



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114555660 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(21) 申请号 202080072905.3

(22) 申请日 2020.10.28

(30) 优先权数据

2019-200731 2019.11.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/040508 2020.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/090748 JA 2021.05.14

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边恭彰 后藤邦博

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11413

专利代理师 陈玲 刘继富

(51) Int.Cl.

*C08F 220/28* (2006.01)

*C08F 220/44* (2006.01)

*C08F 222/16* (2006.01)

*C08F 236/06* (2006.01)

*C08F 236/08* (2006.01)

*C08F 8/04* (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

含腈基共聚物橡胶

(57) 摘要

本发明提供了一种含腈基共聚物橡胶,其含有15重量%以上且小于28重量%的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)、10~50重量%的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)、22~74重量%的共轭二烯单体单元(c)以及1~10重量%的含羧基单体单元(d),上述含腈基共聚物橡胶的碘值为120以下,上述共轭二烯单体单元(c)的至少一部分被氢化,上述共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例为5重量%以上且小于33重量%。

1. 一种含腈基共聚物橡胶,其含有15重量%以上且小于28重量%的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)、10~50重量%的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)、22~74重量%的共轭二烯单体单元(c)以及1~10重量%的含羧基单体单元(d),

所述含腈基共聚物橡胶的碘值为120以下,

所述共轭二烯单体单元(c)的至少一部分被氢化,所述共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例为5重量%以上且小于33重量%。

2. 根据权利要求1所述的含腈基共聚物橡胶,其中,含有异戊二烯单元和1,3-丁二烯单元作为所述共轭二烯单体单元(c)。

3. 根据权利要求1或2所述的含腈基共聚物橡胶,其中,所述含羧基单体单元(d)为 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和二羧酸单酯单体单元。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的含腈基共聚物橡胶,其中,所述 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)是具有碳原子数为2~18的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯。

5. 一种交联性橡胶组合物,其含有权利要求1~4中任一项所述的含腈基共聚物橡胶和交联剂。

6. 一种橡胶交联物,其是将权利要求5所述的交联性橡胶组合物交联而成的。

## 含腈基共聚物橡胶

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含腈基共聚物橡胶,更详细而言,涉及能够形成耐寒性、耐油中溶胀性和耐油中固化性优异的橡胶交联物的含腈基共聚物橡胶。

### 背景技术

[0002] 与丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶等主链结构中碳-碳间不饱和键多的通常的含腈基共聚物橡胶相比,氢化丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶所代表的部分饱和化含腈基共聚物橡胶的耐热性、耐油性、耐臭氧性等优异。但另一方面,部分饱和化含腈基共聚物橡胶根据腈基含量、碳-碳间的键中的不饱和键的比例等,有时耐寒性比常见的含腈基共聚物橡胶差。

[0003] 对于这样的情况,专利文献1中提出了如下的部分饱和化含腈基共聚物橡胶,其包含不饱和腈单体单元、丁二烯单体单元及异戊二烯单体单元,丁二烯单体单元与异戊二烯单体单元的摩尔比为3:1或小于该值。此外,在专利文献1中,记载了还可以以通常不超过约10%的程度的量包含 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酸、不饱和酸的酯等其它单体。然而,使用该专利文献1中记载的含部分饱和化腈基共聚物橡胶得到的橡胶交联物虽然耐寒性得到了某种程度上的改善,但是耐油中溶胀性、耐油中固化性不充分。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2004-506087号公报。

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,本发明的目的在于提供一种含腈基共聚物橡胶,其能够形成耐寒性、耐油中溶胀性(在油中的体积变化小)及耐油中固化性(在包含稠合芳香族化合物的油中的硬度变化小)优异的橡胶交联物。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现,在含有15重量%以上且小于28重量%的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和腈单体单元、10~50重量%的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元、22~74重量%的共轭二烯单体单元以及1~10重量%的含羧基单体单元且碘值为120以下的含腈基共聚物橡胶中,使共轭二烯单体单元中的异戊二烯单元的比例为5重量%以上且小于33重量%,由此能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0011] 即,根据本发明,可提供一种含腈基共聚物橡胶,其含有15重量%以上且小于28重量%的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)、10~50重量%的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)、22~74重量%的共轭二烯单体单元(c)以及1~10重量%的含羧基单体单元(d),上述含腈基共聚物橡胶的碘值为120以下,

[0012] 上述共轭二烯单体单元(c)的至少一部分被氢化,上述共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例为5重量%以上且小于33重量%。

[0013] 本发明的含腈基共聚物橡胶优选含有异戊二烯单元和1,3-丁二烯单元作为上述共轭二烯单体单元(c)。

[0014] 在本发明的含腈基共聚物橡胶中,优选上述含羧基单体单元(d)为 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和和二羧酸单酯单体单元。

[0015] 在本发明的含腈基共聚物橡胶中,优选上述 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)是具有碳原子数为2~18的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯。

[0016] 此外,根据本发明,可提供一种含有上述含腈基共聚物橡胶和交联剂的交联性橡胶组合物。

[0017] 进而,根据本发明,可提供一种将上述交联性橡胶组合物交联而成的橡胶交联物。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,能够提供一种能够形成耐寒性、耐油中溶胀性(在油中的体积变化小)和耐油中固化性(在包含稠合芳香族化合物的油中的硬度变化小)优异的橡胶交联物的含腈基共聚物橡胶,还能够提供使用该含腈基共聚物橡胶得到的耐寒性、耐油中溶胀性及耐油中固化性优异的橡胶交联物。

## 具体实施方式

[0020] <含腈基共聚物橡胶>

[0021] 本发明的含腈基共聚物橡胶含有15重量%以上且小于28重量%的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和和腈单体单元(a)、10~50重量%的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)、22~74重量%的共轭二烯单体单元(c)以及1~10重量%的含羧基单体单元(d),上述含腈基共聚物橡胶的碘值为120以下,上述共轭二烯单体单元(c)的至少一部分被氢化,上述共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例为5重量%以上且小于33重量%。

[0022] 作为形成 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体,只要是具有腈基的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和化合物则没有限定,可举出:丙烯腈; $\alpha$ -氯丙烯腈、 $\alpha$ -溴丙烯腈等 $\alpha$ -卤代丙烯腈;甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等 $\alpha$ -烷基丙烯腈等。在这些之中,优选丙烯腈和甲基丙烯腈,特别优选丙烯腈。 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体可以单独使用一种、也可以并用多种。

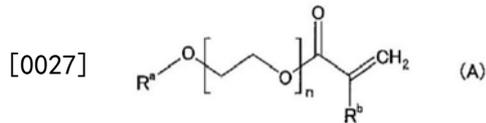
[0023] 本发明的含腈基共聚物橡胶中的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)在全部单体单元中的含有比例为15重量%以上且小于28重量%,优选为18重量%以上且27重量%以下,更优选为20重量%以上且26重量%以下,进一步优选为22重量%以上且26重量%以下。当 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)的含有比例过少时,得到的橡胶交联物的耐油中溶胀性降低。另一方面,当 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)的含有比例过多时,得到的橡胶交联物的耐寒性降低。

[0024] 作为形成 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)的 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体,可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等具有碳原子数为1~18的烷基的(甲基)丙烯酸酯(“甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯”的简写。下同。);丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基丙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、丙烯酸乙氧基十二烷基酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯、甲基丙烯酸乙氧基戊酯等具有碳原子数为2~18的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯;丙烯酸- $\alpha$ -氰基乙酯、甲基丙烯酸- $\alpha$ -氰基乙酯、甲基丙烯酸氰基丁酯等具有碳原

子数为2~12的氰基烷基的(甲基)丙烯酸酯;丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等具有碳原子数为1~12的羟基烷基的(甲基)丙烯酸酯;丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸四氟丙酯等具有碳原子数为1~12的氟烷基的(甲基)丙烯酸酯;PEG(甲基)丙烯酸酯等。

[0025] 作为PEG(甲基)丙烯酸酯,可举出例如下述通式(A)所表示的化合物等。

[0026] [化学式1]

