

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6733658号
(P6733658)

(45) 発行日 令和2年8月5日(2020.8.5)

(24) 登録日 令和2年7月13日(2020.7.13)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 13/00	(2006.01)	CO8L 13/00
CO8L 9/02	(2006.01)	CO8L 9/02
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-506520 (P2017-506520)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成28年3月11日 (2016.3.11)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/057741		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02016/148054	(74) 代理人	110000486
(87) 国際公開日	平成28年9月22日 (2016.9.22)		とこしえ特許業務法人
審査請求日	平成30年9月26日 (2018.9.26)	(72) 発明者	茂▲崎▼ 紫穂
(31) 優先権主張番号	特願2015-50546 (P2015-50546)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成27年3月13日 (2015.3.13)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	井上 清香
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		審査官	今井 督

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を 5 ~ 60 重量% の割合で含有し、ヨウ素価が 120 以下であるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) と、サーマルブラック (b) と、ポリアミン系架橋剤 (c) と、塩基性架橋促進剤とを含有し、前記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) 100 重量部に対する、前記サーマルブラック (b) の含有量が 120 ~ 190 重量部であり、

前記塩基性架橋促進剤が、下記一般式 (1) で表される化合物、および環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とするニトリルゴム組成物。

【化 1】



(上記一般式 (1) 中、R¹ および R² は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、または、置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキル基である。)

【請求項2】

前記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) が、， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 5 ~ 60 重量%、カルボキシル基含有単量体単位 1 ~ 30 重量%、， - エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 0 ~ 60 重量%、および共役ジエ

ン単量体単位 10 ~ 80 重量%を含有する請求項 1 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 3】

前記カルボキシル基含有単量体単位が、
、
- エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体単位である請求項 2 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 4】

トリメリット酸系可塑剤をさらに含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れ、永久伸びの小さいゴム架橋物を与えることのできるニトリルゴム組成物、およびこのようなニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、ニトリルゴム（アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴム）は、耐油性、機械的特性、耐薬品性等を活かして、ホースやチューブなどの自動車用ゴム部品の材料として使用されており、また、ニトリルゴムのポリマー主鎖中の炭素 - 炭素二重結合を水素化した水素化ニトリルゴム（水素化アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴム）はさらに耐熱性に優れるため、ベルト、ホース、ダイアフラム等のゴム部品に使用されている。

20

【0003】

このような状況に対して、特許文献 1 は、アクリロニトリル含量が 25 ~ 44 重量%であり、ヨウ素価が 32 ~ 65 の水素化ニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴム同士のブレンド物 100 重量部、エステル系可塑剤 2 ~ 23 重量部および有機過酸化物 0.5 ~ 10 重量部を含有してなる水素化ニトリルゴム組成物が開示されている。特許文献 1 に開示された水素化ニトリルゴム組成物によれば、耐燃料油性等に優れたゴム架橋物が得られるものの、耐サワーガソリン性が充分でなく、また、永久伸びも大きく、永久伸びが小さいことが必要とされる用途、たとえば、シール用途などに用いるのに適さない場合があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開 2007 / 94158 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れ、永久伸びの小さいゴム架橋物を与えることのできるニトリルゴム組成物、およびこのようなニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、
、
- エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を 5 ~ 60 重量%の割合で含有し、ヨウ素価が 120 以下であるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムに、所定量のカーボンブラックと、ポリアミン系架橋剤とを配合してなるニトリルゴム組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明によれば、
、
- エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を 5 ~ 60

50

重量%の割合で含有し、ヨウ素価が120以下であるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)と、カーボンブラック(b)と、ポリアミン系架橋剤(c)とを含有し、前記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)100重量部に対する、前記カーボンブラック(b)の含有量が100重量部以上、200重量部未満であることを特徴とするニトリルゴム組成物が提供される。

本発明において、前記カーボンブラック(b)の含有量が、120~190重量部であることが好ましい。

本発明において、前記カーボンブラック(b)が、サーマルブラックであることが好ましい。

本発明において、前記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)が、
 , -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位5~60重量%、カルボキシル基含有単量体単位1~30重量%、
 , -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位0~60重量%、および共役ジエン単量体単位10~80重量%を含有するものであることが好ましく、前記カルボキシル基含有単量体単位が、
 , -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体単位であることがより好ましい。

本発明のニトリルゴム組成物は、塩基性架橋促進剤をさらに含有することが好ましい。

本発明のニトリルゴム組成物は、トリメリット酸系可塑剤をさらに含有することが好ましい。

【0008】

また、本発明によれば、上記のニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れ、永久伸びの小さいゴム架橋物を与えることのできるニトリルゴム組成物、ならびに、このようなニトリルゴム組成物を用いて得られ、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れ、永久伸びの小さいゴム架橋物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のニトリルゴム組成物は、
 , -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を5~60重量%の割合で含有し、ヨウ素価が120以下であるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)と、カーボンブラック(b)と、ポリアミン系架橋剤(c)とを含有し、前記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)100重量部に対する、前記カーボンブラック(b)の含有量が100重量部以上、200重量部未満であることを特徴とする。

【0011】

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)

本発明で用いる
 , -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を5~60重量%の割合で含有し、ヨウ素価が120以下であるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)(以下、単に「カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)」ということがある。)は、
 , -エチレン性不飽和ニトリル単量体、カルボキシル基含有単量体および必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合することにより得られる、ヨウ素価が120以下のゴムである。

【0012】

, -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する
 , -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されず、たとえば、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などの
 -アルキルアクリロニトリル;などが挙げられる。これらのなかでも、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。
 , -エチレン性不飽和ニトリル単量体は、一種単独でも、複数種を併

10

20

30

40

50

用してもよい。

【0013】

、 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、5 ~ 60重量%、好ましくは10 ~ 50重量%、より好ましくは15 ~ 50重量%である。
、 - エチレン性不飽和ニトリ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が耐油性に劣るものとなるおそれがあり、逆に多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。

【0014】

カルボキシル基含有単量体としては、、 - エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能であり、かつ、エステル化等されていない無置換の(フリーの)カルボキシル基を1個以上有する単量体であれば特に限定されない。カルボキシル基含有単量体を用いることにより、ニトリルゴムに、カルボキシル基を導入することができる。

10

【0015】

本発明で用いるカルボキシ基含有単量体としては、たとえば、、 - エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体、、 - エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体、および、 - エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体などが挙げられる。また、カルボキシル基含有単量体には、これらの単量体のカルボキシル基がカルボン酸塩を形成している単量体も含まれる。さらに、、 - エチレン性不飽和多価カルボン酸の無水物も、共重合後に酸無水物基を開裂させてカルボキシル基を形成するので、カルボキシル基含有単量体として用いることができる。

20

【0016】

、 - エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

【0017】

、 - エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体としては、フマル酸や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、メサコン酸、グルタコン酸、アリルマロン酸、テラコン酸などが挙げられる。また、、 - 不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

【0018】

、 - エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体としては、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-ブチルなどのマレイン酸モノアルキルエステル；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プチルなどのマレイン酸モノシクロアルキルエステル；マレイン酸モノメチルシクロペンチル、マレイン酸モノエチルシクロヘキシルなどのマレイン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；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n-ブチルなどのフマル酸モノアルキルエステル；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プチルなどのフマル酸モノシクロアルキルエステル；フマル酸モノメチルシクロペンチル、フマル酸モノエチルシクロヘキシルなどのフマル酸モノアルキルシクロアルキルエステル；シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸モノエチル、シトラコン酸モノプロピル、シトラコン酸モノn-ブチルなどのシトラコン酸モノアルキルエステル；シトラコン酸モノシクロペンチル、シトラコン酸モノシクロヘキシル、シトラコン酸モノシクロヘプチルなどのシトラコン酸モノシクロアルキルエステル；シトラコン酸モノメチルシクロペンチル、シトラコン酸モノエチルシクロヘキシルなどのシトラコン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノn-ブチルなどのイタコン酸モノアルキルエステル；イタコン酸モノシクロペンチル、イタコン酸モノシクロヘキシル、イタコン酸モノシクロヘプチルなどのイタコン酸モノシクロアルキルエステル；イタコン酸モノメチルシクロペンチル、イタコン酸モノエチルシクロヘキシルなどのイタコン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；などが挙げられる。

