



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 15/00, 101/00, C08C 19/28, C08F 8/46</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/44039</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01466</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月31日(31.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/98053 1997年3月31日(31.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 藤井義徳(FUJII, Yoshinori)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 研究開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COMPOSITION COMPRISING MIXTURE OF SYNTHETIC RESIN AND HIGHLY SATURATED CARBOXYLATED NITRILE COPOLYMER RUBBER</p> <p>(54)発明の名称 合成樹脂とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの混合組成物</p> <p>(57) Abstract A composition comprising a mixture of a synthetic resin and a highly saturated carboxylated nitrile copolymer rubber, characterized by comprising (A) 90 to 10 % by weight of at least one thermoplastic or thermosetting resin and (B) 10 to 90 % by weight of a highly saturated carboxylated nitrile copolymer rubber which has an acid equivalent of 2×10^{-3} ephr or higher, a value of [height of the peak assignable to carboxylic anhydride group]/([height of the peak assignable to carboxylic anhydride group] + [height of the peak assignable to carboxyl group]) as determined by infrared absorption spectrometry of 0.50 or larger, a Mooney viscosity of 15 to 200, and an iodine value of 80 or lower. This rubber mixture composition has various improved properties because the synthetic resin and the rubber are in an improved mixed state.</p>		

(57)要約

(A) 少なくとも1種の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂90~10重量%と(B)酸当量が 2×10^{-3} e p h r以上、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 / (〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 + 〔カルボキシル基のピーク高〕)の値が0.50以上、ムーニー粘度が15~200、ヨウ素価が80以下のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム10~90重量%とを配合してなることを特徴とする合成樹脂とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの混合組成物が提供される。このゴム混合組成物は、合成樹脂とゴムとの混合状態が改良されるので、種々の向上された物性を示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明 細 書

合成樹脂とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの混合組成物

技術分野

- 5 本発明は、混合状態が改良された合成樹脂とゴムとの混合組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂にカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを配合して成る、種々の物性が改良された合成樹脂とゴムとの混合組成物に関する。

背景技術

- 10 アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムの不飽和結合を水素化して得られるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、耐熱性、耐候性、耐油性等に優れたゴムとして知られ、これらの特性を利用すべく、該ゴムとポリアミド等のような合成樹脂とを組み合わせた熱可塑性エラストマー組成物が報告されている（例えば、特開平2-269138号公報、特
15 開平2-191656号公報、特開昭63-112656号公報等）。かかる組成物は、耐衝撃性、耐熱劣化性、耐候性及び機械的強度等のバランスに優れた性能を示すものとされている。

- しかし、合成樹脂とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとは非相溶の場合が多く、これらの混合物の混合状態はかならずしも良好とはいえない。
20

合成樹脂とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの相溶性を改良すべく、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに無水マレイン酸を付加することが提案された（例えば、特開昭64-6039号公報）。無水マレイン酸の付加方法としては、例えば、オートクレーブ等のような化学反応

容器中で行う溶液付加反応、混練押出機等のような混合加工機中で行う固体相熱付加反応、あるいは、密閉式混練機中で過酸化物を使用して行うラジカル型付加反応等が利用される。

しかし、これら従来の方法で得られたカルボキシ化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、酸化亜鉛などとの反応速度が早いために、スコッチを起こしやすく、加工成形性が低い。また、ベルトやホースなどに要求される、耐摩耗性や、低圧縮永久歪などの諸特性が十分に満足できるものでなかった。

本発明の目的は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂にニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを配合してなる混合組成物において合成樹脂とゴムとの混合状態を改良することにより、該混合組成物の種々の物性を向上させることにある。

本発明者は、従来の方法で得られるカルボキシ化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、カルボン酸無水物基のほとんどがカルボキシル基に分解していることに気づいた。そこで、本発明者は、カルボキシル基の付加の状態や、付加反応機構などの検討を重ねた。その結果、本発明者は、カルボン酸無水物基とカルボキシル基との割合が特定の範囲にあるカルボキシ化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムがナイロン等のような熱可塑性樹脂との相溶性に優れること、並びに、そのようなカルボキシ化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムと無水マレイン酸とのエン型付加反応を特定の温度範囲で行うことによって得られること、を見出した。本発明は、この知見に基づいて完成されるに至ったものである。

発明の開示

かくして本発明によれば、(A) 少なくとも1種の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂90～10重量%と(B) 酸当量が 2×10^{-3} e p h r以上、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 / (〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 + 〔カルボキシル基のピーク高]) の値が0.50以上、ムーニー粘度が15～200、ヨウ素価が80以下のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム10～90重量%とを配合してなることを特徴とする合成樹脂とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの混合組成物が提供される。

本発明で使用するカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、酸当量が 2×10^{-3} e p h r以上、赤外線吸光分析によって測定される〔酸無水物基のピーク高〕 / (〔酸無水物基のピーク高〕 + 〔カルボキシル基のピーク高]) の値が0.5以上、ムーニー粘度が15～200、ヨウ素価が80以下のものである。

本発明で使用するカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとは、分子中にニトリル基を有し、炭素-炭素不飽和結合が少なく、且つゴム弾性を示す共重合体であって、さらにカルボキシル基を分子内に有するものである。

炭素-炭素不飽和結合の量は、ヨウ素価で代用的に表される。本発明で使用するカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、ヨウ素価が80以下、好ましくは60以下のものである。ヨウ素価が大きすぎるものを使用した場合には、架橋物の耐油性及び耐熱性が低下してくる。

このゴムの結合ニトリル単位の含量は、特に限定されないが、通常、10～60重量%、好ましくは15～40重量%である。なお、結合ニ

トリル単位の含量は、ケルダール法によって求めた値である。結合ニトリル単位の含量が多くなると架橋物の耐油性及び耐熱性が高くなり、結合ニトリル単位の含量が少なくなると架橋物のゴム弾性が大きくなるので、用途に応じて適宜選択する。

- 5 このゴムの酸当量は、 2×10^{-3} e p h r 以上、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ e p h r、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ e p h r である。酸当量が少なすぎると、熱可塑性樹脂等との相溶性が改良されない。

- 10 なお、酸当量は、ゴムをアセトンに溶解し、n-ヘキサンで再沈精製し、得られた再沈精製ゴムをアセトンに再溶解し、このゴム溶液を、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、チモールフタレインを指示薬として、滴定することによって測定して求めた値である。

- 15 本発明で使用するゴムは、その赤外線吸光分析によって測定される〔酸無水物基のピーク高〕 / (〔酸無水物基のピーク高〕 + 〔カルボキシル基のピーク高〕) の値が 0.5 以上、好ましくは 0.75 以上、より好ましくは 0.85 以上、特に好ましくは 0.9 以上のものである。この値が小さすぎると、混合組成物の架橋時にスコーチが起きやすくなり、また、架橋物の耐摩耗性が十分でなくなり、圧縮歪も大きくなる傾向になる。

- 20 本発明で使用するゴムは、そのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) が、15~200、好ましくは 30~150 のものである。ムーニー粘度が高すぎると練り加工性が悪くなり、一方、低すぎると、高圧下での耐久性が不十分で、圧縮永久歪み、つぶれ (圧縮緩和) が不十分になる。

本発明で使用するゴムは、そのメチルエチルケトン不溶解分含量が、

通常、3重量%以下、好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下である。なお、メチルエチルケトン不溶解分含量は、ゴムを細かく切り刻み、これを80メッシュの金網製のかごに入れ、このかごを常温のメチルエチルケトンに48時間浸漬し、かごに残った固形分を乾燥し、乾燥物の重量を測定し、かごに最初に入れたゴムの重量に対する乾燥物の重量を百分率で表した値である。

本発明で使用するカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法は、特に限定されないが、好適な方法としては、加熱密閉式混練機において、ゴム温度200～280℃の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とをエン型付加反応させる方法が挙げられる。

本発明で使用するカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを製造するために用いられるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの共役ジエン単位を水素化したものである。

このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、その結合ニトリル単位（すなわち、エチレン性不飽和ニトリルに由来する単量体単位）の含量が、通常、10～60重量%、好ましくは15～40重量%であり、ヨウ素価が、通常、80以下、好ましくは、60以下であり、ムーニー粘度（ $M L_{1+4}$, 100℃）が、通常、30～300、好ましくは50～200、さらに好ましくは60～150のものである。

ヨウ素価が大きすぎると、架橋物の耐熱性および強度が低下する。ヨウ素価の下限は格別限定されないが、過度に低いと混合組成物の架橋が困難になる場合があるので、概して、ヨウ素価が少くとも1のものが用

いられる。ムーニー粘度が低すぎると、架橋物の高圧下での耐久性が不
充分で、圧縮永久ひずみ及びつぶれ（圧縮緩和）が改善されない。また
ムーニー粘度が大きすぎるとゴム配合剤等との混練時の加工性が悪くな
る。

- 5 上記のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを製造するために使用する
エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体は、通常、エチレン
性不飽和ニトリルと共役ジエンとを含有する単量体混合物を重合するこ
とによって得る。

エチレン性不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、メ
10 タクリロニトリル、クロロアクリロニトリル、メトキシアクリロニトリ
ル等のようなエチレン性不飽和ニトリル等が挙げられる。これらのうち
アクリロニトリルが好適に用いられる。エチレン性不飽和ニトリルの量
は、単量体混合物中に、通常、10～60重量%である。

共役ジエンの具体例としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチ
15 ルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、クロロプレン等が
挙げられる。これらのうち1,3-ブタジエンが好適に用いられる。共
役ジエンの量は、単量体混合物中に、通常、40～90重量%である。

共役ジエンとして、1,3-ブタジエンおよびイソプレンを併用した
場合（すなわち、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体
20 ゴムの場合）は、通常、結合共役ジエン単位中の結合1,3-ブタジエ
ン単位含量は30～70重量%、結合イソプレン単位含量は70～30
重量%である。

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、その構造中にエチレン性不飽
和ニトリル及び共役ジエンと共重可能なエチレン性不飽和モノマー単位

を0～50重量%の範囲で含んだものであってもよい。

不飽和ニトリル及び共役ジエンと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレンのごときビニル芳香族化合物；

- 5 アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸プロピル、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-n-ペンチル、マレイン酸ジ-n-ヘキシル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル、フマル酸ジメチル、
10 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-n-ペンチル、フマル酸ジ-n-ヘキシル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、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、
15 イタコン酸ジイソブチル、イタコン酸ジ-n-ペンチル、イタコン酸ジ-n-ヘキシル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシル、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、シトラコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジ-n-ペンチル、シトラコン酸ジ-n-ヘキシル、シトラコン酸ジ-2-エチル
20 ルヘキシル、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、メサコン酸ジイソブチル、メサコン酸ジ-n-ペンチル、メサコン酸ジ-n-ヘキシル、メサコン酸ジ-2-エチルヘキシル、グルタコン酸ジメチル、グルタコン酸ジエチル、グルタコン酸ジプロピル、グルタコン酸ジ-n-ブチル、グルタコン酸

ジイソブチル、グルタコン酸ジ- n -ペンチル、グルタコン酸ジ- n -ヘキシル、グルタコン酸ジ-2-エチルヘキシル、アリルマロン酸ジメチル、アリルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジプロピル、アリルマロン酸ジ- n -ブチル、アリルマロン酸ジイソブチル、アリルマロン酸ジ- n -ペンチル、アリルマロン酸ジ- n -ヘキシル、アリルマロン酸ジ-2-エチルヘキシル、テラコン酸ジメチル、テラコン酸ジエチル、テラコン酸ジプロピル、テラコン酸ジ- n -ブチル、テラコン酸ジイソブチル、テラコン酸ジ- n -ペンチル、テラコン酸ジ- n -ヘキシル、テラコン酸ジ-2-エチルヘキシルのごときエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル；

メトキシアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートのごときエチレン性不飽和カルボン酸アルコキシアルキルエステル；

α -および β -シアノエチルアクリレート、 α -、 β -および γ -シアノプロピルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノオクチルアクリレート、 α -および β -シアノエチルメタクリレート、 α -、 β -および γ -シアノプロピルメタクリレート、シアノブチルメタクリレート、シアノオクチルメタクリレートのごときエチレン性不飽和カルボン酸シアノ置換アルキルエステル；

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、ヒドロキシプロピルメタクリレートのごときエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシル基置換アルキルエステル；

アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、

N, N-ジメチロールアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N, N-ジメチロールメタクリルアミド、N-エトキシメチルメタクリルアミドのごときエチレン性不飽和アミド；

- 5 ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンのごとき非共役ジエン；

エチレン性不飽和カルボン酸フルオロアルキルエステル；
等を挙げることができる。

- エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの具体例としては、
10 アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム (NBR)、アクリロニトリル-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム (NBIR)、アクリロニトリル-イソプレン共重合ゴム (NIR)、アクリロニトリル-ブタジエン-ブトキシアクリレート共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリル酸共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-メタク
15 リル酸共重合ゴム等が挙げられる。これらのうちNBRが好適に用いられる。

- かかるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムは、通常、ラジカル重合開始剤の存在下、必要に応じて分子量調整剤を用い、
エチレン性不飽和ニトリルと共役ジエン、さらに必要に応じてその他の
20 エチレン性不飽和モノマーとを共重合することによって調製される。

使用するラジカル重合開始剤としては、

過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；

4, 4-アゾビス (4-シアノ吉草酸)、2, 2-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2-アゾビス-2-メチル-N-1,

- 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-
アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサ
ンカルボニトリル)等のようなアゾ化合物；
- 5 メチルエチルパーオキシド、クメンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパ
ーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイ
ルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2
-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、
ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート等のような過酸化物類；
- 10 などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組
み合わせたレドックス開始剤も使用することができる。

重合開始剤の量は、単量体混合物100重量部に対して、通常、0.
005～3重量部である。また、重合温度は開始剤の種類によって異なる
が、通常、0～100℃である。

- 15 分子量調整剤としては、2, 2', 4, 6, 6'-ペンタメチルヘプ
タン-4-チオール、2, 4, 4-トリメチルペンタン-2-チオール、
ドデカン-12-チオール、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-
4-メタンチオール、2, 4, 6-トリメチルノナン-4-チオール等
20 のようなアルキルチオール化合物類；ジメチルキサントゲンジスルフィ
ド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲン
ジスルフィド等のようなキサントゲンジスルフィド類；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、テトラブチ
ルチウラムジスルフィド等のようなチウラムジスルフィド類；四塩化炭
素、臭化エチレン等のようなハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエ

タン等の炭化水素類；およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー（2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量%以上5
上のものが好ましい）、2,5-ジヒドロフラン、3,6-ジヒドロ-2H-ピピン、フタラン、1,2-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン等を挙げるができる。分子量調整剤の量は、単量体混合物100重量部に対し、通常、0.005~3重量部である。

重合の方法は特に限定されず、バルク重合、溶液重合、懸濁重合ある
10 いは乳化重合等を、必要に応じて適宜選択することができる。なかでも、乳化重合が好適である。乳化重合によって製造する場合には、たとえば、公知の乳化重合の手法により重合を行い、所定の転化率に達した時にヒドロキシルアミン、カルバミン酸ナトリウム等を加えて重合を停止し、
次いで、残存単量体を加熱、水蒸気蒸留等によって除去し、さらに、得
15 られた重合体ラテックスに無機の凝固剤、高分子凝集剤または感熱凝固剤等のような通常の乳化重合で使用される凝固剤を加え、共重合体を凝固、回収することができる。

エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの共役ジエン
単位を水素化する方法はとくに限定されず、通常の水素化方法を用いる
20 ことにより行なわれる。

具体的には、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムを溶媒に溶解した状態で、水素化触媒の存在下で、水素を吹き込んで行う。