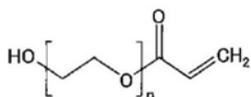


[0028] 上述通式(A)中, $R^a$ 为氢原子或者支链状或非支链状的碳原子数为1~20的烷基,优选为甲基、乙基、丁基或乙基己基。 $n$ 为1~8的整数,优选为2~8的整数,更优选为2~5的整数,进一步优选为3。此外, $R^b$ 为氢原子或甲基。

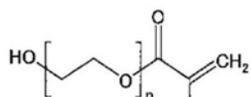
[0029] 另外,“PEG(甲基)丙烯酸酯”中的“PEG”表示具有1个乙二醇单元的单乙二醇链节(section)(PEG-1; $n=1$ )和具有2~8个乙二醇重复单元的聚乙二醇链节(PEG-2~PEG-8; $n=2\sim 8$ )两者。

[0030] 作为PEG(甲基)丙烯酸酯,优选下述式(B)~(K)所表示的化合物。另外,下述式(B)~(K)中, $n$ 为1~8的整数,优选为2~8的整数,更优选为3~8的整数,进一步优选为3。

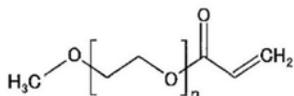
[0031] [化学式2]



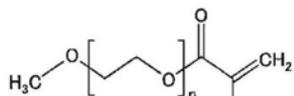
聚乙二醇丙烯酸酯(式(B))



聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式(C))

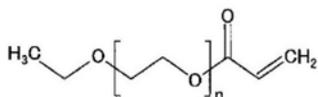


甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式(D))

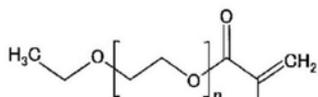


甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式(E))

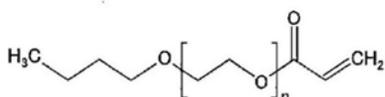
[0032]



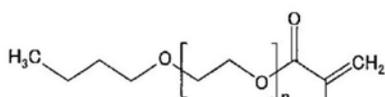
乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式(F))



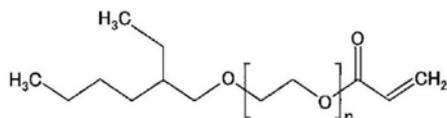
乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式(G))



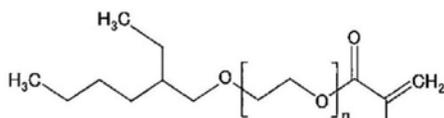
丁氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式(H))



丁氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式(I))



乙基己氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式(J))



乙基己氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式(K))

[0033] 关于甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(上述式(D))的其它通常使用的名称,例如为聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、丙烯酰基-PEG、甲氧基-PEG丙烯酸酯、甲氧基聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(乙二醇)单甲基醚单丙烯酸酯或mPEG丙烯酸酯。

[0034] 这些PEG(甲基)丙烯酸酯已被市售,例如Arkema销售的商品名为Sartomer(注册商标)的产品、Evonik销售的商品名为Visiomer(注册商标)的产品、或者Sigma Aldrich销售的产品。

[0035] 在这些之中,从能够进一步提高得到的橡胶交联物的耐寒性和耐油中溶胀性的观点出发,优选具有碳原子数为1~18的烷基的(甲基)丙烯酸酯和具有碳原子数为2~18的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯,更优选丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯,特别优选甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯。另外,从能够特别提高耐油中溶胀性的观点出发,优选具有碳原子数为1~18的烷基的(甲基)丙烯酸酯,从能够特别提高耐寒性的观点出发,优选具有碳原子数为2~18的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯。 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体可以单独使用一种、也可以并用多种。

[0036] 本发明的含腈基共聚物橡胶中的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)在全部单体单元中的含有比例为10~50重量%,优选为15~45重量%,更优选为20~40重量%,进一步优选为25~35重量%,特别优选为26~30重量%。当 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)的含有比例过少时,得到的橡胶交联物的耐寒性、耐油中溶胀性恶化。另一方面,当 $\alpha$ , $\beta$ -

烯属不饱和单羧酸酯单体单元 (b) 的含有比例过多时,得到的橡胶交联物的耐油中溶胀性恶化。

[0037] 作为形成共轭二烯单体单元 (c) 的共轭二烯单体,可举出1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等。

[0038] 本发明的含腈基共聚物橡胶中的共轭二烯单体单元 (c) 在全部单体单元中的含有比例为22~74重量%,优选为25~65重量%,更优选为30~55重量%,进一步优选为40~50重量%,特别优选为42~48重量%。当共轭二烯单体单元 (c) 的含有比例过少时,得到的橡胶交联物的橡胶弹性差,另一方面,当共轭二烯单体单元 (c) 的含有比例过多时,得到的橡胶交联物的耐热性、耐化学稳定性受损。另外,在本发明的含腈基共聚物橡胶中,共轭二烯单体单元 (c) 以至少一部分被氢化的状态被含有。因此,上述含有比例是还包含以被氢化的状态含有的共轭二烯单体单元 (c) 的比例。

[0039] 此外,本发明的含腈基共聚物橡胶至少包含异戊二烯单元作为共轭二烯单体单元 (c),而且共轭二烯单体单元 (c) 中的异戊二烯单元的含有比例为5重量%以上且小于33重量%的范围。另外,在本发明的含腈基共聚物橡胶中,异戊二烯单元也是以至少一部分被氢化的状态被含有,因此上述含有比例是还包含以被氢化的状态含有的异戊二烯单元的比例。根据本发明,通过使共轭二烯单体单元 (c) 中的异戊二烯单元的含有比例为上述范围,能够使得到的橡胶交联物的耐寒性、耐油中溶胀性及耐油中固化性高度平衡,特别是能够进一步改善耐寒性。此外,通过使共轭二烯单体单元 (c) 中的异戊二烯单元的含有比例为上述范围,在进行共轭二烯单体单元 (c) 的氢化时,能够比较容易地进行氢化反应,由此,即使在减少比较昂贵的氢化催化剂的使用量的情况下,也能够得到期望的碘值,结果能够以优异的生产率实现优异的耐热性。在本发明的含腈基共聚物橡胶中,从能够进一步提高得到的橡胶交联物的耐油中固化性的观点出发,共轭二烯单体单元 (c) 中的异戊二烯单元的含有比例优选为10重量%以上且小于33重量%,更优选为15~30重量%,进一步优选为19~30重量%,更进一步优选为21~30重量%,特别优选为24~30重量%,最优选为24~28重量%。

[0040] 另外,在本发明的含腈基共聚物橡胶中,作为共轭二烯单体单元 (c),含有上述比例的异戊二烯单元和由除异戊二烯单元以外的1种或2种以上的共轭二烯单体构成的单元即可,特别是从能够使得到的橡胶交联物的耐油中固化性和耐寒性的平衡更加优异的观点出发,作为共轭二烯单体单元 (c),优选含有异戊二烯单元和1,3-丁二烯单元。

[0041] 共轭二烯单体单元 (c) 中的除异戊二烯单元以外的由共轭二烯单体构成的单元的含有比例超过67重量%且为95重量%以下,优选超过67重量%且为90重量%以下,更优选为70~85重量%,进一步优选为70~81重量%,更进一步优选为70~79重量%,特别优选为70~76重量%,最优选为72~76重量%。

[0042] 此外,在本发明的含腈基共聚物橡胶中,共轭二烯单体单元 (c) 中的异戊二烯单元的含有比例在上述范围内即可,本发明的含腈基共聚物橡胶中的异戊二烯单元的含有比例(构成含腈基共聚物橡胶的全部单体单元中的异戊二烯单元的含有比例)优选为1~20重量%,更优选为5~15重量%,进一步优选为5~9重量%。通过使含腈基共聚物橡胶中的异戊二烯单元的含有比例为上述范围,能够进一步提高耐寒性。

[0043] 作为形成含羧基单体单元 (d) 的含羧基单体,只要能够与 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体

共聚、且具有1个以上未被酯化等的未取代的(自由的)羧基则没有特别限定。通过使用含羧基单体,能够在本发明的含腈基共聚物橡胶中导入羧基。

[0044] 作为本发明使用的含羧基单体,可举出例如 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸单体、 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和多元羧酸单体和 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和二羧酸单酯单体等。此外,含羧基单体中也包含这些单体的羧基形成为羧酸盐的单体。进而, $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和多元羧酸的酸酐由于在共聚后酸酐基裂解形成羧基,因此也能够用作含羧基单体。