30

40

50

【0019】

カルボキシル基含有単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。これらの中でも、本発明の効果がより一層顕著になることから、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体が好ましく、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル単量体がより好ましく、マレイン酸モノアルキルエステルがさらに好ましく、マレイン酸モノ n -ブチルが特に好ましい。なお、上記アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、2～8が好ましい。

【0020】

カルボキシル基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは1～30重量%、より好ましくは2～25重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の機械特性および耐圧縮永久歪み性をより良好なものとする事ができる。

10

【0021】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)は、得られるゴム架橋物の耐サワーガソリン性を高めることができ、かつ、永久伸びをより小さくできるという点より、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位をも含有することが好ましい。

【0022】

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位を形成する $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体としては、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、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n -ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル(「メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル」の略記。以下同様。);アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸エトキシドデシル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸エトキシペンチルなどの炭素数2～18のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル;アクリル酸 γ -シアノエチル、メタクリル酸 γ -シアノエチル、メタクリル酸シアノブチルなどの炭素数2～12のシアノアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル;アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル;アクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸テトラフルオロプロピルなどの炭素数1～12のフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル;などが挙げられる。

20

30

【0023】

これらのなかでも、耐サワーガソリン性および永久伸びの改善効果がより高いという点より、炭素数2～18のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチルがより好ましく、アクリル酸メトキシエチルが特に好ましい。

40

【0024】

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0～60重量%、より好ましくは5～55重量%、さらに好ましくは10～50重量%である。 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物を、耐サワーガソリン性により優れ、かつ、永久伸びがより小さいものとする事ができる。

【0025】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)は、得られるゴム架橋物がゴム弾性を有するものとするために、共役ジエン単量体単位をも含有することが好ましい。

50

【 0 0 2 6 】

共役ジエン単量体単位を形成する共役ジエン単量体としては、1, 3 - ブタジエン、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、クロロプレンなどの炭素数 4 ~ 6 の共役ジエン単量体が好ましく、1, 3 - ブタジエンおよびイソプレンがより好ましく、1, 3 - ブタジエンが特に好ましい。共役ジエン単量体は一種単独でも、複数種を併用してもよい。

【 0 0 2 7 】

共役ジエン単量体単位（水素化されている部分も含む）の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは 10 ~ 80 重量%、より好ましくは 20 ~ 70 重量%、さらに好ましくは 30 ~ 65 重量%である。共役ジエン単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物を、耐熱性や耐化学的安定性を良好に保ちながら、ゴム弾性に優れたものとする事ができる。

10

【 0 0 2 8 】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）は、 α - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、カルボキシル基含有単量体単位、 β - エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位、および、共役ジエン単量体単位に加えて、これらを形成する単量体と共重合可能なその他の単量体の単位を含有するものであってもよい。このようなその他の単量体としては、エチレン、 α - オレフィン単量体、芳香族ビニル単量体、フッ素含有ビニル単量体、共重合性老化防止剤などが例示される。

【 0 0 2 9 】

α - オレフィン単量体としては、炭素数が 3 ~ 12 のものが好ましく、たとえば、プロピレン、1 - ブテン、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。

20

【 0 0 3 0 】

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

【 0 0 3 1 】

フッ素含有ビニル単量体としては、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、*o* - 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が挙げられる。

30

【 0 0 3 2 】

共重合性老化防止剤としては、N - (4 - アニリノフェニル) アクリルアミド、N - (4 - アニリノフェニル) メタクリルアミド、N - (4 - アニリノフェニル) シンナムアミド、N - (4 - アニリノフェニル) クロトンアミド、N - フェニル - 4 - (3 - ビニルベンジルオキシ) アニン、N - フェニル - 4 - (4 - ビニルベンジルオキシ) アニンなどが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

これらの共重合可能なその他の単量体は、複数種類を併用してもよい。その他の単量体の単位の含有量は、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）を構成する全単量体単位に対して、好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 40 重量%以下、さらに好ましくは 10 重量%以下である。

40

【 0 0 3 4 】

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）のヨウ素価は、120 以下であり、好ましくは 60 以下、より好ましくは 40 以下、特に好ましくは 30 以下である。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）のヨウ素価が高すぎると、得られるゴム架橋物の耐熱性および耐オゾン性が低下するおそれがある。

【 0 0 3 5 】

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）のポリマー・ムーニー粘度（ML₁₊₄、100）は、好ましくは 10 ~ 200、より好ましくは 15 ~ 150、さらに好ましくは 15 ~ 100、特に好ましくは 30 ~ 70 である。カルボキシル基含有高飽和ニトリ

50

ルゴム (a) のポリマー・ムーニー粘度が低すぎると、得られるゴム架橋物の機械特性が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると、ニトリルゴム組成物の加工性が低下する可能性がある。

【 0 0 3 6 】

また、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) におけるカルボキシル基の含有量、すなわち、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) 1 0 0 g 当たりのカルボキシル基のモル数は、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ e p h r、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ e p h r、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2}$ e p h r である。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) のカルボキシル基含有量を上記範囲とすることにより、ニトリルゴム組成物のスコーチ安定性を良好なものとしながら、得られるゴム架橋物の機械特性および耐圧縮永久歪み性をより高めることができる。

10

【 0 0 3 7 】

本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) の製造方法は、特に限定されないが、上述した単量体を共重合し、必要に応じて、得られる共重合体中の炭素 - 炭素二重結合を水素化することによって製造することができる。重合方法は、特に限定されず公知の乳化重合法や溶液重合法によればよいが、工業的生産性の観点から乳化重合法が好ましい。乳化重合に際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤に加えて、通常用いられる重合副資材を使用することができる。

【 0 0 3 8 】

乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸およびリノレン酸等の脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性乳化剤； α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の共重合性乳化剤；などが挙げられる。乳化剤の添加量は、重合に用いる単量体 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量部、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量部である。

20

【 0 0 3 9 】

重合開始剤としては、ラジカル開始剤であれば特に限定されないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤としては、無機または有機の過酸化物が好ましい。重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄等の還元剤と組み合わせ、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。重合開始剤の添加量は、重合に用いる単量体 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 重量部である。

30

40

【 0 0 4 0 】

分子量調整剤としては、特に限定されないが、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素； α -メチルスチレンダイマー；テトラエチルチウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物等が挙げられる。これらは単独で、また

50

は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、メルカプタン類が好ましく、*t*-ドデシルメルカプタンがより好ましい。分子量調整剤の使用量は、乳化重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.02~1.4重量部、より好ましくは0.1~1.1重量部である。

【0041】

また、分子量調整剤としては、本発明の作用効果をより顕著なものとすることができるという点より、メルカプタン類のなかでも、少なくとも3個の第3級以上の炭素原子と、その中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合したチオール基とを有する炭素数12~16のアルキルチオール化合物(以下、適宜「第1アルキルチオール化合物」とする)と、前記「第1アルキルチオール化合物」以外の炭素数9~16のアルキルチオール化合物(すなわち、第3級以上の炭素原子の数が3個未満である炭素数9~16のアルキルチオール化合物、または、第3級以上の炭素原子の数が3個以上であり、かつ、第3級炭素原子に直接結合したチオール基を有しない炭素数9~16のアルキルチオール化合物、以下、適宜「第2アルキルチオール化合物」とする)とを併用することが好ましい。そして、これらを併用する際における使用量は、第1アルキルチオール化合物の使用量を、乳化重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~0.6重量部、より好ましくは0.02~0.4重量部とし、また、第2アルキルチオール化合物の使用量を、好ましくは0.01~0.8重量部、より好ましくは0.1~0.7重量部とすることが好ましい。

