋促進剤としては、ジメチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

10

## 【0040】

また、有機過酸化物架橋剤と組み合わせて用いられる架橋助剤としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N - N' - m - フェニレンジマレイミド、トリアリスイソシアヌレート、多官能メタクリレートモノマー、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩などが挙げられる。これらは目的に応じて複数使用しても良い。

20

## 【0041】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で、補強材、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、架橋遅延剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤をさらに配合することができる。

30

## 【0042】

また、本発明のゴム組成物の特性を損なわない限り、他のゴム、エラストマーあるいは樹脂成分、例えば、アクリルゴム、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、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、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、クロロプレンゴムなどを配合することもできる。

## 【0043】

他のゴム、エラストマーあるいは樹脂成分を配合する場合は、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で、本発明のゴム組成物には、これらのゴム、エラストマーあるいは樹脂成分を架橋させるための架橋剤、架橋助剤などの配合量を追加してもよい。

## 【0044】

本発明のゴム組成物は、ゴム、架橋剤および必要に応じて配合する配合剤をロール混合、バンパリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。各成分の混合の順序については、特に限定されない。ゴムに充填剤などの熱で分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で分解しやすいものである架橋剤、架橋促進剤などの架橋反応を起こす配合剤は、架橋開始温度以下でなるべく短時間に混合することが好ましい。

40

## 【0045】

(架橋物)

本発明の架橋物は、上記架橋性ゴム組成物を架橋したものである。

## 【0046】

本発明の架橋物の製造方法は、特に限定されない。架橋物の形状などの必要に応じて、成形と架橋を同時に行うか、成形後に架橋すればよい。例えば、成形と架橋を同時に行う方法としては、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などが例示される。成形後に架橋する方法としては、例えば、押出成形で成形し、加硫釜などで架橋する方法がある。

50

## 【0047】

また、本発明のゴム組成物は、加熱することにより架橋しうるものであるが、その際の温度の下限は、好ましくは130、より好ましくは140であり、上限が好ましくは210である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなる場合がある。温度が高すぎる場合は、架橋が短時間で進行し目的とする形状にならない成形不良になる場合がある。

## 【0048】

一度架橋（一次架橋）した後で、架橋物を加熱して二次架橋させてもよい。この場合の全架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、20時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。

10

## 【0049】

加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、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。

## 【0050】

## 〔用途〕

本発明のゴム組成物の架橋物は、例えば自動車などの輸送機械、一般機器・装置、電子・電気、建築などの幅広い分野において、シール材、緩衝・保護材、電線被覆材、工業用ベルト類、ホース類、シール類、ダイヤフラム類、ブーツ類、ロール類などとして有用である。

## 【0051】

20

## 【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各特性は次のようにして測定した。以下、特に明記しない限り、部および%は、重量基準である。

## 【0052】

## （引張強さ、破断時伸び）

ゴム架橋物の破断強度、破断時伸びは、厚さ2mmのシート状架橋物から打ち抜いたダンベル状3号形の試験片を用いて、JIS K6251に準じて、引張速度500mm/分で測定した。引張強さが小さく、破断時伸びが小さいほど、製品の取り付けにて不具合が生じやすい。

## 【0053】

30

## （硬さ）

架橋ゴム組成物の硬さは、厚さ2mmのシート状架橋物から打ち抜いた25mm×15mm角の試験片を用いて、JIS K6253に準じて、IRHDマイクロ硬さ計を用いて測定した。

## 【0054】

## （体積変化率）

架橋ゴム組成物の体積変化率は、厚さ2mmのシート状架橋物から打ち抜いた25mm×15mm角の試験片を用い、試験油Fuel D（イソオクタンとトルエンとを容積比3：2で混合したもの）に40、140時間浸せきした後、JIS K6258に準じて測定した。

40

## 【0055】

## （硬化現象確認）

硬化現象の確認は、以下の手順によって行った。

試験油Fuel Dに、縮合芳香族化合物であるアントラセンとフェナントレンとの重量比1：1の混合物を加えた縮合芳香族化合物濃度2%の添加油を調製する。この添加油と縮合芳香族の添加されていないFuel D（以下、無添加油という）のそれぞれに、厚さ2mmのシート状架橋物より打ち抜いた25mm×15mm角の試験片を40の雰囲気下で10日浸せきする。その後、48時間真空乾燥を行い、試験片の硬さを測定した。添加油に浸せき後の試験片硬さと無添加油に浸せき後の硬さの差を硬化の程度の指標として示した。一般には、この硬さの差が5ポイント以上の場合に、硬化現象が発生したもの

50



と判断される。

【0056】

(耐酸敗ガソリン性試験)

Fuel C (イソオクタンとトルエンとを容積比 1 : 1 で混合したもの) に濃度が 3 % になるよう過酸化ラウロイルを添加した試験油に、厚さ 2 mm のシート状架橋物より打ち抜いた 25 mm × 15 mm 角の試験片を 40 で 240 時間浸せきする。その後、試験片を取り出し、23 にて 24 時間真空乾燥し、試験片を 180 ° 折り曲げ、外側表面に亀裂の発生の有無を目視にて確認した。一般には、亀裂発生が見られた場合は、酸敗ガソリンに対する耐久性が無いと判断する。