[0045] 作为 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸单体,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等。

[0046] 作为 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和多元羧酸单体,可举出:富马酸、马来酸等丁烯二酸;衣康酸;柠康酸;中康酸;戊烯二酸;烯丙基丙二酸;芸康酸等。此外,作为 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和多元羧酸的酸酐,可举出马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等。

[0047] 作为 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和二羧酸单酯单体,可举出:马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丙酯、马来酸单正丁酯等马来酸单烷基酯;马来酸单环戊酯、马来酸单环己酯、马来酸单环庚酯等马来酸单环烷基酯;马来酸单甲基环戊酯、马来酸单乙基环己酯等马来酸单烷基环烷基酯;富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单丙酯、富马酸单正丁酯等富马酸单烷基酯;富马酸单环戊酯、富马酸单环己酯、富马酸单环庚酯等富马酸单环烷基酯;富马酸单甲基环戊酯、富马酸单乙基环己酯等富马酸单烷基环烷基酯;柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、柠康酸单丙酯、柠康酸单正丁酯等柠康酸单烷基酯;柠康酸单环戊酯、柠康酸单环己酯、柠康酸单环庚酯等柠康酸单环烷基酯;柠康酸单甲基环戊酯、柠康酸单乙基环己酯等柠康酸单烷基环烷基酯;衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单丙酯、衣康酸单正丁酯等衣康酸单烷基酯;衣康酸单环戊酯、衣康酸单环己酯、衣康酸单环庚酯等衣康酸单环烷基酯;衣康酸单甲酯环戊酯、衣康酸单乙基环己酯等衣康酸单烷基环烷基酯等。

[0048] 含羧基单体可以单独使用一种、也可以并用多种。在含羧基单体之中,从使耐压缩永久变形性的提高效果变得显著的方面出发,优选 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和二羧酸单酯单体,更优选 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和二羧酸单烷基酯单体,进一步优选马来酸单烷基酯,特别优选马来酸单正丁酯。

[0049] 在含有含羧基单体单元(d)的情况下,本发明的含腈基共聚物橡胶中的含羧基单体单元(d)在全部单体单元中的含有比例为1~10重量%,优选为2~9重量%,更优选为3~8重量%,进一步优选为3~7重量%。当含羧基单体单元(d)的含有比例过少时,得到的橡胶交联物的耐油中固化性恶化,另一方面,当含羧基单体单元(d)的含有比例过多时,得到的橡胶交联物的耐油中溶胀性恶化。此外,通过使含羧基单体单元(d)的含有比例为上述范围,在进行共轭二烯单体单元(c)的氢化时,能够比较容易地进行氢化反应,由此,即使在减少比较昂贵的氢化催化剂的使用量的情况下,也能够得到期望的碘值,结果能够以优异的生产率实现优异的耐热性。

[0050] 此外,本发明的含腈基共聚物橡胶除含有 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)、 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)、共轭二烯单体单元(c)以及含羧基单体单元(d)之外,还可以含有能够与形成这些的单体共聚的其它单体的单元。作为这样的其它单体,可举例示出乙烯、 $\alpha$ -烯炔单体、芳香族乙烯基单体、含氟乙烯基单体、共聚性抗老化剂等。

[0051] 作为 $\alpha$ -烯炔单体,优选碳原子数为3~12的 $\alpha$ -烯炔单体,可举出例如丙烯、1-丁烯、

4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0052] 作为芳香族乙烯基单体,可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基吡啶等。

[0053] 作为含氟乙烯基单体,可举出:氟乙基乙烯基醚、氟丙基乙烯基醚、邻三氟甲基苯乙烯、五氟苯甲酸乙烯酯、二氟乙烯、四氟乙烯等。

[0054] 作为共聚性抗老化剂,可举出N-(4-苯胺基苯基)丙烯酰胺、N-(4-苯胺基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(4-苯胺基苯基)肉桂酰胺、N-(4-苯胺基苯基)巴豆酰胺、N-苯基-4-(3-乙烯基苄氧基)苯胺、N-苯基-4-(4-乙烯基苄氧基)苯胺等。

[0055] 本发明的含腈基共聚物橡胶中的能够共聚的其它单体的单元在全部单体单元中的含有比例优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为10重量%以下。

[0056] 本发明的含腈基共聚物橡胶的碘值为120以下,优选为80以下,更优选为60以下,进一步优选为50以下,更进一步优选为15以下,特别优选为9以下。另外,碘值的下限没有特别限定,通常为1以上。当碘值过高时,得到的橡胶交联物的耐热性和耐臭氧性可能会降低。根据本发明,通过使共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的含有比例为上述范围,在进行共轭二烯单体单元(c)的氢化时,能够比较容易地进行氢化反应,由此,即使在减少比较昂贵的氢化催化剂的使用量的情况下,也能够使碘值为上述范围,结果能够以优异的生产率实现优异的耐热性(通过降低碘值而得到的优异的耐热性)。

[0057] 本发明的含腈基共聚物橡胶的聚合物门尼粘度(ML1+4、100℃)优选为10~200,更优选为15~150,进一步优选为15~100,特别优选为30~90。通过使聚合物门尼粘度为10以上,得到的橡胶交联物的机械特性变得良好。此外,通过使聚合物门尼粘度为200以下,在添加交联剂、制成交联性橡胶组合物的情况下的加工性变得良好。

[0058] 本发明的含腈基共聚物橡胶的制造方法没有特别限定,能够通过将上述的单体共聚,将得到的共聚物中的碳-碳双键氢化来制备。聚合方法没有特别限定,根据公知的乳液聚合法、溶液聚合法即可,但从工业生产率的观点出发,优选乳液聚合法。在乳液聚合时,除使用乳化剂、聚合引发剂、分子量调节剂之外,还能够使用通常使用的聚合辅助材料。

[0059] 作为乳化剂,没有特别限定,可举出例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等非离子性乳化剂;肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸和亚麻酸等脂肪酸的盐、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐、高级醇硫酸酯盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子性乳化剂; $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羧酸的磺酸盐、 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羧酸的硫酸酯、磺基烷基芳基醚等共聚性乳化剂等。相对于100重量份的用于聚合的单体,乳化剂的添加量优选为0.1~10重量份,更优选为0.5~5重量份。

[0060] 作为聚合引发剂,只要是自由基引发剂则没有特别限定,能够举出:过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过磷酸钾、过氧化氢等无机过氧化物;叔丁基过氧化物、枯烯过氧化氢、萘烷过氧化氢、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、乙酰基过氧化物、异丁酰基过氧化物、辛酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、叔丁基过氧化异丁酸酯等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮双(环己烷甲腈)、偶氮二异丁酸甲酯等偶氮化合物等。这些聚合引发剂能够单独使用或组合使用2种以上。作为聚合引发剂,优选无机或有机的过氧化物。在使用过氧化物作为聚合引发剂的情况下,也能够与亚硫酸氢钠、硫酸亚铁等还原剂组合来用作氧化还原系聚合引发剂。相对于100重量份的用于聚合的单体,聚合引发剂的添加量优选为0.01~2重量份。

[0061] 作为分子量调节剂,没有特别限定,可举出:叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、辛基硫醇等硫醇类;四氯化碳、二氯甲烷、二溴甲烷等卤化烃; $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体;二硫化四乙基秋兰姆、二硫化双五亚甲基秋兰姆、二硫化二异丙基黄原酸酯等含硫化合物等。这些能够单独使用或组合使用2种以上。尤其优选硫醇类,更优选叔十二烷基硫醇。相对于100重量份的用于聚合的单体,分子量调节剂的使用量优选为0.1~0.8重量份。

[0062] 乳液聚合的介质通常使用水。相对于100重量份的用于聚合的单体,水的量优选为80~500重量份,更优选为80~300重量份。

[0063] 在乳液聚合时,能够进一步根据需要使用稳定剂、分散剂、pH调节剂、脱氧剂、粒径调节剂等聚合辅助材料。在使用它们的情况下,其种类、使用量都没有特别限定。