10

【0042】

乳化重合の媒体には、通常、水が使用される。水の量は、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは80~500重量部、より好ましくは80~300重量部である。

20

【0043】

乳化重合に際しては、さらに、必要に応じて安定剤、分散剤、pH調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等の重合副資材を用いることができる。これらを用いる場合においては、その種類、使用量とも特に限定されない。

【0044】

また、本発明においては、得られた共重合体について、必要に応じて、共重合体の水素化(水素添加反応)を行ってもよい。水素添加は公知の方法によればよく、乳化重合で得られた共重合体のラテックスを凝固した後、油層で水素添加する油層水素添加法や、得られた共重合体のラテックスをそのまま水素添加する水層水素添加法などが挙げられる。

30

【0045】

水素添加を油層水素添加法で行う場合、好適には上記乳化重合により調製した共重合体のラテックスを塩析やアルコールによる凝固、濾別および乾燥を経て、有機溶媒に溶解する。次いで水素添加反応(油層水素添加法)を行い、得られた水素化物を大量の水中に注いで凝固、濾別および乾燥を行うことによりカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)を得ることができる。

【0046】

ラテックスの塩析による凝固には、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムなど公知の凝固剤を使用することができる。また、塩析による凝固に代えて、メタノールなどのアルコールを用いて凝固を行ってもよい。油層水素添加法の溶媒としては、乳化重合により得られた共重合体を溶解する液状有機化合物であれば特に限定されないが、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサノンおよびアセトンなどが好ましく使用される。

40

【0047】

油層水素添加法の触媒としては、公知の選択的水素化触媒であれば限定なく使用でき、パラジウム系触媒およびロジウム系触媒が好ましく、パラジウム系触媒(酢酸パラジウム、塩化パラジウムおよび水酸化パラジウムなど)がより好ましい。これらは2種以上併用

50

してもよいが、その場合はパラジウム系触媒を主たる活性成分とすることが好ましい。これらの触媒は、通常、担体に担持させて使用される。担体としては、シリカ、シリカ-アルミナ、アルミナ、珪藻土、活性炭などが例示される。触媒使用量は、共重合体に対して好ましくは10～5000重量ppm、より好ましくは100～3000重量ppmである。

【0048】

あるいは、水素添加を水層水素添加法で行う場合、好適には上記乳化重合により調製した共重合体のラテックスに、必要に応じて水を加えて希釈し、水素添加反応を行う。水層水素添加法は、水素化触媒存在下の反応系に水素を供給して水素化する水層直接水素添加法と、酸化剤、還元剤および活性剤の存在下で還元して水素化する水層間接水素添加法とが挙げられるが、これらの中でも、水層直接水素添加法が好ましい。

10

【0049】

水層直接水素添加法において、水層における共重合体の濃度（ラテックス状態での濃度）は、凝集を防止するため40重量%以下であることが好ましい。水素化触媒は、水で分解しにくい化合物であれば特に限定されない。その具体例として、パラジウム触媒では、ギ酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、オレイン酸、フタル酸などのカルボン酸のパラジウム塩；塩化パラジウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムなどのパラジウム塩素化物；ヨウ化パラジウムなどのヨウ素化物；硫酸パラジウム・二水和物などが挙げられる。これらの中でもカルボン酸のパラジウム塩、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウムおよびヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムが特に好ましい。水素化触媒の使用量は、適宜定めればよいが、重合により得られた共重合体に対し、好ましくは5～6000重量ppm、より好ましくは10～4000重量ppmである。

20

【0050】

水層直接水素添加法においては、水素添加反応終了後、ラテックス中の水素化触媒を除去する。その方法として、たとえば、活性炭、イオン交換樹脂などの吸着剤を添加して攪拌下で水素化触媒を吸着させ、次いでラテックスを濾過または遠心分離する方法を採ることができる。水素化触媒を除去せずにラテックス中に残存させることも可能である。

【0051】

そして、水層直接水素添加法においては、このようにして得られた水素添加反応後のラテックスについて、塩析による凝固、濾別および乾燥などを行なうことにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）を得ることができる。この場合における、凝固に続く濾別および乾燥の工程はそれぞれ公知の方法によって行なうことができる。

30

【0052】

カーボンブラック（b）

また、本発明のニトリルゴム組成物は、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）100重量部に対して、カーボンブラック（b）を100重量部以上、200重量部未満、好ましくは120～190重量部、より好ましくは130～170重量部含有するものである。本発明によれば、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）に対して、カーボンブラック（b）をこのように比較的多く含有させることにより、得られるゴム架橋物を、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れたものとしながら、永久伸びの小さいものとすることができるものである。カーボンブラック（b）の配合量が少なすぎると、耐サワーガソリン性、および永久伸びが悪化してしまい、また、カーボンブラック（b）の配合量が多すぎても、耐サワーガソリン性、および永久伸びが悪化してしまう。

40

【0053】

本発明で用いるカーボンブラック（b）としては、特に限定されないが、たとえば、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およびグラファイトなどが挙げられる。これらの中でも、サーマルブラックを用いることがより好ましい。尚、カーボンブラック（b）の中でも好ましい前記のサーマルブラックとは、

50

「サーマルブラック」として一般的に知られているいわゆるサーマル法で得られるカーボンブラックに限らず、オイルファーネス法、ガスファーネス法、アセチレン分解法等によって得られるカーボンブラックであっても、物性値がサーマルブラックに準ずるものも含む。サーマルブラックの具体例としては、FT (Fine Thermal: 微粒熱分解サーマル、MT (Medium Thermal: 中粒熱分解サーマル) などが挙げられる。なお、前述した通り、サーマルブラックとは、製造法に関わらず、実用性能がサーマルブラックと同等のものを含むが、その具体例としての前記FTやMTも、一般的に知られているのはいわゆるサーマル法で得られるものであるが、サーマル法以外の製造法で得られたものであっても、物性がFTやMTと同等のカーボンブラックも含み、これらの中でも、サーマル法以外の製造法で得られるものも含めて、MTが好ましい。特に、サーマルブラックは、その粒子径やストラクチャにより、得られるゴム架橋物が硬くなり過ぎてしまうことを防止しながら、その配合量を比較的多くすることができるものである。そのため、カーボンブラック(b)として、サーマルブラックを用いることにより、その配合量を上記のように比較的多くした場合でも、ゴム架橋物の硬さの上昇を抑制しながら、カーボンブラック(b)を比較的多く添加した場合における効果、すなわち、永久伸びを小さいものとするところができるという効果をより適切に得ることができるため、好ましい。なお、カーボンブラック(b)は、1種単独で、または複数種併せて用いることができる。

10

【0054】

また、カーボンブラック(b)としては、平均粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ のものが好ましく、 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ のものがより好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが特に好ましい。また粒子の凝集体であるアグリゲートの大きさおよび表面性状に限定はない。平均粒子径が上記範囲内であれば、上述した効果をより適切に奏することができるため、好ましい。

20

【0055】

また、カーボンブラック(b)の窒素吸着比表面積は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $2 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0056】

ポリアミン系架橋剤(c)