溶媒は、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムを溶

解可能なものである。具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンのごとき芳香族化合物；シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンのごときケトン；テトラヒドロフラン；酢酸エチル；ジメチルホルムアミド、などを挙げる事ができる。

- 5 水素化触媒としては、例えば、パラジウム／シリカおよびパラジウム錯体（特開平3-252405号）等が挙げられる。さらに、特開昭62-125858号、特開昭62-42937号、特開平1-45402号、特開平1-45403号、特開平1-45404号、特開平1-45405号等に記載されているようなロジウムまたはルテニウム化合物を使用することもできる。

水素化反応温度は、通常、5～150℃、好ましくは10～100℃である。高温では、水素化触媒が失活したり、又は副反応が起こりやすくなる。副反応としては、ニトリル基が水素化されたりする反応等が挙げられる。

- 15 カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを製造するために用いられるエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物は、特に限定されないが、その炭素数が4～10のエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物、特に無水マレイン酸が好適である。

- エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸のごときエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸のごときエチレン性不飽和ジカルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸のごときエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノ-n-ブチル、マレイン酸モ

ノイソブチル、マレイン酸モノー n ーペンチル、マレイン酸モノー n ー
ヘキシル、マレイン酸モノー2ーエチルヘキシル、フマル酸モノメチル、
フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノー n ーブチ
ル、フマル酸モノイソブチル、フマル酸モノー n ーペンチル、フマル酸
5 モノー n ーヘキシル、フマル酸モノー2ーエチルヘキシル、イタコン酸
モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコ
ン酸モノー n ーブチル、イタコン酸モノイソブチル、イタコン酸モノー
 n ーペンチル、イタコン酸モノー n ーヘキシル、イタコン酸モノー2ー
エチルヘキシル、シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸モノエチル、
10 シトラコン酸モノプロピル、シトラコン酸モノー n ーブチル、シトラコ
ン酸モノイソブチル、シトラコン酸モノー n ーペンチル、シトラコン酸
モノー n ーヘキシル、シトラコン酸モノー2ーエチルヘキシル、メサコ
ン酸モノメチル、メサコン酸モノエチル、メサコン酸モノプロピル、メ
サコン酸モノー n ーブチル、メサコン酸モノイソブチル、メサコン酸モ
15 ノー n ーペンチル、メサコン酸モノー n ーヘキシル、メサコン酸モノー
2ーエチルヘキシル、グルタコン酸モノメチル、グルタコン酸モノエチ
ル、グルタコン酸モノプロピル、グルタコン酸モノー n ーブチル、グル
タコン酸モノイソブチル、グルタコン酸モノー n ーペンチル、グルタコ
ン酸モノー n ーヘキシル、グルタコン酸モノー2ーエチルヘキシル、ア
20 リルマロン酸モノメチル、アリルマロン酸モノエチル、アリルマロン酸
モノプロピル、アリルマロン酸モノー n ーブチル、アリルマロン酸モノ
イソブチル、アリルマロン酸モノー n ーペンチル、アリルマロン酸モノ
ー n ーヘキシル、アリルマロン酸モノー2ーエチルヘキシル、テラコン
酸モノメチル、テラコン酸モノエチル、テラコン酸モノプロピル、テラ

コン酸モノー n -ブチル、テラコン酸モノイソブチル、テラコン酸モノー n -ペンチル、テラコン酸モノー n -ヘキシル、テラコン酸モノー2-エチルヘキシル等のごとき不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、等が挙げられる。

- 5 カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、例えば、前記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とを、エン型付加反応させることによって得られる。

エン型付加反応は、通常、ラジカル発生剤を使用することなく、高温下で前記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とを混練することによって起こる。

ラジカル発生剤を使用すると、ゲルの発生やゴムのムーニー粘度の上昇を来し、また、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとがラジカル型付加反応を起こすので、エン型付加反応させることができなくなる。

- 15 エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物の使用量は特に限定されないが、通常、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部に対して、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物0.05~10重量部、好ましくは、0.2~6重量部である。

エン型付加反応においては、例えばロール型混練機のような開放型混練機を用いた場合には、融解した無水マレイン酸等のようなエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物が飛散し、十分な付加反応を行なうことが出来ないことがある。また、単軸押出機、同方向二軸押出機、異方向回転二軸押出機等のような連続式混練機を用いた場合は、押出機出口に滞留するゴムがゲル化することによりダイヘッドの詰まりが発生す

る等、効率よく付加反応を行なうことが出来ない。また、ゴム中に多量に未反応のエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物が残存する。

エン型付加反応では、加熱密閉混練機を用いることが好ましい。加熱密閉混練機としては、加圧ニーダー、バンパリーミキサー、ブラベンダー
5 一等のようなバッチ式加熱密閉混練機の中から任意に選ぶことができ、なかでも、加圧ニーダーが好ましい。

上記の製造方法においては、まず、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物をニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにエン型付加反応により付加させる前に、実質的にエン型付加反応が起こらないゴム温度に
10 において、具体的には、60～170℃、好ましくは、100～150℃において、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとを予混練し、エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物をニトリル基含有高飽和共重合体中に均一に分散させる。この予混練のゴム温度が過度に低いと、ゴムが混練機内でスリップして、
15 エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの混合が十分に行えない場合がある。また、予混練のゴム温度が過度に高いと、混練機中に投入するエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物が大量に飛散することがあり、エン型付加反応率が低下する場合がある。

20 次に、エン型付加反応を行うべく、混練中のゴムとエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物との混合物の温度（以下、ゴム温度と記すことがある。）を、通常200～280℃、好ましくは220～260℃に保つ。ゴム温度を保つ方法は、特に限定されないが、通常は、混練機のジャケットに温水やスチームに流す方法、または、せん断発熱を利

用することにより達せられる。

加熱密閉混練機のジャケットに温水やスチームを流す場合は、ジャケット温度を、通常、70～250℃、好ましくは130～200℃に維持する。また、せん断発熱を利用する場合は、混練機により、せん断速度
5 30～1000 S⁻¹、好ましくは300～700 S⁻¹で混練を続けることが好ましい。特に、せん断発熱を利用する場合は、ゴム温度の制御を容易に行なうことが出来るので好ましい。加熱密閉混練機中の混練時間は、とくに限定されないが、通常、120秒～120分、好ましくは180秒～60分である。

10 混練中のゴム温度が過度に低いと、エン型付加反応が十分に進行しない場合がある。また、過度に高い場合は、ゲル化や焼け物の発生等が起こりその結果、製品にゲルが混入し好することがある。また、せん断速度が過度に大きいと、せん断発熱によるゴム温度の制御が難しく、ゴム温度が高くなりすぎてゲルや焼け物の発生等が起こるため、工業的な製
15 造方法として好ましくない。また、せん断速度が過度に小さいと、ゴム温度が低くなりすぎるため、十分なエン型付加反応が期待できない。

エン型付加反応においては、混練するに際して、老化防止剤を添加することにより、ゴムのゲル化及びムーニー粘度の上昇を防止することができる。老化防止剤の種類は、特に限定されないが、アミン系、アミン
20 ケトン系、フェノール系、ベンゾイミダゾール系その他ゴム用の老化防止剤を使用することができる。

アミン系老化防止剤の例としては、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、p-(p-トル

エンスルフォニルアミド) ジフェニルアミン、N, N-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-(3-メテクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

アミンケトン系老化防止剤の例としては、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリン等が挙げられる。

フェノール系老化防止剤の例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン等が挙げられる。

ベンゾイミダゾール系老化防止剤の例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2メルカプトメチルベンゾイミダゾールの金属塩等が挙げられる。

これら、老化防止剤の使用量は、ゴム100重量部に対して、通常、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。

上述した製造方法によれば、通常、エン型付加反応に使用するエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物の仕込量の80%以上をニトリ

ル基含有高飽和共重合体ゴムに付加させることができ、また、ゴム中に残存する未反応のエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物を仕込量の5%以下にすることができる。従って、この方法は、工業的に安定に生産する上で極めて有用である。