【0057】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 7

表 1 に示す単量体単位を含有するニトリル基含有高飽和共重合ゴム 100 部に、カーボンブラック N762 (旭カーボン社製、旭 # 50、粒径約 80 nm、比表面積約 23 m<sup>2</sup>/g) 30 部およびステアリン酸 1 部をジャケット温度を 50 に調整した密閉式混合機を用いて混練し、表面温度を 50 に調節されたオープンロールでテトラエチルチウラムダイサルファイド (大内新興社製、ノクセラ TET) 1.5 部および N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (大内新興社製、ノクセラ CZ) 1.5 部を同時に、次いで、硫黄 (細井化学工業社製、325 メッシュ) 0.5 部、酸化亜鉛 (正同化学工業社製、酸化亜鉛 2 種、純度 99.5 % 以上) 5 部の順序で添加した。得られた組成物を、160、20 分、9 MPa でプレス成型し、試験片を得て、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0058】

実施例 8

表 1 に示す単量体単位を含有するニトリル基含有高飽和共重合ゴム 100 部に、カーボンブラック N550 (旭カーボン社製、旭 # 60、粒径約 45 nm、比表面積約 40 m<sup>2</sup>/g) 50 部、置換ジフェニルアミン (ユニロイヤル・ケミカルズ社製、Naugard 445) 1 部および 2 - メルカプトメンゾチアゾールの亜鉛塩 (大内新興社製、ノクラック MBZ) 1 部をジャケット温度を 50 に調整した密閉式混合機を用いて混練し、表面温度を 50 に調節されたオープンロールで 1,3 - ビス (t - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (ハーキュレス社製、Vulcup 40KE) を添加した。得られた組成物を、170、20 分、4 MPa でプレス成型し、試験片を得て、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0059】

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの単量体単位含有割合は、<sup>1</sup>H - NMR、よう素価測定、セミマイクロケルダール法による窒素含有量測定に基づいて求めた値であるが、重合において用いられた単量体の量と残存した単量体の量との差に矛盾しないことを確認した。

【0060】

【表 1】

10

20

30

	実施例							比較例						実施例
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	
	ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの単量体単位組成													
(a) 1, 3-ブタジエン単位 (重量%)	7	7	5	5	6	6	6	6	6	7	5	6	8	6
(b) 水素化ブタジエン単位 (重量%)	28	19	29	32	38	34	34	50	47	41	50	9	39	34
(c) アクリロニトリル単位 (重量%)	44	44	45	42	44	42	42	44	44	44	25	50	38	42
(d) ブチルアクリレート単位 (重量%)	21	30	21	21	12	18			3	8	20	35	15	
イソプレン単位 (重量%)							18							18
スチレン単位 (重量%)														
単量体単位 (d) (モル%)	10	15	10	10	10	15	10	0	1	4	9	18	7	10
単量体単位 (a) + (b) (重量%)	35	26	34	37	44	40	40	56	53	48	55	15	47	40
常態物性														
引張強さ (MPa)	17	15	18	19	21	20	22	27	25	20	17	10	23	23
伸び (%)	480	460	480	450	460	480	460	580	520	510	510	430	560	350
硬さ (IRHD-micro)	65	63	63	62	62	63	62	63	62	61	60	68	60	78
Fuel D浸漬試験														
体積変化率	32	31	35	38	38	42	42	35	35	36	70	25	48	43
硬化現象確認														
硬さの差	0	0	2	2	2	0	0	20	17	7	0	0	8	0
耐酸敗ガソリン性試験														
表面亀裂の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

## 【0061】

なお、表中のイソプレン単位含有割合は、飽和化イソプレン単位も含めた含有割合である。飽和化共役ジエン単位である飽和化1, 3-ブタジエン単位と飽和化イソプレン単位は

10

20

30

40

50

、 $^1\text{H}$ -NMRでその量比を求め、残存する主鎖の不飽和結合量に基づいて、それぞれの含有割合を求めた。

【0062】

単量体単位(c)と単量体単位(d)の合計含有割合が多く、単量体単位(e)を含有しないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物(比較例1)、単量体単位(c)と単量体単位(d)の合計含有割合が多く、単量体単位(e)の含有割合が少ないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物(比較例2)、単量体単位(c)と単量体単位(d)の合計含有割合が多めで、単量体単位(e)の含有割合が少ないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物(比較例3)、単量体単位(e)の含有割合が重量%では十分であるが、モル%では不足であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物(比較例6)では、伸びが大きく、油中で硬化してしまう問題がある。

10

【0063】

単量体単位(c)の含有割合が少ないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物(比較例4)では、伸びが大きく、油中での体積変化率が大きいという問題がある。

【0064】

単量体単位(c)と単量体単位(d)の合計含有割合が多めで、単量体単位(c)と単量体単位(d)の合計含有割合が少ないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物(比較例5)では、引張強さに劣るという問題がある。

【0065】

このような比較例に対し、本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、適度の引張強さ、伸びおよび硬さを有し、油中での体積変化も小さく、油中での硬化現象も認められず、さらに、耐酸敗ガソリン性にも優れる。

20

【0066】

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、耐酸敗ガソリン性を有し、油中での体積変化も小さく、縮合芳香族化合物が含まれた油中であっても硬化しないという優れた耐油性を有し、常態物性にも優れる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大西 裕子

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 小野寺 務

審判官 藤本 保

(56)参考文献 特開平8 - 100083 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 20/00- 20/70

C08F 36/00- 36/22

C08F220/00-220/70

C08F212/00-236/22