本発明のニトリルゴム組成物は、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)、およびカーボンブラック(b)に加えて、ポリアミン系架橋剤(c)を含有する。架橋剤として、ポリアミン系架橋剤(c)を用いることにより、得られるゴム架橋物の耐圧縮永久歪み性を適切に向上させることができる。

30

【0057】

ポリアミン系架橋剤(c)としては、2つ以上のアミノ基を有する化合物、または、架橋時に2つ以上のアミノ基を有する化合物の形態になるもの、であれば特に限定されないが、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素の複数の水素原子が、アミノ基またはヒドラジド構造($-\text{CONHNH}_2$ で表される構造、COはカルボニル基を表す。)で置換された化合物および架橋時にその化合物の形態になるものが好ましい。

【0058】

ポリアミン系架橋剤(c)の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N-ジシナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミンシナムアルデヒド付加物などの脂肪族多価アミン類; 4,4-メチレンジアニリン、m-フェレンジアミン、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-フェレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4-(p-フェ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、1,3,5-ベンゼントリアミンなどの芳香族多価アミン類; イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒ

40

50

ドラジド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタレン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタミン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ブラッシル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジドなどの多価ヒドラジド類；が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果をより一層顕著なものとする事ができるという点より、脂肪族多価アミン類および芳香族多価アミン類が好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートおよび2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンがより好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートが特に好ましい。

10

【0059】

本発明のニトリルゴム組成物における、ポリアミン系架橋剤(c)の含有量は特に限定されないが、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)100重量部に対して、好ましくは0.1~2.0重量部であり、より好ましくは0.2~1.5重量部、さらに好ましくは0.5~1.0重量部である。ポリアミン系架橋剤(c)の含有量が少なすぎると、架橋が不十分となり、得られるゴム架橋物の機械的特性が悪化してしまう。一方、多すぎても、得られるゴム架橋物の機械的特性が悪化してしまう。

【0060】

20

その他の配合剤

また、本発明のニトリルゴム組成物は、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)、カーボンブラック(b)、およびポリアミン系架橋剤(c)に加えて、本発明の作用効果をより顕著なものとする事ができるという点より、塩基性架橋促進剤をさらに含有していることが好ましい。

【0061】

塩基性架橋促進剤の具体例としては、下記一般式(1)で表される化合物や、環状アミン構造を有する塩基性架橋促進剤、グアニジン系塩基性架橋促進剤、アルデヒドアミン系塩基性架橋促進剤などが挙げられる。

【化1】

30



(上記一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、または、置換基を有していてもよい炭素数5~12のシクロアルキル基である。)

【0062】

R^1 および R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、または、置換基を有していてもよい炭素数5~12のシクロアルキル基であるが、置換基を有していてもよい炭素数5~12のシクロアルキル基であることが好ましく、置換基を有していてもよい炭素数5~8のシクロアルキル基であることが特に好ましい。

40

また、 R^1 および R^2 は、置換基を有していないことが好ましい。

【0063】

なお、 R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0064】

また、上記一般式(1)で表される化合物のなかでも、加工性およびスコーチ安定性をより高めることができるという点より、下記一般式(2)で表される化合物がより好ましい。

【化2】



(上記一般式(2)中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数5~8のシクロアルキル基である。)

【0065】

R^3 および R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数5~8のシクロアルキル基であるが、炭素数5または6の置換基を有していてもよいシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数6の置換基を有していてもよいシクロアルキル基であることがより好ましい。

また、 R^3 および R^4 は、置換基を有していないことが好ましい。

10

【0066】

なお、 R^3 および R^4 が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0067】

上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘプチルアミンなどのジシクロアルキルアミン；N-メチルシクロペンチルアミン、N-ブチルシクロペンチルアミン、N-ヘプチルシクロペンチルアミン、N-オクチルシクロペンチルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-ブチルシクロヘキシルアミン、N-ヘプチルシクロヘキシルアミン、N-オクチルシクロオクチルアミンなどのアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-ヒドロキシメチルシクロペンチルアミン、N-ヒドロキシブチルシクロヘキシルアミンなどのヒドロキシ基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-メトキシエチルシクロペンチルアミン、N-エトキシブチルシクロヘキシルアミンなどのアルコキシ基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-メトキシカルボニルブチルシクロペンチルアミン、N-メトキシカルボニルヘプチルシクロヘキシルアミンなどのアルコキシカルボニル基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-アミノプロピルシクロペンチルアミン、N-アミノヘプチルシクロヘキシルアミンなどのアミノ基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；ジ(2-クロロシクロペンチル)アミン、ジ(3-クロロシクロペンチル)アミンなどのハロゲン原子を有するシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；などが挙げられるが、加工性およびスコーチ安定性をより高めることができるという点より、ジシクロアルキルアミンが好ましく、ジシクロペンチルアミンおよびジシクロヘキシルアミンがより好ましく、ジシクロヘキシルアミンが特に好ましい。

20

30

【0068】

また、環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤としては、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(以下「DBU」と略す場合がある)および1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5(以下「DBN」と略す場合がある)、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-メトキシエチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルイミダゾール、1,4-ジメチルイミダゾール、1,5-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾール、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-メチル-2-メトキシイミダゾール、1-メチル-2-エトキシイミダゾール、1-メチル-4-メトキシイミダゾール、1-メチル-2-メトキシイミダゾール、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-4-ニトロイミダゾール、1,2-ジメチル-5-ニトロイミダゾール、1,2-ジメチル-5-アミノイミダゾール、1-メチル-4-(2-アミノエチル)イミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2

40

50

- ベンジルベンゾイミダゾール、1 - メチル - 5 - ニトロベンゾイミダゾール、1 - メチルイミダゾリン、1, 2 - ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4 - トリメチルイミダゾリン、1, 4 - ジメチル - 2 - エチルイミダゾリン、1 - メチル - フェニルイミダゾリン、1 - メチル - 2 - ベンジルイミダゾリン、1 - メチル - 2 - エトキシイミダゾリン、1 - メチル - 2 - ヘプチルイミダゾリン、1 - メチル - 2 - ウンデシルイミダゾリン、1 - メチル - 2 - ヘプタデシルイミダゾリン、1 - メチル - 2 - エトキシメチルイミダゾリン、1 - エトキシメチル - 2 - メチルイミダゾリンなどが挙げられる。これら環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤のなかでも、1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン - 7 および 1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン - 5 が好ましく、1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン - 7 がより好ましい。

10

グアニジン系塩基性架橋促進剤としては、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、1, 3 - 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。

アルデヒドアミン系塩基性架橋促進剤としては、n - ブチルアルデヒドアニリン、アセトアルデヒドアンモニアなどが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

これら塩基性架橋促進剤のなかでも、上記一般式 (1) で表される化合物、グアニジン系塩基性架橋促進剤および環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤が好ましく、上記一般式 (1) で表される化合物、および環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤がより好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

なお、上記一般式 (1) で表される化合物は、アルキレングリコールや炭素数 5 ~ 2 0 のアルキルアルコールなどのアルコール類が混合されたものであってもよく、さらに無機酸および/または有機酸を含んでいてもよい。また、一般式 (1) で表される化合物としては、一般式 (1) で表される化合物と前記無機酸および/または有機酸とで塩を形成し、さらにアルキレングリコールと複合体を形成していてもよい。また、上記環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤は、有機カルボン酸やアルキルリン酸などと塩を形成していてもよい。

【 0 0 7 1 】

塩基性架橋促進剤を配合する場合における、本発明のニトリルゴム組成物中の配合量は、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 重量部であり、より好ましくは 0 . 2 ~ 1 5 重量部、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量部である。

