

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/010370

発行日 平成30年4月26日 (2018. 4. 26)

(43) 国際公開日 **平成29年1月19日 (2017. 1. 19)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 13/00 (2006.01)	CO8L 13/00	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	4J100
CO8K 5/17 (2006.01)	CO8K 5/17	
CO8K 5/54 (2006.01)	CO8K 5/54	
CO8K 5/12 (2006.01)	CO8K 5/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2017-528623 (P2017-528623)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/069997	(74) 代理人	110000486 とこしえ特許業務法人
(22) 国際出願日	平成28年7月6日 (2016. 7. 6)	(72) 発明者	茂▲崎▼ 紫穂 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
(31) 優先権主張番号	特願2015-141140 (P2015-141140)		
(32) 優先日	平成27年7月15日 (2015. 7. 15)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-15788 (P2016-15788)		
(32) 優先日	平成28年1月29日 (2016. 1. 29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

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) 【要約】

、 - 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、比表面積が70m²/g以下であるシリカ(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、前記ポリアミン系架橋剤(c)の含有量が0.1～20重量部であることを特徴とするニトリルゴム組成物を提供する。

【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、比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるシリカ (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、前記ポリアミン系架橋剤 (c) の含有量が 0.1 ~ 20 重量部であることを特徴とするニトリルゴム組成物。

【請求項 2】

前記シリカ (b) が、合成シリカである請求項 1 に記載のニトリルゴム組成物。

10

【請求項 3】

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、前記シリカ (b) の含有量が、10 ~ 100 重量部である請求項 1 または 2 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 4】

前記シリカ (b) の比表面積が、 $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 5】

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%、、 - 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 0.1 ~ 30 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 ~ 4 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

20

【請求項 6】

塩基性架橋促進剤をさらに含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 7】

シランカップリング剤 (d) をさらに含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 8】

可塑剤をさらに含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

30

【請求項 9】

前記可塑剤が、トリメリット酸系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤、およびアジピン酸エステル系可塑剤から選択される少なくとも一種である請求項 8 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常態物性が良好であり、動的発熱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。

40

【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。

【0003】

50

このようなニトリルゴムの組成物として、たとえば、特許文献1では、ヨウ素価が20～80のニトリル共重合体ゴム(A)、および比表面積が20～48m²/gのホワイトカーボン(B)を含有してなる組成物が開示されている。特許文献1に開示されたニトリルゴムの組成物により得られるゴム架橋物は、常態物性が良好であるものの、動的発熱が大きく、振動する部分に使用される用途、たとえば、振動する部分に使用されるシール用途などに用いるのに適さない場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2014/192844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、常態物性が良好であり、動的発熱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。

【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、比表面積が70m²/g以下であるシリカと、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、比表面積が70m²/g以下であるシリカ(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、前記ポリアミン系架橋剤(c)の含有量が0.1～20重量部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。

【0008】

本発明のニトリルゴム組成物は、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、前記シリカ(b)の含有量が、10～100重量部であることが好ましい。

本発明のニトリルゴム組成物は、前記シリカ(b)の比表面積が、60m²/g以下であることが好ましい。

本発明のニトリルゴム組成物は、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%、
、
-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0.1～30重量%、および共役ジエン単量体単位10～80重量%を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、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、シランカップリング剤(d)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、可塑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、前記可塑剤が、トリメリット酸系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤、およびアジピン酸エステル系可塑剤から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

【0009】

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。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、常態物性が良好であり、動的発熱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、常態物性が良好であり、かつ、動的発熱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】

【0011】

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、比表面積が70m²/g以下であるシリカ(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、前記ポリアミン系架橋剤(c)の含有量が0.1～20重量部であることを特徴とする。

10

【0012】

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。

20

【0013】

、
-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、複数種を併用してもよい。

30

【0014】

、
-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なり、一方、多すぎると耐寒性が低下してしまう。

【0015】

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。

40

【0016】

本発明で用いるカルボキシル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。

【0017】

、
-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。

50

【 0 0 1 8 】

， - 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。

【 0 0 1 9 】

， - 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。

10

20

【 0 0 2 0 】

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、 ， - 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、 ， - 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。