[0064] 此外,在本发明中,也可以根据需要对得到的共聚物进行共聚物的氢化(加氢反应)。加氢根据公知的方法即可,可举出:在将乳液聚合得到的共聚物的胶乳凝固后,在油层进行加氢的油层加氢法;将得到的共聚物的胶乳直接进行加氢的水层加氢法等。

[0065] 在以油层加氢法进行加氢的情况下,优选使通过上述乳液聚合制备的共聚物的胶乳经过利用盐析、醇的凝固并经过过滤分离和干燥,溶解在有机溶剂中。接下来,进行加氢反应(油层加氢法),将得到的氢化物注入大量的水中,进行凝固、过滤分离和干燥,由此能够得到本发明的含腈基共聚物橡胶。

[0066] 胶乳的利用盐析的凝固中,能够使用氯化钠、氯化钙、硫酸铝等公知的凝固剂。此外,也可以使用甲醇等醇进行凝固来代替利用盐析的凝固。作为油层加氢法的溶剂,只要是溶解通过乳液聚合得到的共聚物的液态有机化合物则没有特别限定,可优选使用苯、氯苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、四氢呋喃、甲乙酮、乙酸乙酯、环己酮和丙酮等。

[0067] 作为油层加氢法的催化剂,只要是公知的选择性氢化催化剂则能够没有限定地使用,优选钨系催化剂和铈系催化剂,更优选钨系催化剂(乙酸钨、氯化钨和氢氧化钨等)。它们可以并用2种以上,在这种情况下优选以钨系催化剂作为主要的活性成分。这些催化剂通常负载于载体而使用。作为载体,可举例示出二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、硅藻土、活性炭等。催化剂相对于共聚物的使用量优选为10~20000重量ppm,更优选为100~15000重量ppm,进一步优选为500~9500重量ppm。另外,在使用钨系催化剂、铈系催化剂的情况下,使以钨换算计或铈换算计的量在上述范围即可。

[0068] 或者,在以水层加氢法进行加氢的情况下,优选根据需要在通过上述乳液聚合制备的共聚物的胶乳中加水稀释,进行加氢反应。水层加氢法可举出:在氢化催化剂存在下的反应体系中供给氢进行氢化的水层直接加氢法;以及在氧化剂、还原剂和活性剂的存在下还原来进行氢化的水层间接加氢法,在这些之中,优选水层直接加氢法。

[0069] 在水层直接加氢法中,为了防止凝聚,水层中的共聚物的浓度(胶乳状态时的浓度)优选为40重量%以下。氢化催化剂只要是不易在水中分解的化合物,则没有特别限定。作为其具体例,在钨催化剂中,可举出:甲酸、丙酸、月桂酸、琥珀酸、油酸、邻苯二甲酸等羧酸的钨盐;氯化钨、二氯(环辛二烯)钨、二氯(降冰片二烯)钨、六氯化钨(IV)酸铵等钨的氯化物;碘化钨等碘化物;硫酸钨二水合物等。在这些之中,特别优选羧酸的钨盐、二氯(降冰片二烯)钨和六氯化钨(IV)酸铵。氢化催化剂的使用量适当确定即可,相对于通过聚合得到的共聚物,优选为5~20000重量ppm,更优选为10~15000重量ppm。

[0070] 在水层直接加氢法中,在加氢反应结束后除去胶乳中的氢化催化剂。作为该方法,

能够采用例如添加活性炭、离子交换树脂等吸附剂,在搅拌下使其吸附氢化催化剂,接下来过滤或离心分离胶乳的方法。也能够不除去氢化催化剂,使其残留在胶乳中。

[0071] 而且,在水层直接加氢法中,对于像这样得到的加氢反应后的胶乳,进行利用盐析的凝固、过滤分离和干燥等,由此能够得到本发明的含腈基共聚物橡胶。在这种情况下,凝固之后的过滤分离和干燥的工序能够分别通过公知的方法进行。

[0072] <交联性橡胶组合物>

[0073] 本发明的交联性橡胶组合物含有上述本发明的含腈基共聚物橡胶和交联剂。另外,本发明的交联性橡胶组合物可以含有2种以上的含腈基共聚物橡胶作为上述本发明的含腈基共聚物橡胶,例如能够适当组合使用构成含腈基共聚物橡胶的单体单元的种类、含有比例不同的含腈基共聚物橡胶。当举出一个例子时,从使耐寒性和耐油中溶胀性高度平衡的观点出发,能够组合使用含有具有碳原子数为1~18的烷基的(甲基)丙烯酸酯作为 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)的含腈基共聚物橡胶和含有具有碳原子数为2~18的烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯作为 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)的含腈基共聚物橡胶。

[0074] 作为交联剂,能够将本发明的含腈基共聚物橡胶交联即可,没有特别限定,可举出硫交联剂、有机过氧化物交联剂或多胺系交联剂等。

[0075] 作为硫系交联剂,可举出:粉末硫、升华硫、沉降硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等硫;氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、二硫化二苯并噻唑、N,N'-二硫代-双(六氢-2H-氮杂卓-2-酮)、含磷多硫化物、高分子多硫化物等含硫化合物;二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑等供硫性化合物等。这些能够单独使用一种或并用多种。

[0076] 作为有机过氧化物交联剂,可举出二枯基过氧化物、枯烯过氧化氢、叔丁基枯基过氧化物、萘烷过氧化氢、二叔丁基过氧化物、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、1,4-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、1,1-二叔丁基过氧化-3,3-三甲基环己烷、4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基-3-己炔、1,1-二叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基环己烷、过氧化对氯苯甲酰、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、过氧化苯甲酸叔丁酯等。这些能够单独使用一种或并用多种。

[0077] 作为多胺系交联剂,只要是具有2个以上的氨基的化合物或者在交联时成为具有2个以上氨基的化合物的形态的化合物,则没有特别限定,优选脂肪族烃、芳香族烃的多个氢原子被氨基或酰肼结构(-CONHNH<sub>2</sub>所表示的结构,C0表示羰基)取代的化合物和在交联时成为该化合物的形态的化合物。

[0078] 作为多胺系交联剂的具体例,可举出:六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N,N-二亚肉桂基-1,6-己二胺、四亚甲基五胺、六亚甲基二胺肉桂醛加成物等脂肪族多元胺类;4,4-亚甲基二苯胺、间苯二胺、4,4-二氨基二苯基醚、3,4-二氨基二苯基醚、4,4-(间亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4-(对亚苯基二异亚丙基)二苯胺、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、4,4-二氨基苯甲酰苯胺、4,4-双(4-氨基苯氧基)联苯、间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,3,5-苯三胺等芳香族多元胺类;间苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼、2,6-萘二甲酸二酰肼、萘酸二酰肼、草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、谷氨酸二酰肼、己二酸二酰肼、庚二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、

十三烷二酸二酰肼、十二烷二酸二酰肼、丙酮二羧酸二酰肼、富马酸二酰肼、马来酸二酰肼、衣康酸二酰肼、偏苯三酸二酰肼、1,3,5-苯三羧酸二酰肼、乌头酸二酰肼、均苯四酸二酰肼等多元酰肼类。在这些之中,从能够使本发明的效果更进一步显著的方面出发,优选脂肪族多元胺类和芳香族多元胺类,更优选六亚甲基二胺氨基甲酸酯和2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷,特别优选六亚甲基二胺氨基甲酸酯。

[0079] 本发明的交联性橡胶组合物中的交联剂的含量没有特别限定,相对于100重量份的含脒基共聚物橡胶,优选为0.1~20重量份,更优选为1~15重量份。

[0080] 此外,在使用多胺系交联剂作为交联剂的情况下,优选还含有碱性交联促进剂。

[0081] 作为碱性交联促进剂的具体例,可举出下述通式(1)所表示的化合物、具有环状脒结构的碱性交联促进剂、胍系碱性交联促进剂、醛胺系碱性交联促进剂等。

[0082]  $R^1-NH-R^2$  (1)

[0083] (上述通式(1)中, $R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地为能够具有取代基的碳原子数为1~12的烷基或能够具有取代基的碳原子数为5~12的环烷基。)