30

【 0 0 7 2 】

また、本発明のニトリルゴム組成物には、上記以外に、ゴム分野において通常使用される配合剤、たとえば、カーボンブラック (b) 以外の充填剤、酸化亜鉛や酸化マグネシウムなどの金属酸化物、メタクリル酸亜鉛やアクリル酸亜鉛などの、 - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、共架橋剤、架橋助剤、架橋遅延剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、一級アミンなどのスコーチ防止剤、ジエチレングリコールなどの活性剤、シランカップリング剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、受酸剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤などを配合することができる。これらの配合剤の配合量は、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、配合目的に応じた量を配合することができる。

40

【 0 0 7 3 】

カーボンブラック (b) 以外の充填剤としては、シリカ (ホワイトカーボン)、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、メタ珪酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、クレー、タルク、セライト等が挙げられる。また、シリカとしては、石英粉末、珪石粉末等の天然シリカ；無水珪酸 (シリカゲル、アエロジル等)、含水珪酸等の合成シリカ；等が挙げられ、これらの中でも、合成シリカが好ましい。また、これらシリカはシランカップリング剤等で表面処理されたものであってもよい。

50

【 0 0 7 4 】

シランカップリング剤としては特に限定されないが、その具体例としては、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトメチルトリメトキシシラン、 -メルカプトメチルトリエトキシシラン、 -メルカプトヘキサメチルジシラザン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピルジスルファンなどの硫黄を含有するシランカップリング剤； -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤； N-(-アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、 N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤； -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシ基含有シランカップリング剤； ビニルトリメトキシシラン、 ビニルトリエトキシシラン、 ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 ビニルトリクロロシラン、 ビニルトリアセトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤； 3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロプロピル基含有シランカップリング剤； 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤； p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリル基含有シランカップリング剤； 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基含有シランカップリング剤； ジアリルジメチルシラン等のアリル基含有シランカップリング剤； テトラエトキシシラン等のアルコキシ基含有シランカップリング剤； ジフェニルジメトキシシラン等のフェニル基含有シランカップリング剤； トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフロロ基含有シランカップリング剤； イソブチルトリメトキシシラン、 シクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のアルキル基含有シランカップリング剤； アセトアルコキシアルミニウムジイソポロピレートなどのアルミニウム系カップリング剤； イソプロピルトリオクタロイルチタネート、 イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、 イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、 テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、 テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、 ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、 ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、 テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、 イソプロピルトリオクタロイルチタネートなどのチタネート系カップリング剤； などが挙げられる。これらは1種または複数種併せて用いることができる。

【 0 0 7 5 】

共架橋剤としては、特に限定されないが、ラジカル反応性の不飽和基を分子中に複数個有する低分子または高分子の化合物が好ましく、たとえば、ジビニルベンゼンやジビニルナフタレンなどの多官能ビニル化合物； トリアリルイソシアヌレート、 トリメタリルイソシアヌレートなどのイソシアヌレート類； トリアリルシアヌレートなどのシアヌレート類； N, N'-m-フェニレンジマレイミドなどのマレイミド類； ジアリルフタレート、 ジアリルイソフタレート、 ジアリルマレエート、 ジアリルフマレート、 ジアリルセバケート、 トリアリルホスフェートなどの多価酸のアリルエステル； ジエチレングリコールビスアリルカーボネート； エチレングリコールジアリルエーテル、 トリメチロールプロパンのトリアリルエーテル、 ペンタエリトリットの部分的アリルエーテルなどのアリルエーテル類； アリル化ノボラック、 アリル化レゾール樹脂等のアリル変性樹脂； トリメチロールプロ

10

20

30

40

50

パントリメタクリレートやトリメチロールプロパントリアクリレートなどの、3～5官能のメタクリレート化合物やアクリレート化合物；などが挙げられる。これらは1種または複数種併せて用いることができる。

【0076】

可塑剤としては、特に限定されないが、トリメリット酸系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、フタル酸系可塑剤、アジピン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、セバシン酸エステル系可塑剤、アルキルスルホン酸エステル化合物類可塑剤、エポキシ化植物油系可塑剤などを用いることができる。具体例としては、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸イソノニルエステル、トリメリット酸混合直鎖アルキルエステル、ジベンタエリスリトールエステル、ピロメリット酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエーテルエステル(分子量300～5000程度)、アジピン酸ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エチル]、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸系のポリエステル(分子量300～5000程度)、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジブチル、リン酸トリクレシル、セバシン酸ジブチル、アルキルスルホン酸フェニルエステル、エポキシ化大豆油、ジヘプタノエート、ジ-2-エチルヘキサノエート、ジデカノエートなどが挙げられる。これらは1種または複数種併せて用いることができる。

10

【0077】

さらに、本発明のニトリルゴム組成物には、本発明の効果が阻害されない範囲で上記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)以外のゴムを配合してもよい。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)以外のゴムとしては、アクリルゴム、エチレン-アクリル酸共重合体ゴム、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム、エピクロロヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロプレングム、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、クロロスルホン化ポリエチレングム、天然ゴムおよびポリイソプレングムなどを挙げるることができる。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)以外のゴムを配合する場合における配合量は、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)100重量部に対して、30重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましく、10重量部以下が特に好ましい。

20

【0078】

本発明のニトリルゴム組成物は、上記各成分を好ましくは非水系で混合して調製される。本発明のニトリルゴム組成物を調製する方法に限定はないが、通常、架橋剤や熱に不安定な成分(たとえば、架橋助剤など)を除いた成分を、バンパリーミキサ、インターミキサ、ニーダなどの混合機で一次混練した後、ロールなどに移して架橋剤や熱に不安定な成分などを加えて二次混練することにより調製できる。

30

【0079】

ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のニトリルゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明のニトリルゴム組成物を用い、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。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。成形温度は、通常、10～200、好ましくは25～120である。架橋温度は、通常、100～200、好ましくは130～190であり、架橋時間は、通常、1分～24時間、好ましくは2分～1時間である。

40

【0080】

また、架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの

50

架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

【0081】

このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のニトリルゴム組成物を架橋して得られるものであり、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れ、永久伸びの小さいものである。

このため、本発明のゴム架橋物は、このような特性を活かし、O-リング、パッキン、ダイヤフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシール、ウェルヘッドシール、ショックアブソーバシール、空気圧機器用シール、エアコンディショナの冷却装置や空調装置の冷凍機用コンプレッサに使用されるフロン若しくはフルオロ炭化水素または二酸化炭素の密封用シール、精密洗浄の洗浄媒体に使用される超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素の密封用シール、転動装置(転がり軸受、自動車用ハブユニット、自動車用ウォーターポンプ、リニアガイド装置およびボールねじ等)用のシール、バルブおよびバルブシート、BOP(Blow Out Preventar)、プラターなどの各種シール材；インテークマニホールドとシリンダヘッドとの接続部に装着されるインテークマニホールドガスケット、シリンダブロックとシリンダヘッドとの接続部に装着されるシリンダヘッドガスケット、ロッカーカバーとシリンダヘッドとの接続部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダブロックあるいはトランスミッションケースとの接続部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板および負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着される燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケット；印刷用ロール、製鉄用ロール、製紙用ロール、工業用ロール、事務機用ロールなどの各種ロール；平ベルト(フィルムコア平ベルト、コード平ベルト、積層式平ベルト、単体式平ベルト等)、Vベルト(ラップドVベルト、ローエッジVベルト等)、Vリブドベルト(シングルVリブドベルト、ダブルVリブドベルト、ラップドVリブドベルト、背面ゴムVリブドベルト、上コグVリブドベルト等)、CVT用ベルト、タイミングベルト、歯付ベルト、コンベアーベルト、などの各種ベルト；燃料ホース、ターボエアーホース、オイルホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ウォーターホース、パキュームブレイキホース、コントロールホース、エアコンホース、ブレイキホース、パワーステアリングホース、エアーホース、マリンホース、ライザー、フローラインなどの各種ホース；CVJブーツ、プロペラシャフトブーツ、等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツなどの各種ブーツ；クッション材、ダイナミックダンパ、ゴムカップリング、空気バネ、防振材、クラッチフェーシング材などの減衰材ゴム部品；ダストカバー、自動車内装部材、摩擦材、タイヤ、被覆ケーブル、靴底、電磁波シールド、フレキシブルプリント基板用接着剤等の接着剤、燃料電池セパレーターの他、エレクトロニクス分野など幅広い用途に使用することができる。とりわけ、本発明のゴム架橋物は、永久伸びの小さいものであることから、たとえば、シール用途に好適に用いることができる。