- 5 本発明で使用する熱可塑性樹脂は、熱可塑性を示す重合体および熱可塑性の重合体組成物を包含する。

熱可塑性樹脂の具体例としては、例えばABS樹脂、AES樹脂、MSB樹脂、AS樹脂、ポリスチレン、HIPS、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-置換マレイミド共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体などのような芳香族ビニル系重合体；ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-スチレン-N-置換マレイミド共重合体などのようなアクリル系重合体；6-ナイロン、46-ナイロン、66-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、610-ナイロン、15 612-ナイロンなどのようなポリアミド重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのようなポリエステル重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などのようなポリオレフィン重合体；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、20 ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂などのような熱可塑性樹脂；ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ポリアミドポリエステルエラストマー、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体エラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体エラストマー、水素添加スチレン-イソプレンジブ

ロック共重合体エラストマー、熱可塑性ポリウレタンなどのような熱可塑性エラストマー；ポリスチレンとポリフェニレンエーテルからなる重合体組成物；ABS樹脂と熱可塑性ポリウレタンからなる重合体組成物；ABS樹脂とポリアミドからなる重合体組成物；ABS樹脂とポリカーボネートからなる重合体組成物；ポリアミドとポリエステルからなる重合体組成物；ポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体ゴムからなる重合体組成物、などが挙げられる。

熱可塑性樹脂のうち好ましいものは、芳香族ビニル系重合体、アクリル系重合体、ポリアミド重合体、ポリエステル重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル重合体、ポリウレタン重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂及びフッ素樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である。

特に好ましいものとしては、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、AS樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、11-ナイロン、12-ナイロン、610-ナイロン、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。

本発明で使用する熱硬化性樹脂とは、低分子量モノマーを原料として製造されるものであって、加熱すると硬化する合成樹脂をいう。熱硬化性樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、臭素化ノボラック型、フェノールノボラック型、ポリグリシジルアミン型、アルコール型、エステル型、脂環式型等の各種エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアルキルテレフタレート樹脂；ビニルエ

5 ステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；
ポリイミド；ポリ（*p*-ヒドロキシ安息香酸）；ポリウレタン；マレイ
ン酸樹脂；メラミン樹脂；ユリア樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂の
なかでも、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂
5 が好ましい。

これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂とカルボキシル化ニトリル基
含有高飽和共重合体ゴムとは、通常、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 1
0～90重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30
～70重量%と、カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 9
10 0～10重量%、好ましくは80～20重量%、さらに好ましくは70
～30重量%との割合で使用される。熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の
使用量が少なすぎると、混合組成物に樹脂としての性質が発現せず加工
性に著しく劣ることになる。一方、これが多すぎると、混合組成物にゴ
ムとしての性質が発現せず、ゴムとしての性能に劣ることになる。

15 本発明の合成樹脂とゴムとの混合組成物は、樹脂とゴムとの相溶性が
良好であり、さらに、必要に応じてこれに他の耐熱性ゴムを組み合わせ
ることができる。耐熱性ゴムの割合は特に限定されないが、本発明の混
合組成物 100重量部に対して10～500重量部、好ましくは、50
～300重量部の範囲で組み合わせることができる。ここで、耐熱性ゴ
20 ムとは、ゴム業界において通常耐熱性を有するゴムとして知られるゴム
である。このゴムは、天然ゴム等が汎用ゴムと呼ばれるのに対して、特
殊ゴムと呼ばれているものであって、通常、10～200、好ましくは、
20～150、さらに好ましくは30～100のムーニー粘度を有して
いる。例としては、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴム又はその水素化

ゴム、エチレン系飽和型共重合体ゴム、ポリアクリル酸エステル共重合体ゴム、ポリエーテルゴム、フッ素ゴム等が挙げられる。これら耐熱性ゴムは2種以上の異なるゴムを併用することもできる。

ニトリル基含有不飽和共重合ゴム又はその水素化ゴムの具体例として
5 は、前述したものと同一ものを使用することができる。

エチレン系飽和型共重合体ゴムは、エチレンと α -オレフィンと非共役ジエンとから成る実質的に飽和型の共重合体ゴムである。その代表例は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元または多元重合体ゴム、
エチレン-プロピレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチ
10 レン-1-ブテン-非共役ジエン多元重合体ゴムなどのようなエチレンと炭素数3~14の α -オレフィンを主成分とする結晶化度20%以下、好ましくは10%以下の低結晶性または非晶質のエラストマーまたはそれらの混合物である。中でも好ましいものは、エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体ゴムである。ここで、非共役ジエンとしては、
15 ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが用いられ、これらのうち、ジシクロペンタジエンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンを第三成分とする共重合体が好ましい。

これらのエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムのヨウ素価は好ま
20 しくは20以下である。

これらのエチレン系飽和型共重合体ゴムでは、エチレン単位/ α -オレフィン単位のモル比は、通常50/50~90/10、好ましくは60/40~84/16であり、(エチレン+ α -オレフィン)単位/非共役ジエン単位(三元あるいは多元共重合体の場合)のモル比は、通常

98/2~90/10、好ましくは97/3~94/6である。

ポリアクリル酸エステル共重合体ゴムは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどのような炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートに由来する単位および/または
5 メトキシメチルアクリレートなどのような炭素数8以下のアルコキシア
ルキル基を有するアルコキシアリルアクリレートに由来する単位を少
くとも80モル%以上含む共重合体ゴムである。

共重合される単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどのような芳香族ビニル系単量体；フルオロアルキルビニ
10 ルエーテル（例えば、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及びパー
フルオロヘキシルビニルエーテル）、*o*-または*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
15 トラフルオロエチレンなどのようなフッ素含有ビニル系単量体；アクリ
ル酸、メタクリル酸などのような不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、
フマル酸、マレイン酸などのような不飽和ジカルボン酸およびそれらの
無水物；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレ
ングリコール（メタ）アクリレートエポキシ（メタ）アクリレート、ウ
20 レタン（メタ）アクリレートなどのような（メタ）アクリレート類が挙
げられる。

さらに、通常ポリアクリル酸エステル系重合体ゴムの架橋性単量体と
して使用される単量体を共重合することもできる。使用できる単量体と
しては、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロロアセテート、

アリルクロロアセテート、ビニルベンジルクロライド、2-クロロエチルビニルエーテル、クロロメチルビニルケトン、5-クロロメチル-2-ノルボルネンなどのような活性塩素含有不飽和単量体；2-クロロエチルビニルエーテルなどのような非活性塩素含有不飽和単量体；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、ビニルグリシジルエーテルなどのようなエポキシ基含有不飽和単量体、などが挙げられる。その他、カルボキシル基含有不飽和単量体も使用することができる。これらの単量体のなかでも活性塩基含有不飽和単量体が好ましい。

10 上記のポリアクリル酸エステル系重合体ゴムの中でも、特に、エチルアクリレート単位90モル%以上、好ましくは95モル%以上と、これと共重合可能な単量体単位10モル%以下、好ましくは5モル%以下とを構成単位とし、実質的に炭素-炭素不飽和結合を含有しない共重合体が望ましい。このようなエチルアクリレート共重合体を用いると、高い
15 耐熱性を有し、かつ長期間保持しても硬化劣化をほとんど生じないゴム組成物を得ることができる。そのようなエチルアクリレート共重合体を得るためにエチルアクリレートとの共重合に使用される単量体としては、エチルアクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他には実質的に炭素-炭素二重結合（ただしベンゼン環を除く）をもたない単
20 量体が用いられる。

一般に、アクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他に炭素-炭素二重結合を有する不飽和化合物（例えば、ブタジエン、2-ブテニルアクリレート、テトラヒドロベンジルアクリレート、アリルアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなど）

もアクリルゴムの架橋用成分として用いられている。が、このような炭素-炭素二重結合を有する不飽和化合物は、使用することが通常は可能であるが、硬化型劣化を促進するので、高い耐熱性が要求される用途においては使用できないこともある。