[0084]  $R^1$ 和 $R^2$ 是能够具有取代基的碳原子数为1~12的烷基、或能够具有取代基的碳原子数为5~12的环烷基,优选为能够具有取代基的碳原子数为5~12的环烷基,特别优选为能够具有取代基的碳原子数为5~8的环烷基。

[0085] 此外, $R^1$ 和 $R^2$ 优选不具有取代基。

[0086] 另外,作为在 $R^1$ 和 $R^2$ 具有取代基的情况下的取代基的具体例,可举出羟基、烷氧基、烷氧基羰基、氨基、卤原子等。

[0087] 此外,在上述通式(1)所表示的化合物中,从能够进一步提高加工性和焦烧稳定性的方面出发,更优选下述通式(2)所表示的化合物。

[0088]  $R^3-NH-R^4$  (2)

[0089] (上述通式(2)中, $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地为能够具有取代基的碳原子数为5~8的环烷基。)

[0090]  $R^3$ 和 $R^4$ 是能够具有取代基的碳原子数为5~8的环烷基,优选为能够具有碳原子数为5或6的取代基的环烷基,特别优选为能够具有碳原子数为6的取代基的环烷基。

[0091] 此外, $R^3$ 和 $R^4$ 优选不具有取代基。

[0092] 另外,作为在 $R^3$ 和 $R^4$ 具有取代基的情况下的取代基的具体例,可举出羟基、烷氧基、烷氧基羰基、氨基、卤原子等。

[0093] 作为上述通式(1)所表示的化合物的具体例,可举出二环戊基胺、二环己基胺、二环庚基胺等二环烷基胺;N-甲基环戊基胺、N-丁基环戊基胺、N-庚基环戊基胺、N-辛基环戊基胺、N-乙基环己基胺、N-丁基环己基胺、N-庚基环己基胺、N-辛基环辛基胺等烷基和环烷基键合于氮原子的仲胺;N-羟甲基环戊基胺、N-羟丁基环己基胺等具有羟基的烷基和环烷基键合于氮原子的仲胺;N-甲氧基乙基环戊基胺、N-乙氧基丁基环己基胺等具有烷氧基的烷基和环烷基键合于氮原子的仲胺;N-甲氧基羰基丁基环戊基胺、N-甲氧基羰基庚基环己基胺等具有烷氧基羰基的烷基和环烷基键合于氮原子的仲胺;N-氨基丙基环戊基胺、N-氨基庚基环己基胺等具有氨基的烷基和环烷基键合于氮原子的仲胺;二(2-氯环戊基)胺、二(3-氯环戊基)胺等具有卤原子的环烷基键合于氮原子的仲胺等,从能够进一步提高加工性和焦烧稳定性的方面出发,优选二环烷基胺,更优选二环戊基胺和二环己基胺,特别优选二环己

基胺。

[0094] 此外,作为具有环状脒结构的碱性交联促进剂,可举出1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯(以下有时简写作“DBU”)和1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬-5-烯(以下有时简写作“DBN”)、1-甲基咪唑、1-乙基咪唑、1-苯基咪唑、1-苄基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-乙基-2-甲基咪唑、1-甲氧基乙基咪唑、1-苯基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-甲基-2-苯基咪唑、1-甲基-2-苄基咪唑、1,4-二甲基咪唑、1,5-二甲基咪唑、1,2,4-三甲基咪唑、1,4-二甲基-2-乙基咪唑、1-甲基-2-甲氧基咪唑、1-甲基-2-乙氧基咪唑、1-甲基-4-甲氧基咪唑、1-甲基-2-甲氧基咪唑、1-乙氧基甲基-2-甲基咪唑、1-甲基-4-硝基咪唑、1,2-二甲基-5-硝基咪唑、1,2-二甲基-5-氨基咪唑、1-甲基-4-(2-氨基乙基)咪唑、1-甲基苯并咪唑、1-甲基-2-苄基苯并咪唑、1-甲基-5-硝基苯并咪唑、1-甲基咪唑啉、1,2-二甲基咪唑啉、1,2,4-三甲基咪唑啉、1,4-二甲基-2-乙基咪唑啉、1-甲基-苯基咪唑啉、1-甲基-2-苄基咪唑啉、1-甲基-2-乙氧基咪唑啉、1-甲基-2-庚基咪唑啉、1-甲基-2-十一烷基咪唑啉、1-甲基-2-十七烷基咪唑啉、1-甲基-2-乙氧基甲基咪唑啉、1-乙氧基甲基-2-甲基咪唑啉等。在这些具有环状脒结构的碱性交联促进剂之中,优选1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯和1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬-5-烯,更优选1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯。

[0095] 作为胍系碱性交联促进剂,可举出四甲基胍、四乙基胍、二苯基胍、1,3-二邻甲苯胍、邻甲苯双胍等。

[0096] 作为醛胺系碱性交联促进剂,可举出正丁醛苯胺、乙醛合氨等。

[0097] 在这些碱性交联促进剂之中,优选上述通式(1)所表示的化合物、胍系碱性交联促进剂和具有环状脒结构的碱性交联促进剂,更优选上述通式(1)所表示的化合物和具有环状脒结构的碱性交联促进剂。

[0098] 另外,上述通式(1)所表示的化合物可以混合有亚烷基二醇、碳原子数为5~20的烷基醇等醇类,还可以包含无机酸和/或有机酸。此外,作为通式(1)所表示的化合物,可以通过通式(1)所表示的化合物与上述无机酸和/或有机酸形成盐,进而与亚烷基二醇形成复合物。此外,上述具有环状脒结构的碱性交联促进剂可以与有机羧酸、烷基磷酸等形成盐。

[0099] 在配合碱性交联促进剂的情况下,相对于100重量份的含脒基共聚物橡胶,本发明的交联性橡胶组合物中的配合量优选为0.1~20重量份,更优选为0.2~15重量份,进一步优选为0.5~10重量份。

[0100] 此外,除了上述之外,本发明的交联性橡胶组合物还能够配合在橡胶领域中通常使用的配合剂,例如:炭黑、二氧化硅等增强剂;碳酸钙、滑石、粘土等填充材料;氧化锌、氧化镁等金属氧化物;甲基丙烯酸锌、丙烯酸锌等 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和羧酸金属盐;共交联剂;交联助剂;交联延迟剂;抗老化剂;抗氧化剂;光稳定剂;伯胺等防焦剂;二乙二醇等活性剂;偶联剂;增塑剂;加工助剂;滑剂;粘合剂;润滑剂;阻燃剂;防霉剂;酸中和剂;抗静电剂;颜料;发泡剂等。只要在不阻碍本发明的目的、效果的范围,这些配合剂的配合量没有特别限定,能够配合与配合目的相应的量。

[0101] 作为偶联剂,可举出例如硅烷偶联剂、铝系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等。

[0102] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,作为其具体例,可举出: $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯甲基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯甲基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基六甲基二硅氮烷、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物等含硫的硅烷偶

联剂； $\gamma$ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基甲基二乙氧基硅烷等含环氧基的硅烷偶联剂；N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等含氨基的硅烷偶联剂； $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含(甲基)丙烯酰氧基的硅烷偶联剂；乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷等含乙烯基的硅烷偶联剂；3-氯丙基三甲氧基硅烷等含氯丙基的硅烷偶联剂；3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等含异氰酸酯基的硅烷偶联剂；对苯乙烯基三甲氧基硅烷等含苯乙烯基的硅烷偶联剂；3-脲基丙基三乙氧基硅烷等含脲基的硅烷偶联剂；二烯丙基二甲基硅烷等含烯丙基的硅烷偶联剂；四乙氧基硅烷等含烷氧基的硅烷偶联剂；二苯基二甲氧基硅烷等含苯基的硅烷偶联剂；三氟丙基三甲氧基硅烷等含氟基的硅烷偶联剂；异丁基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷等含烷基的硅烷偶联剂等。

[0103] 作为铝系偶联剂没有特别限定，作为其具体例，可举出：乙酰烷氧基二异丙醇铝等。

[0104] 作为钛酸酯系偶联剂没有特别限定，作为其具体例，可举出：异丙基三异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、异丙基三(N-氨乙基-氨乙基)钛酸酯、四辛基双[二(十三烷基)亚磷酸酰氧基]钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双[二(十三烷基)]亚磷酸酰氧基钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酰氧基)氧基乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酰氧基)乙撑钛酸酯、四异丙基双(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、异丙基三异硬脂酰基钛酸酯等。这些硅烷偶联剂、铝系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等能够使用1种或并用多种。