30

【 0 0 2 1 】

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 0 . 1 ~ 3 0 重量%、より好ましくは 1 ~ 3 0 重量%、より好ましくは 1 ~ 2 0 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 1 5 重量%である。カルボキシル基含有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ことができる。

40

【 0 0 2 2 】

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。

【 0 0 2 3 】

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。

50

【 0 0 2 4 】

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25～75重量%、さらに好ましくは40～70重量%、特に好ましくは50～70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ができる。

【 0 0 2 5 】

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、
 , -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、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、
 , -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体、エチレン、
 -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。

10

【 0 0 2 6 】

, -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
 -シアノエチル、メタクリル酸
 -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。これらのなかでも、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。

20

30

【 0 0 2 7 】

-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。

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

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。

40

【 0 0 3 0 】

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)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

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

50

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。

【0032】

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、耐熱性および耐オゾン性をより高めることができる。

【0033】

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 (ML_{1+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ルゴム (a) のポリマー・ムーニー粘度を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物を、機械特性を良好なものとしながら、加工性に優れたものとすることができる。

10

【0034】

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) 100 g 当たりのカルボキシル基のモル数は、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ ephr}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ ephr}$ 、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2} \text{ ephr}$ 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。

20

【0035】

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。

【0036】

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；、 - 不飽和カルボン酸のスルホエステル、、 - 不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアー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 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。

30

40

【0037】

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、クメンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、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-ジメチルパレロニトリル、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、

50

単独でまたは2種類以上を組み合わせで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100重量部に対して、好ましくは0.01~2重量部である。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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。

【0045】

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

10

20

30

40

50

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

【0048】

シリカ（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）に加えて、比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ（b）（以下、適宜、単に「シリカ（b）」という。）を含有してなる。本発明においては、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（a）と、比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ（b）とを組み合わせることで、該ゴムを架橋し、ゴム架橋物とした場合に、常態物性を良好なものとしながら、動的発熱を低く抑えることができるものである。なお、上述したシリカ（b）の比表面積は、各粒子の比表面積の平均値を示すものであり、そのため、シリカ（b）のうち一部の粒子の比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ を超えていたとしても、シリカ（b）を構成する各粒子の比表面積の平均値が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であればよい。

【0049】

本発明で用いられるシリカ（b）としては、比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるものであればよく、特に限定されないが、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、動的発熱をより小さくすることができるという観点より、合成シリカが好ましい。

【0050】

本発明で用いられるシリカ（b）の比表面積は、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、本発明で用いられるシリカ（b）の比表面積は、下限値は特に限定されないが、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が大きすぎると、動的発熱の低下効果が得られず、そのため、得られるゴム架橋物の動的発熱が大きくなってしまふ。

なお、シリカ（b）の比表面積は、たとえば、ASTM D3037-81に準拠して、BET法にて測定することができる。

また、シリカ（b）の具体例としては、商品名「ニブシルEL」（東ソーシリカ社製、BET比表面積： $48\text{ m}^2/\text{g}$ ）、商品名「ニブシルE-74P」（東ソーシリカ社製、BET比表面積： $45\text{ m}^2/\text{g}$ ）、商品名「Hi-Sil 532EP」（PPG Industries社製、BET比表面積： $55\text{ m}^2/\text{g}$ ）などが挙げられる。

【0051】

本発明のニトリルゴム組成物中における、シリカ（b）の配合量は、カルボキシル基含

10

20

30

40

50

有高飽和ニトリルゴム (a) 100重量部に対して、好ましくは10～100重量部であり、より好ましくは20～90重量部、さらに好ましくは30～80重量部である。シリカ (b) の配合量を上記範囲とすることにより、シリカ (b) を配合することによる効果、すなわち、得られるゴム架橋物を、常態物性を良好に保ちつつ、動的発熱を低く抑えることができるという効果をより高めることができる。

【0052】

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) 、およびシリカ (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。

10

【0053】

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 ($-CONHNH_2$ 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。