- 5 ポリエーテル系ゴムは、エピクロルヒドリンおよび炭素数2～10を有するアルキルオキシランからなる群から選ばれた少なくとも1種類のモノマーの重合体または共重合体、および、これらのモノマーと共重合可能な不飽和結合含有エポキシ化合物が最大10モル%（該モノマーと該不飽和結合含有エポキシ化合物との共重合組成は100モル%である）
- 10 共重合された共重合体である。

炭素数2～10を有するアルキルオキシランの具体例としては、オキシラン、メチルオキシラン、エチルオキシラン、プロピルオキシラン、ブチルオキシラン、ヘキシルオキシラン、オクチルオキシラン等が挙げられる。なかでも、オキシラン（エチレンオキサイド）、メチルオキシ

15 ラン（プロピレンオキサイド）が好ましく、とくにメチルオキシランが好ましい。

これらのモノマーと共重合可能な不飽和結合含有エポキシ化合物としては、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルイタコネー

20 ト等が挙げられる。なかでも、アリルグリシジルエーテルが好ましい。

具体例としては、ポリエピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド共重合体ゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル共重合体ゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体ゴム、エピク

ロルヒドリンーエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーアリルグリシジルエーテル共重合体ゴム、プロピレンオキサイドーアリルグリシジルエーテル共重合体ゴム等が挙げられる。

フッ素ゴムの例としては、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロ
5 プロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレントリフルオ
ロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、
ビニルフルオライド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフ
ルオロ（プロピルビニリデン）などのような含フッ素モノマーの組み合
10 わせから成る共重合体ゴムのほか、これら含フッ素モノマーとこれらと
共重合可能なモノマー（例えば、アクリル酸エステルなどのようなビニ
ル化合物、プロピレンなどのようなオレフィン化合物、ジエン化合物、
含ハロゲンビニル化合物など）との共重合体ゴムを挙げることができる。

このようなフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデンートリフルオロク
ロロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合
15 体ゴム、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン三
元共重合体ゴム、四フッ化エチレンープロピレン共重合体ゴム、四フッ
化エチレンーフッ化ビニリデンープロピレン三元共重合体ゴムなどが挙
げられる。

このフッ素ゴムの具体例としては、有機過酸化物と架橋助剤との組み
20 合わせでは架橋するがポリオール系架橋剤またはアミン系架橋剤では架
橋しないタイプ、例えばJSRアフラス150P（日本合成ゴム製）；
有機過酸化物では架橋し難いがポリオールまたはアミンでは架橋するタ
イプ、例えばバイトンA、同B及び同E60C（デュポン社製）；テク
ノフロン（モンテエジソン社製）、などが挙げられる。

さらに、耐熱性ゴムとして、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにエチレン性不飽和カルボン酸金属塩を配合してなる高強度エラストマー組成物（例えば、特開平1-306443号公報など）を用いることにより、さらに高強度な耐熱性ゴム混合物を得ることができる。

- 5 そのようなエチレン性不飽和カルボン酸金属塩としては、1または2以上のカルボキシル基を有する炭素数5以下のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とがイオン結合した構造を持つものが使用される。

エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のようなモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のようなジカルボン酸；マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル等のような不飽和カルボン酸の炭素数1～8のアルキル基を有するモノエステル化合物、等が挙げられる。

金属としては、上記エチレン性不飽和カルボン酸と塩を形成するものであれば特に制限されないが、通常、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、
15 バリウム、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銀、鉛等を使用できる。これらの中でも、強度特性の点から、亜鉛、マグネシウム、カルシウム及びアルミニウムが適しており、とくに亜鉛が好ましい。

上記のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とのモル比は、1/0.5
20 ～1/3の範囲内が好ましい。

これらのエチレン性不飽和カルボン酸金属塩は、通常、他の成分と配合して混練することによりエラストマー組成物を製造する時に、金属塩の形でエラストマーに配合される。しかし、前記のエチレン性不飽和カルボン酸と前記金属の酸化物、水酸化物または炭酸塩とを混練等の操作

中に反応させることにより、その場で金属塩を生成させてもよい。

エチレン性不飽和カルボン酸金属塩の使用量は、特に制限されないが、通常、エラストマー100重量部あたり3~120重量部、好ましくは5~100重量部、とくに好ましくは10~60重量部の範囲である。

- 5 使用量が過度に少ないとき、又は、過度に多いときはエラストマー製品の強度特性が劣るので好ましくない。

本発明の混合組成物には、その用途に応じて、種々の成分が添加される。一般に、架橋剤、他のゴム成分、樹脂成分などを添加することもできる。その他、ゴム分野において使用される通常の配合剤、例えば、補
10 強剤（カーボンブラック、シリカ、タルクなど）、充填剤（炭酸カルシウム、クレーなど）、加工助剤、プロセス油、他の酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、シランカップリング剤、着色剤などを配合することができる。

- とくに、架橋剤として、硫黄系架橋剤又は有機過酸化物系架橋剤を配
15 合することにより、良好な架橋性組成物を得ることができる。

硫黄系架橋剤の例としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などのような硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、
N, N' -ジチオービス（ヘキサヒドロ-2H-アゼビノン-2）、含
20 りんポリスルフィド、高分子多硫化物などのような硫黄化合物；さらに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどのような硫黄を含む架橋促進剤を挙げることができる。

さらに、これらの硫黄系架橋剤に加えて、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、活

性亜鉛、ステアリン酸などのような架橋促進剤；グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、ザンテート系などの他の架橋促進剤を使用することができる。

- 5 硫黄系架橋促進剤の使用量は特に限定されないが、通常、混合組成物 100 重量部当り、0.10～10 重量部、好ましくは 0.1～5 重量部である。

有機過酸化物系架橋剤の例としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、
10 *t*-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキシン、1,3-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、*t*-ブチルベンゾエートな
15 どが挙げられる。有機過酸化物系架橋剤の使用量は、通常混合組成物 100 重量部当り、0.01～30 重量部、好ましくは、0.1～10 重量部である。

また、他の併用可能な架橋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、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリア
20 リルイソシアヌレートなどのような多官能性化合物が挙げられる。さら
に、金属せっけん／硫黄系、トリアジン／ジチオカルバミン酸塩系、ポリカルボン酸／オニウム塩系、ポリアミン系（ヘキサメチレンジアミン、
トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチ
レンジアミンカルバメート、トリエチレンアミンなど）、安息香酸アン

モニウム塩系などの架橋剤も必要に応じて併用できる。

本発明の混合組成物の製造方法はとくに限定されないが、熱可塑性樹脂とカルボキシル化ニトリルキ含有高飽和共重合体ゴムとを混合する場合には、通常の素練り装置、例えばラバーミル、プラペンダーミキサー、
5 バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二軸押出機などを用いて行なうことができる。これらの装置は、密閉式あるいは開放式のいずれであっても、不活性ガスによって置換できるタイプのものが好ましい。混練温度は、混合する成分がすべて溶融する温度である必要があり、通常150
10 ~350℃、好ましくは170~300℃の範囲である。一方、熱硬化性樹脂とカルボキシル化ニトリルキ含有高飽和共重合体ゴムとを混合する場合には、通常、低分子量モノマー、硬化剤等とカルボキシル化ニトリルキ含有高飽和共重合体ゴムとの均一混合物をまず調製し、次いで硬化反応を行なうことによって混合物を製造する方法が採られる。

発明を実施するための最良の形態

15 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、参考例、実施例及び比較例中の部および%は特に断りのないかぎり重量基準である。