【実施例】

【0082】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下において、特記しない限り「部」は重量基準である。なお、試験、評価は以下によった。

【0083】

カルボキシル基含有量

2mm角のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム0.2gに、2-ブタノン100mlを加えて16時間攪拌した後、エタノール20mlおよび水10mlを加え、攪拌しながら水酸化カリウムの0.02N含水エタノール溶液を用いて、室温でチモールフタレインを指示薬とする滴定により、ゴム100gに対するカルボキシル基のモル数として求めた(単位はephr)。

【0084】

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムの組成

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムを構成する各単量体単位の含有割合は、以下の

10

20

30

40

50

方法により測定した。

すなわち、マレイン酸モノ n -ブチル単位の含有割合は、上記「カルボキシル基含有量」の測定方法により、水素化後のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム100gに対するカルボキシル基のモル数を求め、求めたモル数をマレイン酸モノ n -ブチル単位の量に換算することにより算出した。

1,3-ブタジエン単位（水素化された部分も含む）の含有割合は、水素添加反応前のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのヨウ素価を上記方法で測定することにより算出した。

アクリロニトリル単位の含有割合は、JIS K 6384に従い、ケルダール法により、水素化後のカルボキシル含有高飽和ニトリルゴム中の窒素含量を測定することにより算出した。

10

アクリル酸メトキシエチル単位の含有割合は、上記各単量体単位の残部として算出した。

【0085】

ヨウ素価

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのヨウ素価は、JIS K 6235に準じて測定した。

【0086】

ムーニー粘度

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのムーニー粘度（ポリマー・ムーニー）は、JIS K 6300に従って測定した（単位は〔ML₁₊₄、100

20

【0087】

常態物性（引張強さ、破断伸び、100%引張応力、硬さ）

ニトリルゴム組成物を、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分間プレス成形してシート状の一次架橋物を得た。次いで、得られた一次架橋物をギヤー式オープンに移して170で4時間二次架橋し、得られたシート状のゴム架橋物を3号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。そして、得られたこの試験片を用いて、JIS K 6251に従い、ゴム架橋物の引張強さ、破断伸びおよび100%引張応力を、また、JIS K 6253に従い、デュロメータ硬さ試験機（タイプA）を用いてゴム架橋物の硬さを、それぞれ測定した。

30

【0088】

圧縮永久歪み（Disk圧縮永久歪み）

金型を用いて、ニトリルゴム組成物を、温度170で25分間プレスすることにより架橋し、直径29mm、高さ12.5mmの円柱型の一次架橋物を得た。次いで、得られた一次架橋物を、ギヤー式オープンにて、さらに170、4時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、円柱型の試験片を得た。そして、得られた試験片を用いて、JIS K 6262に従い、試験片を25%圧縮させた状態で、120の環境下に70時間置いた後、圧縮永久歪み（Disk圧縮永久歪み）を測定した。この値が小さいほど、耐圧縮永久歪み性に優れる。

【0089】

耐サワーガソリン試験

上記常態物性の評価に用いたシート状のゴム架橋物と同様のものを準備し、3号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。得られた試験片を、燃料油としてイソオクタンとトルエンとを体積比1:1で混合したものに、ジラウロイルペルオキシドを5重量%の濃度で溶解させた試験油中に、温度30、48時間の条件にて浸漬させた。そして、48時間経過後のサンプルについて、JIS K 6251および、JIS K 6253に準拠して、浸漬後の引張強さの変化率、破断伸びの変化率、および硬さ変化を、それぞれ「引張強さ変化率 = ([浸漬後の引張強さ - 浸漬前の引張強さ] / 浸漬前の引張強さ) × 100」、「破断伸び変化率 = ([浸漬後の破断伸び - 浸漬前の破断伸び] / 浸漬前の破断伸び) × 100」、および「硬さ変化 = (浸漬後の硬さ - 浸漬前の硬さ)」にしたがって算出

40

50

することで、耐サワーガソリン性の評価を行った。引張強さの変化率、破断伸びの変化率、および硬さ変化の絶対値が0に近いほど、耐サワーガソリン性に優れると判断できる。

【0090】

定応力繰り返し試験

上記常態物性の評価に用いたシート状のゴム架橋物と同様のものを準備し、3号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。そして、得られた試験片について、JIS K6251に準拠した引張試験機を使用して、以下の条件にて定応力繰り返し試験を実施した。チャック間の距離を50mmに設定し、試験片をチャックにはさみ、荷重が0.2Nになるまで引っ張ることで、たるみをとった。次いで、荷重が20Nになるまで、100mm/分の速度で試験片を引っ張った。続いて、チャック間の距離が50mmに戻るまで、100mm/分の速度で試験片を圧縮した。次いで、再び、荷重が20Nになるまで、100mm/分の速度で試験片を引っ張り、続いて、チャック間の距離が50mmに戻るまで、100mm/分の速度で試験片を圧縮した。このような試験片の伸縮を50回繰り返す定応力繰り返し試験を行った。そして、50回の定応力繰り返し試験後の試験片について、「(試験片の50回目の圧縮時に、荷重が0Nになった時のチャック間距離) - (試験開始時における、たるみ取り直後のチャック間距離)」にしたがって、永久伸びを求めた。

10

【0091】

製造例1(カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)の製造)

反応器に、イオン交換水180部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液25部、アクリロニトリル23部、マレイン酸モノn-ブチル6.5部、アクリル酸メトキシエチル30.5部、およびt-ドデシルメルカプタン(分子量調整剤)0.65部の順に仕込み、内部の気体を窒素で3回置換した後、1,3-ブタジエン40部を仕込んだ。そして、反応器を10に保ち、クメンヒドロパーオキシド(重合開始剤)0.06部、還元剤、およびキレート剤適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が83%になった時点で、濃度10重量%のヒドロキノン水溶液(重合停止剤)0.1部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温60で残留単量体を除去し、ニトリルゴムのラテックス(固形分濃度30重量%)を得た。

20

【0092】

そして、上記にて得られたニトリルゴムのラテックスに含有されるゴムの乾燥重量に対するパラジウム含有量が1,000ppmになるように、オートクレーブ中に、ニトリルゴムのラテックスおよびパラジウム触媒(1重量%酢酸パラジウム溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液)を添加して、水素圧3MPa、温度50で6時間水素添加反応を行い、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)のラテックスを得た。

30

【0093】

得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)のラテックスに2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、60で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)を得た。得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)は、カルボキシル基含有量が0.034eph_r、ヨウ素価が9、ポリマー・ムーニー粘度〔ML₁₊₄、100〕は41であった。また、得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)は、アクリロニトリル単位24重量%、ブタジエン単位(水素化されている部分含む)46.6重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位6.5重量%、アクリル酸メトキシエチル単位22.9重量%であった。

40

【0094】

製造例2(カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)の製造)