【0054】

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こと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。

20

30

40

【0055】

本発明のニトリルゴム組成物中における、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0.1～20重量部であり、より好ましくは0.2～15重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部である。ポリアミン系架橋剤 (c) の含有量を上記範囲とすることにより、ゴム架橋物とする場合における架橋を十分なものとすることができ、これにより得られるゴム架橋物の機械的特性をより良好なものとする事ができる。

【0056】

シランカップリング剤 (d)

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)

50

)、シリカ (b)、およびポリアミン系架橋剤 (c)に加えて、シランカップリング剤 (d)を含有していることが好ましい。シランカップリング剤 (d)を配合することにより、ゴム架橋物とした場合に、得られるゴム架橋物の引張強さをより向上させることができる。

【 0 0 5 7 】

シランカップリング剤 (d)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ソポロプレートなどのアルミニウム系カップリング剤 ;
 イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、
 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、
 イソプロピルトリイソステア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。これらのなかでも、その添加効果が高いという観点より、アミノ基含有シランカップリング剤およびエポキシ基含有シランカップリング剤が好ましく、
 -アミノプロピルトリメトキシシラン、
 および
 -グリシドキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。なお、シランカップリング剤 (d)を配合する際には、シランカップリング剤によりシリカ (b)の表面を予め表面処理する形で配合してもよいし、あるいは、予め表面処理することなく、別個独立に、シランカップリング剤を配合する形で用いてもよい。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

本発明のニトリルゴム組成物中における、シランカップリング剤 (d) の配合量は、シリカ (b) 100重量部に対して、好ましくは0.1~5重量部であり、より好ましくは0.2~3重量部、さらに好ましくは0.3~1.5重量部である。シランカップリング剤 (d) の配合量を上記範囲とすることにより、シランカップリング剤 (d) を配合することによる効果、すなわち、得られるゴム架橋物の常態物性の向上効果をより適切に高めることができる。

【0059】

その他の配合剤

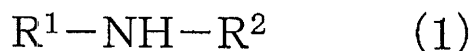
また、本発明のニトリルゴム組成物は、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a)、シリカ (b)、ポリアミン系架橋剤 (c)、および必要に応じて配合されるシランカップリング剤 (d) に加えて、本発明の作用効果をより顕著なものとすることができるという点より、塩基性架橋促進剤をさらに含有していることが好ましい。

10

【0060】

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】



20

(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。)

【0061】

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。

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。

【0062】

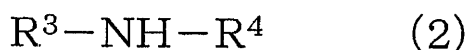
なお、 R^1 および R^2 が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

30

【0063】

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】



40

(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。)

【0064】

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。

【0065】

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。

50

。

【 0 0 6 6 】

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。

10

20

【 0 0 6 7 】

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-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。

30

40

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、オルトトリルピグアニドなどが挙げられる。

50

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。

【0068】

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。

【0069】

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5~20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。

【0070】

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)100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部であり、より好ましくは0.2~15重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部である。

【0071】

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、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、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。

【0072】

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。

【0073】

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、ジペンタエリスリトールエス

10

20

30

40

50

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。

【0074】

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、クロロプレンゴム、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ゴム、天然ゴムおよびポリイソプレンゴムなどを挙げることができる。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。

10

【0075】

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、パンパリーミキサ、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。

20

【0076】

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。

30

【0077】

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架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

40

【0078】

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、常態物性が良好であり、動的発熱が低く抑えられたものである。

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、ダイアフラム、ダンパ、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

50

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 Preventer)、ブ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asket、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asket、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asket、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asket、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asket、ハードディスクドライブのトップカバー用ガasketなどの各種ガasket；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、バキュームブレーキホース、コントロールホース、エアコンホース、ブレーキホース、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、動的発熱が低く抑えられたものであることから、振動する部分に使用されるシール材、たとえば、ダンパなどに好適に用いることができる。

【実施例】

【0079】

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。

【0080】

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)。

【0081】

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ニトリルゴムのヨウ素価を下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 K6384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