[0105] 作为炭黑，可举出例如：炉法炭黑、乙炔炭黑、热裂炭黑、槽法炭黑、奥斯丁炭黑、石墨等。这些能够使用1种或并用多种。

[0106] 作为二氧化硅，可举出：石英粉末、硅石粉末等天然二氧化硅；无水硅酸(硅胶，气凝胶等)、含水硅酸等合成二氧化硅等，在这些之中，优选合成二氧化硅。此外，这些二氧化硅也可以为用偶联剂等进行了表面处理的二氧化硅。作为用于表面处理的偶联剂，能够使用例如上述的偶联剂。

[0107] 作为共交联剂没有特别限定，优选在分子中具有多个自由基反应性的不饱和基的低分子或高分子化合物，可举出例如：二乙烯基苯、二乙烯基萘等多官能乙烯基化合物；三烯丙基异氰脲酸酯、三甲基烯丙基异氰脲酸酯等异氰脲酸酯类；三烯丙基氰脲酸酯等氰脲酸酯类；N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺等马来酰亚胺类；二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基间苯二甲酸酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基富马酸酯、二烯丙基癸二酸酯、三烯丙基磷酸酯等多元酸的烯丙酯；二乙二醇双烯丙基碳酸酯；乙二醇二烯丙基醚、三羟甲基丙烷的三烯丙基醚、季戊四醇的部分烯丙基醚等烯丙基醚类；烯丙基化酚醛清漆、烯丙基化甲阶酚醛树脂等烯丙基改性树脂；三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等3~5官

能度的甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酯化合物等。这些能够使用1种或并用多种。

[0108] 作为增塑剂没有特别限定,能够使用偏苯三酸系增塑剂、均苯四酸系增塑剂、醚酯系增塑剂、聚酯系增塑剂、邻苯二甲酸系增塑剂、己二酸酯系增塑剂、磷酸酯系增塑剂、癸二酸酯系增塑剂、烷基磺酸酯化合物类增塑剂、环氧化植物油系增塑剂等。作为具体例,可举出偏苯三酸三-2-乙基己酯、偏苯三酸异壬酯、偏苯三酸混合直链烷基酯、二季戊四醇酯、均苯四酸-2-乙基己酯、聚醚酯(分子量300~5000左右)、己二酸双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯]、己二酸二辛酯、己二酸系的聚酯(分子量300~5000左右)、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲苯酯、癸二酸二丁酯、烷基磺酸苯酯、环氧化大豆油、二庚酸酯、二-2-乙基己酸酯、二癸酸酯等。这些能够使用1种或并用多种。

[0109] 进而,在本发明的交联性橡胶组合物中,也可以在不阻碍本发明的效果的范围内配合除上述本发明的含腈基共聚物橡胶以外的橡胶。

[0110] 作为这样的橡胶,可举出丙烯酸橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、聚丁二烯橡胶、乙烯-丙烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物橡胶、表氯醇橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、氯丁二烯橡胶、硅橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯橡胶等。

[0111] 在配合除本发明的含腈基共聚物橡胶以外的橡胶的情况下,相对于100重量份的本发明的含腈基共聚物橡胶,该橡胶在交联性橡胶组合物中的配合量优选为30重量份以下,更优选为20重量份以下,进一步优选为10重量份以下。

[0112] 此外,本发明的交联性橡胶组合物优选通过非水系中混合上述各成分来制备。制备本发明的交联性橡胶组合物方法没有限定,通常能够通过如下的方式进行制备,即,使用班伯里混合机、密炼机、捏合机等混合机对除交联剂和遇热不稳定的成分之外的成分进行一次混炼后,转移至开放式辊等,加入交联剂、遇热不稳定的成分进行二次混炼。另外,一次混炼通常在10~200℃的温度、优选在30~180℃的温度进行1分钟~1小时、优选1分钟~30分钟,二次混炼通常在10~90℃的温度、优选在20~60℃的温度进行1分钟~1小时、优选1分钟~30分钟。

[0113] <橡胶交联物>

[0114] 本发明的橡胶交联物为将上述的本发明的交联性橡胶组合物交联而成的橡胶交联物。

[0115] 本发明的橡胶交联物能够通过如下的方式制造,即,使用本发明的交联性橡胶组合物,通过与期望的形状对应的成型机例如挤出机、注射成型机、压缩机、辊等进行成型,通过加热进行交联反应,将形状固定化而制成交联物。在该情况下,可以在预先成型后进行交联,也可以与成型同时进行交联。成型温度通常为10~200℃,优选为25~120℃。交联温度通常为100~200℃,优选为130~190℃,交联时间通常为1分钟~24小时,优选为2分钟~1小时。

[0116] 此外,根据橡胶交联物的形状、大小等,存在即使表面已经交联内部也没有充分交联的情况,因此也可以进一步加热进行二次交联。

[0117] 作为加热方法,适当选择压制加热、蒸汽加热、烘箱加热、热风加热等橡胶的交联所使用的通常的方法即可。

[0118] 这样得到的本发明的橡胶交联物是使用上述本发明的含腈基共聚物橡胶得到的,耐寒性、耐油中溶胀性(在油中的体积变化小)及耐油中固化性(在包含稠合芳香族化合物

的油中的硬度变化小) 优异。

[0119] 因此,本发明的橡胶交联物有效利用这样的特性,能够用于如下广泛的用途:O型环、填料、隔膜、油封、轴封、轴承密封件、井口密封件、减震器密封件、空气压缩机用密封件、空调的冷却装置、空调装置的制冷机用压缩机所使用的氟利昂或氟代烃或者二氧化碳的密封用密封件、精密洗涤的洗涤介质所使用的超临界二氧化碳或亚临界二氧化碳的密封用密封件、转动装置(滚动轴承、汽车用轮毂单元、汽车用水泵、直线导轨装置和滚珠丝杠等)用的密封件、阀和阀座、防喷器(BOP, Blow Out Preventer)、密封盘片等各种密封材料;进气歧管与汽缸盖的连接部所安装的进气歧管衬垫、汽缸体与汽缸盖的连接部所安装的汽缸盖衬垫、摇臂罩与汽缸盖的连接部所安装的摇臂罩衬垫、油底壳与汽缸体或变速器壳体的连接部所安装的油底壳衬垫、包夹具有正极、电解质板和负极的单元电池的一对外壳间所安装的燃料电池间隔件用衬垫、硬盘驱动器的顶罩用衬垫等各种衬垫;印刷用辊、制铁用辊、造纸用辊、工业用辊、办公设备用辊等各种辊;平带(膜核心平带(film core flat belt)、线平带(cord flat belt)、层叠式平带、单体式平带等)、V带(包布V带、切边V带等)、V型多楔带(单V型多楔带、双V型多楔带、包布V型多楔带、背面橡胶V型多楔带、上齿V型多楔带等)、CVT用带、同步带、齿形带、传送带等各种带;燃料管、涡轮空气管、油管、散热器管、加热器管、水管、真空制动器管、控制管、空调管、制动器管、动力转向管、空气管、海上输油管、立管、流送管等各种管;CVJ护罩、螺旋轴护罩、等速万向节护罩、齿条齿轮传动装置(rack and pinion)护罩等各种护罩;缓冲材料、动态阻尼器、橡胶联轴器、空气悬架、防振材料、离合器衬片材料等阻尼材料橡胶部件;防尘罩、汽车内装部件、摩擦材料、轮胎、包覆电缆、鞋底、电磁波屏蔽体、柔性印刷基板用粘接剂等粘接剂、燃料电池间隔件,除此之外,还能够用于电子领域等。

[0120] 实施例

[0121] 以下举出实施例和比较例对本发明进行具体说明。只要没有特别说明,以下的“份”为重量基准。另外,试验、评价如下。

[0122] <羧基含量>

[0123] 向0.2g的2mm见方的含腈基共聚物橡胶添加100ml的2-丁酮,搅拌16小时后,添加20ml的乙醇和10ml的水,一边搅拌一边使用氢氧化钾的0.02N含水乙醇溶液在室温下进行滴定,将百里酚酞作为指示剂,由此,求出相对于100g的橡胶的羧基的摩尔数(单位:eph)。