反応器に、イオン交換水220部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液5部、アクリロニトリル37部、マレイン酸モノn-ブチル4部、およびt-ドデシルメルカプタン(分子量調整剤)0.75部の順に仕込み、内部の気体を窒素で3回置換した後、1,3-ブタジエン57部を仕込んだ。そして、反応器を10に保ち、クメンヒドロパーオキシド(重合開始剤)0.06部、還元剤、およびキレート剤適量

50

を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が40%、および60%になった時点で、それぞれ1部のマレイン酸モノn-ブチルを添加し、重合転化率が85%になった時点で、濃度10重量%のヒドロキノン水溶液(重合停止剤)0.1部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温60で残留単量体を除去し、ニトリルゴムのラテックス(固形分濃度30重量%)を得た。

【0095】

そして、上記にて得られたニトリルゴムのラテックスに含有されるゴムの乾燥重量に対するパラジウム含有量が1,000ppmになるように、オートクレーブ中に、ニトリルゴムのラテックスおよびパラジウム触媒(1重量%酢酸パラジウムアセトン溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液)を添加して、水素圧3MPa、温度50で6時間水素添加反応を行い、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)のラテックスを得た。

10

【0096】

得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)のラテックスに2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、60で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)を得た。得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)は、カルボキシル基含有量が0.030eph r、ヨウ素価が9、ポリマー・ムーニー粘度[ML₁₊₄、100]は44であった。また、得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)は、アクリロニトリル単位35.7重量%、ブタジエン単位(水素化されている部分含む)58.6重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位5.7重量%であった。

20

【0097】

製造例3(カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)の製造)

反応器に、イオン交換水225部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液5部、アクリロニトリル51部、マレイン酸モノn-ブチル4部、およびt-ドデシルメルカプタン(分子量調整剤)1.05部の順に仕込み、内部の気体を窒素で3回置換した後、1,3-ブタジエン26部を仕込んだ。そして、反応器を10に保ち、クメンヒドロパーオキシド(重合開始剤)0.06部、還元剤、およびキレート剤適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が60%になった時点で、19部の1,3-ブタジエンを添加し、重合転化率が85%になった時点で、濃度10重量%のヒドロキノン水溶液(重合停止剤)0.1部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温60で残留単量体を除去し、ニトリルゴムのラテックス(固形分濃度30重量%)を得た。

30

【0098】

そして、上記にて得られたニトリルゴムのラテックスに含有されるゴムの乾燥重量に対するパラジウム含有量が1,000ppmになるように、オートクレーブ中に、ニトリルゴムのラテックスおよびパラジウム触媒(1重量%酢酸パラジウムアセトン溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液)を添加して、水素圧3MPa、温度50で6時間水素添加反応を行い、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)のラテックスを得た。

【0099】

得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)のラテックスに2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、60で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)を得た。得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)は、カルボキシル基含有量が0.032eph r、ヨウ素価が10、ポリマー・ムーニー粘度[ML₁₊₄、100]は48であった。また、得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)は、アクリロニトリル単位43.4重量%、ブタジエン単位(水素化されている部分含む)50.6重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位6.0重量%であった。

40

【0100】

製造例4(カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a4)の製造)

反応器に、イオン交換水180部、濃度10重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナト

50

リウム水溶液 25 部、アクリロニトリル 20.4 部、マレイン酸モノ n - ブチル 5 部、アクリル酸 n - ブチル 35.2 部、t - ドデシルメルカプタン（分子量調整剤（第 2 アルキルチオール化合物））0.35 部、および 2, 2, 4, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ヘプタンチオール（分子量調整剤（第 1 アルキルチオール化合物））0.03 部を、この順に仕込み、内部の気体を窒素で 3 回置換した後、1, 3 - ブタジエン 39.4 部を仕込んだ。次いで、反応器内を 10 に保ち、クメンヒドロパーオキシド（重合開始剤）0.1 部、還元剤、およびキレート剤適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続した。そして、重合転化率が 90% になった時点で、濃度 10 重量% のヒドロキノン水溶液（重合停止剤）0.1 部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温 60 のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、ニトリルゴムのラテックス（固形分濃度約 30 重量%）を得た。

10

【0101】

そして、上記にて得られたニトリルゴムのラテックスに含有されるゴムの乾燥重量に対するパラジウム量が 2,000 重量 ppm になるように、オートクレーブ中に、ニトリルゴムのラテックスおよびパラジウム触媒（1 重量% 酢酸パラジウムアセトン溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液）を添加して、水素圧 3 MPa、温度 50 で 6 時間水素添加反応を行い、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a4）のラテックスを得た。

【0102】

そして、得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a4）のラテックスに 2 倍容量のメタノールを加えて凝固した後、濾過して固形物（クラム）を取り出し、これを 60 で 12 時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a4）を得た。得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a4）の組成は、アクリロニトリル単位 20.8 重量%、ブタジエン単位（飽和化されている部分を含む）44.2 重量%、マレイン酸モノ n - ブチル単位 4.5 重量%、アクリル酸 n - ブチル単位 30.5 重量% であり、ヨウ素価は 10 であった。

20

【0103】

製造例 5（高飽和ニトリルゴム（a'5）の製造）

反応器に、イオン交換水 200 部、および炭酸ナトリウム 0.2 部を仕込み、炭酸ナトリウムを溶解させた後、脂肪酸カリウム石鹼（脂肪酸のカリウム塩）2.25 部を添加して石鹼水溶液を調製した。そして、得られた石鹼水溶液に、アクリロニトリル 13 部、アクリル酸 n - ブチル 29 部、t - ドデシルメルカプタン 0.45 部をこの順に仕込み、内部の気体を窒素で 3 回置換した後、1, 3 - ブタジエン 21 部を仕込んだ。次いで、反応器内を 5 に保ち、クメンヒドロパーオキシド（重合開始剤）0.1 部、還元剤、およびキレート剤適量を仕込み、重合反応を開始した。そして、重合転化率が 60% になった時点で、アクリロニトリル 12 部、1, 3 - ブタジエン 25 部を添加し、重合転化率が 85% になった時点で、濃度 10% のヒドロキノン（重合停止剤）水溶液 0.1 部を加えて重合反応を停止し、水温 60 のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去して、ニトリルゴムのラテックス（固形分濃度約 25 重量%）を得た。

30

【0104】

次いで、上記にて得られたラテックスを、そのニトリルゴム分に対して 3 重量% となる量の硫酸アルミニウムの水溶液に加えて攪拌してラテックスを凝固し、水で洗浄しつつ濾別した後、60 で 12 時間真空乾燥してニトリルゴムを得た。

40

【0105】

そして、得られたニトリルゴムを、濃度 12% となるようにアセトンに溶解し、これをオートクレーブに入れ、パラジウム・シリカ触媒をニトリルゴムに対して 500 重量 ppm 加え、水素圧 3.0 MPa で水素添加反応を行なった。水素添加反応終了後、大量の水の中に注いで凝固させ、濾別および乾燥を行なうことで高飽和ニトリルゴム（a'5）を得た。得られた高飽和ニトリルゴム（a'5）の組成は、アクリロニトリル単位 25.6 重量%、アクリル酸 n - ブチル単位 29.4 重量%、ブタジエン単位（飽和化されている部分を含む）45 重量% であり、ヨウ素価は 15 であった。また、高飽和ニトリルゴム（a