各例に記載されている物性についての試験方法は、次のとおりである。

20 (1) 耐衝撃性試験

J I S K 7 1 1 0に従い、室温においてアイゾット衝撃強度試験法(ノッチ付)により行った(単位: k g f / c m)。

(2) 引張り試験

熱可塑性樹脂と水素化NBRとの混合組成物については、直径20m

mの2軸押出機をもちいて、240℃～350℃で樹脂とゴムとを熔融混練して混合組成物をつくり、80℃で12時間乾燥したのち成形機として縦型射出成形機（山城精機製作所製、SAV-30/30）を用いて、240℃（金型温度50℃）にて物性測定用試験片を作成し、引張り試験〔引張り強さ（kgf/cm²）、100%引張り応力（kgf/cm²）、伸び（%）〕を行った。また、硬さはJISスプリング式A形硬さ試験機を用いて測定した。

（3）耐熱接着剤試験

エポキシ樹脂及びフェノール樹脂については、表7の配合で接着剤溶液を調製し、ポリイミドフィルム（50μm厚、カプトン デュポン社製）に乾燥後の接着剤層の厚さが25μmとなるようにこれを塗布し、120℃で10分間乾燥して試験用テープを作成し、特開平4-370183号公報に記載された方法に準じて、電子部品用耐熱接着剤試験を行った。

試験用テープを、42ピン、42アロイリードフレームに幅1.5mm×長さ10mmで貼り付け、温度200℃、圧力4kgf/cm²の条件で0.3秒加圧してテーピングし、テーピング直後の室温接着力及び250℃1時間加熱後の接着力（熱履歴後接着力）を測定した。

（4）酸当量とカルボン酸付加率の測定

ゴムをアセトンに溶解し、n-ヘキサンで再沈精製し、得られた再沈精製ゴムをアセトンに再溶解し、このゴム溶液を、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、チモールフタレインを指示薬として、滴定することによって酸当量を求めた。カルボン酸付加率は、酸当量をカルボン酸付加率に換算し、仕込んだ無水マレイン酸の量に対する該カルボン酸

付加量の百分率を計算することによって求めた。

(5) カルボン酸残存率の測定

ゴムをアセトンに溶解し、この溶液を、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、チモールフタレインを指示薬として滴定し、得られた値
5 から、前記カルボン酸付加量を減じ、その差値の、仕込んだ無水マレイ
ン酸の量に対する百分率を計算することによって求めた。

(6) 赤外線吸光分析

赤外線吸光分析機（（株）エス・ティ・ジャパン社製、アイリス走査
型赤外顕微システム）を用いて測定した。カルボン酸無水物基は178
10 5 cm^{-1} 付近に、カルボキシル基は1710～1740 cm^{-1} 付近にピー
クが出現する。

(7) MEK不溶解分含量の測定

ゴムを細かく切り刻み、これを80メッシュの金網製のかごに入れ、
このかごを常温のメチルエチルケトンに48時間浸漬し、かごに残った
15 固形分を乾燥し、乾燥物の重量を測定し、かごに最初に入れたゴムの重
量に対する乾燥物の重量の百分率を求めた。

参考例1（無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリルブタジエン共
重合体ゴムの製造）

ニトリル基含有高飽和重合体ゴム（水素化アクリロニトリルブタジ
20 エン共重合体ゴム、ヨウ素価28、結合ニトリル単位含量36%、ムー
ニー粘度58）100部を、加熱密閉式混練機である加圧ニーダー（森
山製作所製、混合量75リットル、MS式）を用いて素練りした。この
とき、加圧ニーダーは、その混合槽、側板、加圧蓋及びブレード軸のジャ
ケットに蒸気圧3 kgf/cm^2 の圧力でスチームを流してジャケット

を130℃に加熱しながら、ブレード回転数30/25rpm、せん断速度500S⁻¹の条件で運転した。加圧ニーダー内の充填率は、ニーダーの全容量に対し約89.5体積%であった。

ゴム温度が130℃まで上昇した後、65℃で加熱溶融した無水マレイン酸1.8部及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)0.5部をプランジャーポンプを用いて加圧ニーダー内に投入し、引き続き混練(予混練)した。混練によって発生するせん断発熱を利用してゴム温度が250℃になるように調整し、この温度で20分間混練を続けることによってエン型付加反応をさせた。ゴム温度の制御は、加圧ニーダーのジャケットに35℃の水を流して行った。

最後に、加圧ニーダーの混合槽を倒し、約30秒間空練りして、ゴム混合物を落下させ、加圧ニーダーから取り出し、カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得た。加圧ニーダーのブレードの汚れは全く認められなかった。なお、ニトリル基含有高飽和重合体ゴムを加圧ニーダーに投入して素練りを開始したのち最後にゴム混合物を落下させて加圧ニーダーから取り出すまでの操作には、33分間を要した。

得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、カルボン酸付加率89%、酸当量16.3×10⁻³ephr、赤外線吸光分析によって測定される[カルボン酸無水物基のピーク高]/([カルボン酸無水物基のピーク高]+[カルボキシル基のピーク高])の値0.96、MEK不溶解分0.2%、カルボン酸残存率3%の無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(マレイン酸変性ZP-1)である。

前記と同様にして、無水マレイン酸の使用量を3.5部に変更し、ゴ

ム温度250℃における混練時間を45分に変更したこと以外は前記と同様にして、無水マレイン酸付加反応を行った。得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、カルボン酸付加率80%、酸当量 2.8×10^{-3} e p h r、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 / (〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 + 〔カルボキシル基のピーク高〕) の値0.89、MEK不溶解分0.5%、カルボン酸残存率5%の無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(マレイン酸変性ZP-2)である。

10 参考例2 (オートクレーブによる無水マレイン酸付加アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムの製造)

オートクレーブ中に、ニトリル基含有高飽和重合体ゴム(水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ヨウ素価28、結合アクリロニトリル単位含量36%、ムーニー粘度58)のメチルエチルケトン溶液(濃度11%)を仕込み、該ゴム100部に対して無水マレイン酸30部を
15 添加した後、不活性ガス雰囲気下でベンゾイルパーオキシド7部を溶解したメチルエチルケトン溶液を連続添加しつつ、95℃で4時間反応させた。反応生成物はn-ヘキサン/ジエチルエーテル混合溶剤で再沈精製した。得られた反応生成物は、カルボン酸付加率6%、酸当量 18.3×10^{-3} e p h r、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸
20 無水物基のピーク高〕 / (〔カルボン酸無水物基のピーク高〕 + 〔カルボキシル基のピーク高〕) の値0.45、MEK不溶解分7.1%、カルボン酸残存率9%の無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(マレイン酸変性ZP-3)である。

実施例1~27及び比較例1~36

表1～6は、熱可塑性樹脂と無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム（マレイン酸変性ZP-1またはZP-2を使用した本発明例）、表7は、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂についての電子部品用耐熱接着剤試験の結果を示す。

5 使用した合成樹脂は、以下のとおりである。

ポリアミド樹脂：ナイロン6（宇部ナイロン1013B 宇部興産社製）

ポリアミドエラストマー：（ペバックス6312MNOO 東レ社製）

10 ポリエステル樹脂：ポリブチレンテレフタレート，PBT（ジュラネックス600FP ポリプラスチック社製）

ポリエステルエラストマー：（ペルプレン9001 東洋紡社製）

ポリカーボネート樹脂（PC）：ユーピロンS-2000（三菱瓦斯化学社製）

15 ポリエーテルスルホン樹脂（PES）：ビストレックス3601 GL20（三井東圧化学社製）

ポリフェニレンスルフィド樹脂（PPS）：ノバップス704G40（三菱エンジニアリングプラスチック社製）

エポキシ樹脂：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN1280 チバガイギ化学社製）

20 フェノール樹脂：レゾール型フェノール樹脂（ショウノールCKS343 昭和高分子社製）

使用した市販のゴムは、以下のとおりである。

水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム：Zp2020（日本ゼオン社製）

アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム：NBR DN1042
 (日本ゼオン社製)

カルボキシル化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム：NBR
 DN1072J (日本ゼオン社製)

5 エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム：EPDMケルタ
 N 4778F (出光石油化学社製)

ポリアクリル酸エステル系共重合体ゴム：アクリルゴム AR31 (日
 本ゼオン社製)