10

20

30

40

50

出した。

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。

【0082】

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。

【0083】

ムーニー粘度

カルボキシル基高飽和含有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

10

【0084】

常態物性（引張強さ、破断伸び、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および破断伸びを、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。

20

【0085】

発熱試験

発熱性は、ASTM D 623-78で規定されるフレクソメータ試験で評価した。具体的には、まず、直径17.8±0.15mm、深さ25±0.25mmの円柱状金型に入れ、170で20分間、架橋した後、170で4時間二次架橋を行うことにより、フレクソメータ試験用試験片を得た。そして、フレクソメータ（GABOメーター4000、GABO社製）を用いて、試験温度100、初期荷重1MPa、動的変位4.45mmの条件で25分間動的変位を加えることで、発熱試験を行った。なお、この際において測定周波数は30Hzとした。そして、発熱試験の結果から、HBU内部（内部発熱量：測定された試験片内部の温度と雰囲気温度100との差を発熱温度とした。）を測定した。HBU内部は小さいほど動的発熱が小さく、動的発熱性に優れている。

30

【0086】

製造例1（カルボキシル基高飽和含有ニトリルゴム（a1）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サイド（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。

40

【0087】

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1,000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。

50

【0088】

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、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(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0.030 ephr、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(a1)は、アクリロニトリル単位35.7重量%、ブタジエン単位(飽和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。

【0089】

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サイド(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。

【0090】

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1,000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。

【0091】

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、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(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0.034 ephr、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(a2)は、アクリロニトリル単位24重量%、ブタジエン単位(飽和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。

【0092】

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180部、濃度10重量%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(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(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サイド(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

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

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（a 3）のラテックスを得た。

【 0 0 9 4 】

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（a 3）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（a 3）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（a 3）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。

10

【 0 0 9 5 】

製造例 4（高飽和ニトリルゴム（a' 4）の合成）

反応器内でイオン交換水 200 部に、炭酸ナトリウム 0.2 部を溶解し、それに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、この石鹼水溶液に、アクリロニトリル 37 部、および t - ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）0.47 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 63 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サイド（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、温度を 5 に保ちながら 16 時間重合反応を行なった。次いで、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。

20

【 0 0 9 6 】

次いで、上記にて得られたラテックスを、ラテックスに含有されるゴムの乾燥重量に対して、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。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 200 重量 ppm 加え、水素圧 3 MPa で水素添加反応を行なった。水素添加反応終了後、大量の水中に注いで凝固させ、濾別および乾燥を行なって高飽和ニトリルゴム（a' 4）を得た。得られた高飽和ニトリルゴム（a' 4）の組成は、アクリロニトリル単位 36.2 重量 %、ブタジエン単位（飽和化されている部分を含む）63.8 重量 % であり、ヨウ素価は 28 であった。また、高飽和ニトリルゴム（a' 4）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。

30

【 0 0 9 7 】

実施例 1

パ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）100 部に、シリカ（b 1）（東ソー・シリカ社製、商品名「ニブシル EL」、BET 比表面積：48 m² / g）50 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）5 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、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 RL 210」、加工助剤）1 部を配合して、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、1,8 - ジアザピシクロ [5,4,0] - ウンデセン - 7（DBU）（Rhe

40

50

in Chemie社製、商品名「RHENOGRAN XLA-60(GE2014)」
、DBU60%（ジルクジアルキルジフオスフェイト塩になっている部分も含む）、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（デュボンダウエラストマー
社製、商品名「Diak#1」、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン架橋剤）2.4
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。

【0098】

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、硬さ）、発熱
試験（HBU 内部）の測定を行った。結果を表1に示す。

【0099】

10

実施例2

3-アミノプロピルトリエトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製、商品名「Z-6
011 SILANE」、シランカップリング剤）を1部配合した以外は、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。なお、3-アミノプロピルトリエトキシシランの添加タイミングは、シリカ（b
1）の添加後とした。結果を表1に示す。

【0100】

実施例3

シリカ種を、シリカ（b1）からシリカ（b2）（東ソー・シリカ社製、商品名「ニブ
シルE-74P」、BET比表面積：45m²/g）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。