50

’ 5) について、上記方法にしたがって、カルボキシル基含有量を測定したところ、検出限界以下であり、カルボキシル基を実質的に含有しないものであった。

【 0 1 0 6 】

実施例 1

バンパリーミキサを用いて、製造例 1 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 1) 1 0 0 部に、MTカーボン (C a n c a r b 社製、商品名「 T h e r m a x M T 」)、サーマルブラック、N 9 9 0、平均粒子径 0 . 2 8 μ m、窒素吸着比表面積：約 9 m² / g) 1 0 0 部、トリメリット酸トリ - 2 - エチルヘキシル (A D E K A 社製、商品名「 アデカサイザー C - 8 」、可塑剤) 2 0 部、4 , 4 ’ - ジ - (, - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (大内新興化学社製、商品名「 ノクラック C D 」、老化防止剤) 1 . 5 部、ステアリン酸 1 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル (東邦化学工業社製、商品名「 フォスファノール R L 2 1 0 」、加工助剤) 1 部を添加して、5 0 で 5 分間混合した。次いで、得られた混合物を 5 0 のロールに移して、エチレングリコールのジシクロヘキシルアミン塩と長鎖アルコールの混合物 (大内新興化学工業社製、商品名「 ノックマスター E G S 」、エチレングリコールのジシクロヘキシルアミン塩 8 0 重量%、および長鎖アルコール (1 - テトラデカノール、1 - ヘキサデカノール、1 - オクタデカノール) 2 0 重量% からなるもの、塩基性架橋促進剤) 4 部、ヘキサメチレンジアミンカルバメート (デュポндаウエラストマー社製、商品名「 D i a k # 1 」、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン架橋剤) 2 . 2 部を配合して、混練することにより、ニトリルゴム組成物を得た。

10

20

【 0 1 0 7 】

そして、上述した方法により、上記にて調製したニトリルゴム組成物を用いてゴム架橋物を得て、得られたゴム架橋物について、常態物性 (引張強さ、破断伸び、1 0 0 % 引張応力、硬さ)、圧縮永久歪み (D i s k 圧縮永久歪み)、耐サワーガソリン性、および永久伸びの測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

実施例 2 ~ 4

MTカーボンの配合量を 1 0 0 部から、1 2 0 部 (実施例 2)、1 5 0 部 (実施例 3)、および 1 9 0 部 (実施例 4) に、それぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果

30

【 0 1 0 9 】

実施例 5

製造例 1 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 1) 1 0 0 部に代えて、製造例 2 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 2) 1 0 0 部を使用するとともに、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を 2 . 2 部から 2 . 1 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にして、ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

実施例 6

製造例 1 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 1) 1 0 0 部に代えて、製造例 3 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 3) 1 0 0 部を使用するとともに、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を 2 . 2 部から 1 . 8 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にして、ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 1 1 】

実施例 7

製造例 1 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 1) 1 0 0 部に代えて、製造例 4 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a 4) 1 0 0 部を使用するとともに、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を 2 . 2 部から 1 . 7 部に変

50

更した以外は、実施例 2 と同様にして、ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 2 】

比較例 1

MTカーボン 100 部の代わりに、FEFカーボン（東海カーボン社製、商品名「シーストSO」、ファーンブラック、N550、平均粒子径 0.043 μm、窒素吸着比表面積：42 m² / g）60 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 3 】

比較例 2

MTカーボンの配合量を 100 部から 220 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 4 】

比較例 3

バンパリーミキサを用いて、製造例 5 で得られた高飽和ニトリルゴム（a'5）100 部に、MTカーボン（Cancar社製、商品名「Thermax MT」）130 部、トリメリット酸トリ - 2 - エチルヘキシル（ADEKA社製、商品名「アデカサイザー C - 8」、可塑剤）20 部、4,4' - ジ - (, - ジメチルベンジル)ジフェニルアミン（大内新興化学社製、商品名「ノクラックCD」、老化防止剤）1.5 部、2 - メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩（大内新興化学工業社製、老化防止剤、ノクラック MBZ）1.5 部、およびステアリン酸 1 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、1,3 - ビス（t - ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（有機過酸化物）40%品（ハーキュレス社製、バルカップ 40KE）8 部を配合して、混練することにより、ニトリルゴム組成物を得た。

【 0 1 1 5 】

そして、得られた架橋性ゴム組成物を用いて、二次架橋の条件を 150 、4 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてゴム架橋物を得て、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

【表 1】

表 1

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3			
ニトリルゴム組成物の組成													
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a1)	100	100	100	100				100	100				
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)					100								
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)						100							
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a4)							100						
高飽和ニトリルゴム(a5)												100	
MTカーボン(N990)	100	120	150	190	120	120	120			220	130		
FEFカーボン(N550)								60					
トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
4,4'-ジ-(α, α -ジメチルペンジル)ジフェニルアミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
2-メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩												1.5	
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
ポリオキシエチレンアキルエーテルリン酸エステル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
エチレンジクロールのジシクロヘキシルアミン塩(80重量%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
ヘキサメチレンジアミンカルバメート	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	1.8	1.7	2.2	2.2	2.2	2.2	8	
1,3-ビス(テ-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(40%品)													
常態物性													
引張強さ (MPa)	14.6	15.2	17.4	20.3	17.9	17.8	17.1	21.1	22.8	13.6			
破断伸び (%)	220	190	170	160	240	260	190	200	130	320			
100%引張応力 (MPa)	7.10	8.06	14.3	18.9	5.24	4.97	8.55	10.0	21.1	4.56			
硬さ (Duro A)	67	72	80	95	74	75	75	72	99	70			
耐圧縮永久歪み性 (Disk形状)													
圧縮永久歪み率 (%)	7	7	10	12	6	9	8	6	13	12			
耐サワーガソリン性													
引張強さ(試験油浸漬後) (MPa)	6.95	6.86	8.45	9.17	7.88	9.79	7.01	7.14	9.23	6.42			
引張強さ変化率 (%)	-52	-55	-51	-55	-56	-45	-59	-66	-60	-53			
破断伸び(試験油浸漬後) (%)	100	90	80	70	110	130	80	80	50	130			
破断伸び変化率 (%)	-55	-53	-53	-56	-54	-50	-58	-60	-62	-59			
硬さ(試験油浸漬後) (Duro A)	57	62.3	72	87	62	68	62	61.1	90	48			
硬さ変化 (pts)	-10	-10	-8	-8	-12	-7	-13	-11	-9	-22			
定応力繰り返し試験													
永久伸び (mm)	0.96	0.77	0.65	0.63	0.89	0.96	0.81	1.2	1.1	3.3			

【0117】

表 1 より、
 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を 5 ~ 60 重量% の割合で含有し、ヨウ素価が 120 以下であるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) 100 部に対して、100 重量部以上、200 重量部未満のカーボンブラック (b) と、ポリア

ミン系架橋剤(c)とを含有するニトリルゴム組成物を用いて得られたゴム架橋物は、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐サワーガソリン性に優れ、定応力繰返し試験にて、特に永久伸びが小さく、良好な結果であった(実施例1~7)。

【0118】

一方、カーボンブラック(b)の配合量を60部とした場合には、得られるゴム架橋物は、耐サワーガソリン性に劣り、定応力繰返し試験にて、永久伸びが大きくなる結果となった(比較例1)。

また、カーボンブラック(b)の配合量を220部とした場合には、得られるゴム架橋物は、耐サワーガソリン性(特に、引張強さ変化率および破断伸び変化率)に劣り、定応力繰返し試験にて、永久伸びが大きくなる結果となった(比較例2)。

さらに、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)の代わりに、カルボキシル基を含有しない高飽和ニトリルゴム(a'5)を使用した場合には、耐サワーガソリン性(特に、硬さ変化)に劣り、定応力繰返し試験にて、永久伸びが大きくなる結果となった(比較例3)。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-222891(JP,A)
特開2008-056793(JP,A)
国際公開第2014/050853(WO,A1)
国際公開第2010/038720(WO,A1)
特開昭57-109814(JP,A)
特開昭58-005347(JP,A)
特開昭58-025336(JP,A)
特開2003-313539(JP,A)
国際公開第2014/175415(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 7/00 - 21/02
C08K 3/00 - 13/08
CAplus/REGISTRY(STN)