表 1

	実施例		比較例			実施例		比較例		
	1	2	1	2	3	3	4	4	5	6
10	ナイロン 6	60	60	60	60					
	ポリアミドエラストマー					60	60	60	60	60
	マレイン酸変性 ZP-1	40				40				
	マレイン酸変性 ZP-2		40				40			
	Zp2020		40					40		
15	マレイン酸変性 ZP-3			40					40	
	DN1072J				40					40
	二軸押出機混練 240℃									
	引っ張り試験									
	引張強さ(kgf/cm ²)	521	575	357	374	220	376	396	278	298
	伸び (%)	400	410	310	350	120	420	380	240	280
	100%応力(kgf/cm ²)	198	209	245	212	210	234	247	247	256
20	硬さ (Shore D)	61	62	68	67	65	53	52	58	56
	Izod衝撃強さ(kgf/cm)	75	68	13	21	22	67	64	43	32

表 2

	実施例		比較例			実施例		比較例		
	5	6	7	8	9	7	8	10	11	12
5	PBT	60	60	60	60	60				
	ポリアミドエラストマー						60	60	60	60
	マレイン酸変性 ZP-1	40					40			
	マレイン酸変性 ZP-2		40					40		
	Zp2020			40					40	
	マレイン酸変性 ZP-3				40					40
	DN1072J					40				40
10	二軸押出機混練 240℃ 引っ張り試験									
	引張強さ(kgf/cm ²)	336	358	224	289	297	311	324	198	204
	伸び (%)	360	380	180	280	260	380	370	420	380
	100%応力(kgf/cm ²)	220	217	206	196	205	142	153	142	157
	硬さ (Shore D)	62	60	65	63	73	52	51	53	54
	Izod 衝撃強さ(kgf/cm)	58	67	17	22	15	56	58	32	37

表 3

	実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	9	13	14	10	15	16	11	17	18	11	17	18
15	PC樹脂	90	90	90								
	PES樹脂				90	90	90					
	PPS樹脂							90	90	90		
	マレイン酸変性 ZP-1	10			10			10				
	Zp2020		10			10			10			
	マレイン酸変性 ZP-3			10			10				10	
20	PC樹脂、二軸押出機混練240℃											
	PES樹脂、二軸押出機混練330℃											
	PPS樹脂、二軸押出機混練290℃											
	引っ張り試験											
	伸び (%)	180	90	110	120	50	60	90	40	40		
	Izod 衝撃強さ(kgf/cm)	120	78	85	75	28	43	98	56	87		

表 4

	実施例				比較例				
	12	13	14	15	19	20	21	22	
5	ナイロン6	60	60	60	60	60	60	60	
	マレイン酸変性ZP-1	10	10	10					
	マレイン酸変性ZP-3				10	10	10	10	
	DN1042	30	30		30	30			
	DN1072J			30			30		
	EPDM			30				30	
	AR								
10	二軸押出機混練240℃								
	<u>引っ張り試験</u>								
	引張強さ(kgf/cm ²)	412	487	396	423	128	374	165	387
	伸び(%)	280	390	330	320	80	350	60	350
	100%応力(kgf/cm ²)	274	286	258	289		212		269
	硬さ(Shore D)	58	57	62	64	56	67	52	58
	Izod 衝撃強さ(kgf/cm)	47	58	39	51	8	21	9	28

15

20

表 5

	実施例				比較例			
	16	17	18	19	23	24	25	26
P B T	60	60	60	60	60	60	60	60
マレイン酸変性 Z P - 1	40	15	15	15				
マレイン酸変性 Z P - 3					40			
D N 1 0 7 2 J		25				40		
E P D M			25				40	
A R				25				40
二軸押出機混練 2 4 0 ° C								
<u>引っ張り試験</u>								
引張強さ (kgf/cm ²)	336	358	248	289	186	297	204	217
伸び (%)	360	380	180	280	120	260	80	250
1 0 0 % 応力 (kgf/cm ²)	220	217	172	196	138	205		168
硬さ (Shore D)	62	69	71	65	73	73	74	65
Izod 衝撃強さ (kgf/cm)	68	72	54	67	4	56	6	28

表 6

	実施例						比較例					
	20	21	22	23	24	25	27	28	29	30	31	32
PC樹脂	80			80			80	80				
PES樹脂		80			80				80	80		
PPS樹脂			80			80					80	80
マレイン酸変性 Z P - 1	10	10	10	10	10	10						
マレイン酸変性 Z P - 3							10	10	10	10	10	10
EPDM	10	10	10				10		10		10	
A R				10	10	10		10		10		10
PC樹脂、二軸押出機混練 240 ° C												
PES樹脂、二軸押出機混練 330 ° C												
PPS樹脂、二軸押出機混練 290 ° C												
<u>引っ張り試験</u>												
伸び (%)	160	110	120	180	120	130	60	80	70	60	40	40
Izod 衝撃強さ (kgf/cm)	85	68	85	96	74	98	38	56	43	35	48	57

表 7

	実施例	比較例		実施例	比較例	
	26	33	34	27	35	36
5	<u>配合</u>					
	マレイン酸変性 Z P - 1	100		100		
	Z p 2 0 2 0		100		100	
	マレイン酸変性 Z P - 3					100
	エポキシ樹脂	200	200	200		
	フェノール樹脂			200	200	200
	ヘキサメチレンテトラミン	1	1	1	1	1
10	ベンゾイルパーオキサイド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	メチルエチルケトン	500	500	500	500	500
	<u>耐熱接着試験</u>					
	テーピング後接着強度 (g)	780	550	670	680	570
	熱履歴後接着力 (g)	760	560	530	670	550
	耐熱性	○	○	×	○	○
15	テープ表面の状態	○	×	○	○	×

15

表 1 ~ 7 の結果から、本発明の混合組成物は、従来技術と比較して、熱可塑性樹脂の耐衝撃性に関して大幅な改良をもたらすことが分かる。また、熱硬化性樹脂を使用した接着剤については、その接着強度及び耐熱性が改良されるため、電子部品用耐熱接着剤として好適であることが

20 わかる。

カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを使用する本発明によって、各種の物性が表 1 ~ 7 にみられるとおり改良されるのは、赤外線吸光分析によって測定される [カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高])

の値が従来のカルボキシル化NBRのそれに比較して大きいことにより、熱可塑性樹脂等との相溶性が向上されて相互の分散性が改良されるためであろうと考えられる。

実施例 28～31 及び比較例 37

- 5 マレイン酸変性 ZP-1 (赤外線吸光分析によって測定される [カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) の値が 0.96 である) とナイロン 6 とから成る混合組成物について、JIS K 6301 に従う空気加熱老化試験 (150℃、72 時間)、並びに、下記する手順に従う耐ガソ
- 10 リン透過試験、薄肉押し出し性評価試験および耐フロン透過性試験を行った。

また、比較例として、従来技術で調製した無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (マレイン酸変性 ZP-3、 [カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) の値が 0.45 である) を使用

15 した混合組成物についても、同様に試験した。結果を表 8 に示す。

混合組成物は、ゴム成分、老化防止剤及び加工助剤を、加圧型ニーダー (森山製作所社製、MS 加圧型ニーダー DS3-7.5 型) で混合し、ペレット造粒装置 (森山製作所社製、MS 式フィーダルーダー FR-35 型) で予めペレット状に造粒したのち、加熱密閉式混練機としての二軸押出機 (プラスチック工学研究所社製、BT-40、スクリュウ径 38 mm、スクリュウ長さ 1600 mm、L/D=42、スクリュウせん断速度 2000 1/S、押出量 20 Kg/h) の中で、設定温度 200~240 にて、該ペレットとポリアミド樹脂とを混合することによ

20

て調製した。

(8) 薄肉押し出し性評価試験

上記単軸押出機のTダイの隙間を0.2mmに狭め、温度230～240℃、回転数5rpmで押し出し、長さ1.5mの表面をテフロンで処理したベルトコンベアでゆっくり引き取り、厚さ約0.1mmのシート成形物を得た。