[0124] <碘值>

[0125] 含腈基共聚物橡胶的碘值按照JIS K 6235进行测定。

[0126] <含腈基共聚物橡胶的组成>

[0127] 构成含腈基共聚物橡胶的各单体单元的含有比例通过以下的方法测定。

[0128] 即,马来酸单正丁酯单元和甲基丙烯酸单元的含有比例通过如下方式算出:利用上述“羧基含量”的测定方法,求出相对于100g的氢化后的含腈基共聚物橡胶的羧基的摩尔数,将求出的摩尔数换算为马来酸单正丁酯单元的量 and 甲基丙烯酸单元的量。

[0129] 1,3-丁二烯单元(也包含被氢化的部分)和异戊二烯单元(也包含被氢化的部分)的含有比例通过如下方法测定。即,首先,用上述方法测定加氢反应前的含腈基共聚物橡胶的碘值,由此算出它们的合计含量,接下来,进行<sup>1</sup>H-NMR测定,由此求出它们的重量比率来进行测定。

[0130] 丙烯腈单元的含有比例通过按照JIS K6384,利用凯氏定氮法来测定氢化后的含腈基共聚物橡胶中的氮含量来算出。

[0131] 丙烯酸-2-甲氧基乙酯单元的含有比例作为上述各单体单元的剩余部分算出。

[0132] <耐油中溶胀性试验>

[0133] 将交联性橡胶组合物放入长15cm、宽15cm、深0.2cm的模具中,一边以10MPa的压制压进行加压,一边在170℃压制成型20分钟,得到片状的交联物。接下来,将得到的交联物移至吉尔式烘箱,在170℃进行4小时二次交联,由此制作片状的橡胶交联物。按照JIS K6258,将得到的片状的橡胶交联物在调节为40℃的试验燃料油(CE-20;异辛烷:甲苯:乙醇=40:40:20(体积比率)的混合物)中浸渍168小时,进行耐油中溶胀性试验。

[0134] 另外,在耐油中溶胀性试验中,测定燃料油浸渍前后的橡胶交联物的体积,按照“ $\Delta V = [(燃料油浸渍后的体积 - 燃料油浸渍前的体积) / 燃料油浸渍前的体积] \times 100$ ”算出燃料油浸渍后的体积溶胀度 $\Delta V$ (单位:%),通过算出的体积溶胀度 $\Delta V$ 进行评价。体积溶胀度 $\Delta V$ 越小,则耐油中溶胀性越优异。

[0135] <耐油中固化性试验>

[0136] 与上述耐油中溶胀性试验同样地进行,制作片状的橡胶交联物。此外,另外在Fuel C(异辛烷:甲苯=50:50(体积比率)的混合物)与乙醇的混合液(Fuel C:乙醇=80:20(体积比率))中溶解10重量%的菲,由此制备含菲试验燃料油。

[0137] 然后,对于上述得到的片状的橡胶交联物,按照JIS K6253,使用国际橡胶硬度试验机(IRHD法)进行硬度的测定。接下来,使上述得到的片状的橡胶交联物于60℃在上述制备的含菲试验燃料油中浸渍168小时后,将橡胶交联物从含菲试验燃料油中取出,在120℃干燥3小时,进一步在室温条件下静置24小时后,在上述同样的条件下,再度进行硬度的测定。然后,按照“硬度变化 $\Delta H_s = 燃料油浸渍后的硬度 - 燃料油浸渍前的硬度$ ”,求出硬度变化 $\Delta H_s$ 。硬度变化 $\Delta H_s$ 的绝对值越小,则浸渍于试验燃料油所引起的硬度变化越小,能够判断耐油中固化性越优异。

[0138] <耐寒性试验(TR试验)>

[0139] 与上述耐油中溶胀性试验同样地进行,得到片状的橡胶交联物,按照JIS K6261,通过TR试验(低温弹性回复试验)测定橡胶交联物的耐寒性。具体而言,使伸长的试验片冻结,连续地提高温度,由此测定伸长的橡胶交联物的回复性,测定升温引起的试验片的长度收缩(回复)10%时的温度TR10。TR10越低,则能够判断耐寒性越优异。

[0140] <实施例1>

[0141] (含腈基共聚物橡胶(n1)的制造)

[0142] 在反应器中依次加入180份的离子交换水、25份的浓度10%的十二烷基苯磺酸钠水溶液、25份的丙烯腈、36份的丙烯酸-2-甲氧基乙酯、3份的马来酸单正丁酯、以及0.75份的叔十二烷基硫醇(分子量调节剂),用氮置换3次内部的气体后,加入30份的1,3-丁二烯和6份的异戊二烯。然后,将反应器保持为10℃,投入0.1份的枯烯过氧化氢(聚合引发剂)、还原剂、以及适量的螯合剂,一边搅拌一边继续聚合反应,在聚合转化率达到80%的时刻,加入0.2份的浓度5重量%的氢醌水溶液(聚合终止剂),终止聚合反应。接下来,以水温60℃除去残留单体,得到氢化前的含腈基共聚物橡胶(X1)的胶乳(固体成分浓度25重量%)。

[0143] 然后,,在高压釜中添加腈橡胶(X1)的胶乳和钨催化剂(将1重量%的乙酸钨丙酮

溶液与等重量的离子交换水混合而成的溶液),以使得相对于上述得到的氢化前的含腈基共聚物橡胶(X1)的胶乳所含有的橡胶干燥重量的钯含量为4000重量ppm,在氢压3MPa、温度50℃进行6小时的加氢反应,得到含腈基共聚物橡胶(n1)的胶乳。

[0144] 在得到的含腈基共聚物橡胶(n1)的胶乳中加入2倍体积的甲醇,凝固后,在60℃真空干燥12小时,由此得到固体状的含腈基共聚物橡胶(n1)。得到的含腈基共聚物橡胶(n1)的碘值为8。此外,得到的含腈基共聚物橡胶(n1)的单体组成为丙烯腈单元26重量%、异戊二烯单元(包含被氢化的部分)7重量%、1,3-丁二烯单元(包含被氢化的部分)35重量%、丙烯酸-2-甲氧基乙酯单元28重量%、马来酸单正丁酯单元4重量%。

[0145] (交联性橡胶组合物的制备)

[0146] 使用班伯里混合机,在100份的上述得到的含腈基共聚物橡胶(n1)中添加50份的FEF碳(商品名“SEAST S0”、Tokai Carbon公司制、炭黑)、1份的偏苯三酸三-2-乙基己酯(商品名“ADK CIZER C-8”、ADEKA公司制、增塑剂)、1份的偏苯三酸异壬酯(商品名“ADK CIZER C-9N”、ADEKA公司制)、1份的聚醚酯系增塑剂(商品名“ADK CIZER RS-700”、ADEKA公司制)、1份的聚醚酯系增塑剂(商品名“ADK CIZER RS-735”、ADEKA公司制)、1份的己二酸醚酯系增塑剂(商品名“ADK CIZER RS-107”、ADEKA公司制)、1份的硬脂酸(交联促进剂)、5份的氧化锌(2种氧化锌、正同化学公司制)、1.5份的4,4'-二-( $\alpha,\alpha'$ -二甲基苄基)二苯胺(商品名“NOCRAC CD”、大内振兴化学公司制、抗老化剂)、以及1.5份的2-巯基苯并咪唑的锌盐(商品名“NOCRAC MBZ”、大内振兴化学公司制、抗老化剂),进行混炼,接下来,将混合物转移至辊,添加8份的1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯(40%品)(商品名“Vul-Cup 40KE”、Arkema公司制、有机过氧化物交联剂),进行混炼,由此得到交联性橡胶组合物。

[0147] 然后,通过上述方法,使用上述制备的交联性橡胶组合物,得到橡胶交联物,对得到的橡胶交联物进行耐油中固化性试验、耐油中溶胀性试验及耐寒性试验。结果示于表1。