押し出し性の評価は、外観の押し出し肌の状態を、4段階（優◎、良○、可△、不可×）で評価した。また、ブツとは押し出し表面にできる1mm以下のツブのことであり、ブツの評価はそれらのシートの1mあたりの個数で示した。また、分散性については、透過型電子顕微鏡の写真から観察される分散ゴム粒子の平均の直径（ μ ）で表した。

(9) ガソリン透過試験

240℃で4分間のプレス成形によって得られた厚さ0.5mmのシートから直径5cmの円盤状の試料シートを打ち抜いた。容量50ccのアルミニウム製のカップに30ccの燃料Dを入れ、カップの上から試料シートをかぶせ、縁に密閉するための円盤状の金具を取付け、ビスで固定した。その後、アルミニウムカップをさかさまにし、24時間後から168時間後までの間の重量変化に基づいて24時間あたりのガソリンの透過量を算出し、その値を以ってガソリンの透過係数とした。この透過係数は小さいほど好ましい。

(10) 耐フレオン透過性試験

厚さ0.2mm直径78mmの円盤状に打ち抜いた試料を、フレオンR-134aが容積の50%に充填されたフレオン透過試験用の耐圧容器に固定した。試料の一方の側はフレオンを密閉し、他方の側は大気に

接するようになっている。試料を装着したフレオン透過試験用の耐圧容器を、試料がフレオンと接するように下向きにして、90℃のギアオーブンに入れた。24時間経過した後、容器を取り出し、容器の温度が室温に充分戻ってから、容器の重量を測定した。容器の重量の減量がフレオンが大気中に透過した量に相当する。同じ試料について同様の測定を5度繰り返し、2回目から5回目までの測定で得られた値の平均値をフレオンの透過係数 ($\text{mg} \cdot \text{mm} / \text{cm}^2 \cdot 24 \text{h}$) とした。透過係数が小さいほど耐透過性に優れることを意味する。

10

15

20

表 8

	実施例				比較例
	28	29	30	31	37
5	配合				
	ナイロン6	60	60	60	60
	マレイン酸変性ZP-1	10	20	30	40
	ZP2020L	30	20	10	
	マレイン酸変性ZP-3				40
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5
	ナウガード445	1	1	1	1
10	引っ張り試験				
	引っ張り強さ	567	564	543	544
	伸び	420	410	380	430
	100%応力	236	213	208	220
	硬さ	65	63	60	61
15	空気加熱老化試験				
	引っ張り試験				
	引っ張り強さ	532	518	492	525
	伸び	330	280	300	310
	100%応力	245	227	219	230
	硬さ	65	65	63	65
20	耐ガソリン透過試験				
	透過係数	0.2	0.4	0.3	0.2
	薄肉押し出し性試験				
	押し出し肌	◎	◎	◎	◎
	ブツ個数	なし	なし	なし	なし
	分散性	0.5~2	0.5~2	0.5~2	0.2~2
	耐フロン透過試験				
	透過係数	0.04	0.08	0.12	0.08
					0.24

- 表8の結果から、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕／（〔カルボン酸無水物基のピーク高〕＋〔カルボキシル基のピーク高〕）の値が0.96という高い値である無水マレイン酸変性ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（マレイン酸変性ZP-1）とナイロン6とから成る実施例28～31の混合組成物は、強度特性及び耐熱性が改良されることに加えて、耐ガソリン透過性および耐フロンガス透過性が大幅に改良されることが分かる。さらに、厚さ約0.1mmの薄いシートの押し出し性が良好であることから、加工性が著しく改良されていることが分かる。
- 10 これに対して、従来技術で調製した無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリルブタジエン共重合体ゴム（マレイン酸変性ZP-3）を使用した比較例37の混合組成物は、強度特性等が不十分であり、耐ガソリン透過性、耐フロンガス透過性および薄肉押し出し性の改良効果も不十分である。従来技術で調製した無水マレイン酸付加水素化アクリロ
- 15 ニトリルブタジエン共重合体ゴムは、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕／（〔カルボン酸無水物基のピーク高〕＋〔カルボキシル基のピーク高〕）の値が低いことからみて、分子内のカルボン酸無水物基のほとんどがカルボキシル基に分解されていると推測される。このことが、原因して、比較例37の共重合体ゴム
- 20 はナイロン6との相溶性に劣り、相互の分散性が不十分となり、結果として、各種の物性に向上が認められないものと考えられる。

産業上の利用可能性

本発明の組成物は、機械的強度に優れ、良好な耐油性、耐熱性、耐候性などを有するので、Oリング、ガスケット、オイルシール、フレオ

ンシールなどのような各種シール材；自動車用Vベルト、ポリ・リブベルト、歯付伝導ベルトなどのようなベルト類；自動車用パワーステアリングホース、各種機械（例えば建設機械）用の高圧耐油ホース、自動車用燃料ホースなどのようなホース類；ロール類；油井及びガス井で使用されるゴム製品〔パッカー、ブローアウトプリベンター（BOP）、パイププロテクターなど〕；各種ダイアフラム；自動車用クラッチ板およびブレーキシュー（これらはフェノール樹脂またはエポキシ樹脂などのような熱硬化性樹脂とその他の配合剤をブレンドし成型される）などの用途のほか、各種の防振ゴム、電気製品、自動車部品、工業用品、はきものなどの用途にも広範囲に利用することができる。特に、ラックアンドピニオンブーツ、ベローズ、バキュームコネクター、チューブ、サイドモール、ヘッドレスト、レギュレーター、アームレスト、シフトレバーブーツ、ウェザーストリップ、サイドモール、エアスボイラー、サスペンションブーツ、ベルトカバー、ホイールカバー、ノブ類、バンパー、サイトシールド、バンパーモールなどのような自動車車両部品として、また、油圧ホース、エアチューブ、ゴムホース、アウトカバー、各種ガasket、コンテナ、Oリング、パッキング材などのような工業部品として、有用である。

請 求 の 範 囲

1. (A) 少なくとも1種の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂90～10重量%と(B)酸当量が 2×10^{-3} e p h r以上、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕／（〔カルボン酸無水物基のピーク高〕＋〔カルボキシル基のピーク高〕）の値が0.50以上、ムーニー粘度が15～200、ヨウ素価が80以下のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム10～90重量%とを配合してなることを特徴とする合成樹脂とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの混合組成物。
- 10 2. カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、加熱密閉式混練機において、ゴム温度200～280℃でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とをエン型付加反応させて得られたものである請求の範囲1記載の混合組成物。
- 15 3. ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、エチレン性不飽和ニトリル共役ジエン系共重合体ゴムの共役ジエン単位を水素化したものであり、その結合ニトリル量が10～60重量%、ヨウ素価が80以下、ムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）が、通常、30～300のものである請求の範囲2記載の混合組成物。
- 20 4. エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物が、炭素数4～10のエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物である請求の範囲2または3記載の混合組成物。
5. カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、酸当量が 2×10^{-3} e p h r以上、赤外線吸光分析によって測定される〔カルボン酸無水物基のピーク高〕／（〔カルボン酸無水物基のピーク高〕＋〔カ

ルボキシル基のピーク高]) の値が 0.75 以上である請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載の混合組成物。

6. 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 20 ~ 80 重量%とカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 80 ~ 20 重量%の割合で使用される請求の範囲 1 ~ 5 のいずれかに記載の混合組成物。

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP98/01466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08L15/00, 101/00, C08C19/28, C08F8/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C08L7/00-21/02, 101/00, C08C19/28, C08F8/46		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 64-6039, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), January 10, 1989 (10. 01. 89) & EP, 324860, B1	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search May 21, 1998 (21. 05. 98)		Date of mailing of the international search report June 2, 1998 (02. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C08L15/00, 101/00, C08C19/28, C08F8/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C08L7/00-21/02, 101/00, C08C19/28, C08F8/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 64-6039, A (日本ゼオン株式会社) 10. 1月. 1989 (10. 01. 89) & EP, 324860, B1	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 98

国際調査報告の発送日

02.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

4J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458