[0148] <实施例2~5>

[0149] (含腈基共聚物橡胶(n2)~(n5)的制造)

[0150] 分别以表1所示的方式变更用于聚合的单体的种类和配合量,并分别以表1所示的方式变更加氢反应中的钯催化剂的使用量,除此以外,与实施例1同样地进行,得到含腈基共聚物橡胶(n2)~(n5)。将得到的含腈基共聚物橡胶(n2)~(n5)的碘值和单体组成示于表1。

[0151] 另外,实施例5中的甲基丙烯酸的添加时机为添加丙烯腈和丙烯酸-2-甲氧基乙酯之后。

[0152] (交联性橡胶组合物的制备)

[0153] 代替含腈基共聚物橡胶(n1),分别使用上述得到的含腈基共聚物橡胶(n2)~(n5),除此以外,与实施例1同样地进行,得到交联性橡胶组合物,同样地进行评价。结果示于表1。

[0154] <实施例6>

[0155] (交联性橡胶组合物的制备)

[0156] 使用上述实施例2中得到的含腈基共聚物橡胶(n2),通过以下的方法制备交联性橡胶组合物。

[0157] 即,使用班伯里混合机,在100份的实施例2中得到的含腈基共聚物橡胶(n2)中添

加50份的FEF碳(商品名“SEAST S0”、Tokai Carbon公司制、炭黑)、1份的偏苯三酸三-2-乙基己酯(商品名“ADK CIZER C-8”、ADEKA公司制、增塑剂)、1份的偏苯三酸异壬酯(商品名“ADK CIZER C-9N”、ADEKA公司制)、1份的聚醚酯系增塑剂(商品名“ADK CIZER RS-700”、ADEKA公司制)、1份的聚醚酯系增塑剂(商品名“ADK CIZER RS-735”、ADEKA公司制)、1份的己二酸醚酯系增塑剂(商品名“ADK CIZER RS-107”、ADEKA公司制)、1份的硬脂酸、1份的聚氧乙烯烷基醚磷酸酯(商品名“Phosphanol RL210”、东邦化学工业公司、加工助剂)、以及1.5份的4,4'-二-( $\alpha, \alpha'$ -二甲基苄基)二苯胺(商品名“NOCRAC CD”、大内振兴化学公司制、抗老化剂),进行混炼,接下来,将混合物转移至辊,添加4份的1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯(DBU)(商品名:“RHENOGRAN XLA-60(GE2014)”、RheinChemie公司制、由60重量%(包含成为二烷基二磷酸锌盐的部分)的DBU以及40重量%的丙烯酸聚合物和分散剂构成、碱性交联促进剂)、以及2.6份的六亚甲基二胺氨基甲酸酯(商品名“Diak#1”、Dupont公司制、属于脂肪族多胺类的多胺系交联剂),进行混炼,由此得到交联性橡胶组合物。

[0158] <比较例1~5>

[0159] (含脘基共聚物橡胶(n6)~(n10)的制造)

[0160] 分别以表1所示的方式变更用于聚合的单体的种类和配合量,并分别以表1所示的方式变更加氢反应中的钨催化剂的使用量,除此以外,与实施例1同样地进行,得到含脘基共聚物橡胶(n6)~(n10)。将得到的含脘基共聚物橡胶(n6)~(n10)的碘值和单体组成示于表1。

[0161] (交联性橡胶组合物的制备)

[0162] 代替含脘基共聚物橡胶(n1),分别使用上述得到的含脘基共聚物橡胶(n6)~(n10),除此以外,与实施例1同样地进行,得到交联性橡胶组合物,同样地进行评价。结果示于表1。

[0163] [表1]

[0164]

表 1

	实施例										比较例												
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	(n1)	(n2)	(n3)	(n4)	(n5)	(n2)	(n6)	(n7)	(n8)	(n9)	(n10)	
含腈基共聚物橡胶的种类																							
用于聚合的单体																							
丙烯腈 (份)	25	24	24	20	20	24	24	23	23	23	23	23	24	20	20	24	24	23	23	23	26	26	
异戊二烯 (份)	6	8	10	13	13	8	10	14	14	14	14	14	8	11	11	8	14	14	18.5	0	0	11	
1,3-丁二烯 (份)	30	28	27	27	27	28	27	24	24	24	28	24	28	28	28	28	24	24	19.5	37.5	34.5	34.5	
丙烯酸-2-甲氧基乙酯 (份)	36	35	37	35	35	35	37	33	35	35	35	33	35	36	36	35	33	33	33	32	32	28.5	
马来酸单正丁酯 (份)	3	5	2	5	5	5	2	6	5	5	5	6	5	5	5	5	6	6	6	4.5	4.5	4.5	
甲基丙烯酸 (份)														5									
加氢反应时的钨催化剂使用量 (重量ppm)	4000	5000	7000	9000	9000	5000	7000	7000	7000	8500	5000	7000	7000	8000	8000	5000	7000	8500	10000	3000	10000	10000	
含腈基共聚物橡胶的单体组成																							
丙烯腈单元 (重量%)	26	25	25	21	21	25	25	24	24	24	25	24	21	21	21	25	24	24	24	24	27	27	
异戊二烯单元 (也包含饱和和化部分) (重量%)	7	9	11	14	14	9	11	16	16	16	9	16	12	12	12	9	16	16	22	22	10	10	
1,3-丁二烯单元 (也包含饱和和化部分) (重量%)	35	33	34	33	33	33	34	30	30	30	33	30	34	34	34	33	30	30	24	24	41	43	
丙烯酸-2-甲氧基乙酯单元 (重量%)	28	27	28	26	26	27	28	23	23	23	27	23	27	27	27	27	23	23	23	27	27	20	
马来酸单正丁酯单元 (重量%)	4	6	2	6	6	6	2	7	6	6	6	7	6	6	6	6	7	7	7	5	5	5	
甲基丙烯酸单元 (重量%)													6										
共轭二烯单体单元中的异戊二烯单元的比例 (重量%)	16.7	21.4	24.4	29.8	29.8	21.4	24.4	34.8	34.8	34.8	21.4	34.8	26.1	26.1	26.1	21.4	34.8	34.8	47.8	0	0	18.9	
含腈基共聚物橡胶的碘值	8	14	8	8	8	14	8	20	20	14	14	20	8	8	8	14	20	14	10	7	7	12	
制备交联性橡胶组合物时使用的交联剂	过氧化物体系	多胺体系	过氧化物体系																				
耐油中溶胀性试验																							
体积溶胀度ΔV (%)	56	57	57	65	65	57	57	58	58	58	55	58	63	63	63	55	58	59	58	54	58	58	
耐油中固化性试验																							
硬度变化ΔHs	5	2	0	-3	-2	2	0	-6	-6	-5	2	-6	-2	-2	-2	2	-6	-5	-6	11	8	8	
耐寒性试验																							
TR10 (°C)	-30	-29	-27	-25	-26	-29	-27	-22	-21	-19	-29	-22	-26	-26	-26	-29	-22	-21	-19	-25	-25	-28	

[0165] 如表1所示,使用 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和腈单体单元(a)、 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单羧酸酯单体单元(b)、共轭二烯单体单元(c)及含羧基单体单元(d)的含有比例以及碘值在本发明规定

的范围内、且共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例为5重量%以上且小于33重量%的含腈基聚合物橡胶而得到的橡胶交联物的TR10低,进而,在油中的体积变化和在含有稠合芳香族化合物的油中的硬度变化均小,耐寒性、耐油中溶胀性及耐油中固化性优异(实施例1~6)。此外,从实施例1~6的结果也明确可知,通过使共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的含有比例为5重量%以上且小于33重量%,即使在减少比较昂贵的氢化催化剂的使用量的情况下,也能够实现期望的碘值,能够以优异的生产率实现优异的耐热性(通过降低碘值得到的优异的耐热性)。

[0166] 另一方面,在共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例为33重量%以上的情况下,TR10较高,耐寒性不充分(比较例1~3)。

[0167] 此外,在共轭二烯单体单元(c)中的异戊二烯单元的比例小于5重量%的情况下、不含有含羧基单体单元(d)的情况下,在含有稠合芳香族化合物的油中的硬度变化变大、耐油中固化性差(比较例4,5)。