20

【0101】

実施例4

シリカ種を、シリカ（b1）からシリカ（b2）（東ソー・シリカ社製、商品名「ニブ
シルE-74P」、BET比表面積：45m²/g）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。

【0102】

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（a1）100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（a2）100部を使用す
るとともに、シリカ（b1）の配合量を50部から55部へ、ヘキサメチレンジアミンカル
バメートの配合量を2.4部から2.7部へ変更した以外は、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。

30

【0103】

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（a1）100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（a3）100部を使用す
るとともに、シリカ（b1）の配合量を50部から60部へ変更し、トリメリット酸トリ
-2-エチルヘキシル5部に代えて、ポリエーテルエステル（ADEKA社製、商品名「
アデカサイザーRS-700」、可塑剤）5部を使用し、ヘキサメチレンジアミンカルバ
メートの配合量を2.4部から1.9部へ変更した以外は、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

【0104】

実施例7

シリカ種を、シリカ（b1）からシリカ（b3）（PPG Industries社製
、商品名「Hi-Sil 532EP」、BET比表面積：55m²/g）に変更した以

50

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 0 5 】

実施例 8

3 - アミノプロピルトリエトキシシランを 1 部配合した以外は、実施例 7 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。なお、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの添加タイミングは、シリカ (b 3) の添加と同時とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

実施例 9

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、シリカ (b 3) の配合量を 5 0 部から 5 5 部へ変更し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を 2 . 4 部から 2 . 7 部へ変更した以外は、実施例 7 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 0 7 】

実施例 1 0

トリメリット酸トリ - 2 - エチルヘキシル 5 部に代えて、ポリエーテルエステル 5 部を使用し、3 - アミノプロピルトリエトキシシランを 1 部配合した以外は、実施例 9 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。なお、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの添加タイミングは、シリカ (b 3) の添加と同時とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

実施例 1 1

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、シリカ (b 3) の配合量を 5 0 部から 6 0 部へ変更し、トリメリット酸トリ - 2 - エチルヘキシル 5 部に代えて、ポリエーテルエステル 5 部を使用し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を 2 . 4 部から 1 . 9 部へ変更した以外は、実施例 7 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 0 9 】

実施例 1 2

ポリエーテルエステル 5 部に代えて、トリメリット酸トリ - 2 - エチルヘキシル 5 部を使用し、3 - アミノプロピルトリエトキシシランを 1 部配合した以外は、実施例 1 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。なお、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの添加タイミングは、シリカ (b 3) の添加と同時とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

実施例 1 3

3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 1 部に代えて、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ((東レ・ダウコーニング) 社製、商品名「 (Z - 6 0 4 0 S I L A N E) 」、シランカップリング剤) 1 部を使用した以外は、実施例 1 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 1 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

ニトリルゴム組成物の組成	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
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	100					
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a2)					100				100				
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a3)						100				100			
高飽和ニトリルゴム(a4)													100
シリカ(b1)「ニブシルEL (比表面積:48m ² /g)」	50	50			55	60							
シリカ(b2)「ニブシルE-74P (比表面積:45m ² /g)」			50	50			50	50	55	60	60	60	60
シリカ(b3)「HI-Sil 532EP (比表面積:55m ² /g)」													
シリカ(b4)「ニブシルER (比表面積:111m ² /g)」													
シリカ(b5)「カープレックスGS-7 (比表面積:109m ² /g)」													
シリカ(b6)「AEROSIL(R) R972V (比表面積:110m ² /g)」													
シリカ(b7)「UL TRASIL VN2 (比表面積:130m ² /g)」													
トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリエーテルエステル						5							
4-4'-ジ-(α , α -ジメチルベンジル)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	1.5
2-メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩													
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ポリオキシエチレンアル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	1
3-アミノプロピルトリメトキシシラン													
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ビニルトリス(2-メトキシエチル)シラン													
ジエチレングリコール													
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン													
ヘキサメチレンジアミンカルバメート	2.4	2.4	2.4	2.4	2.7	1.9	2.4	2.4	2.7	1.9	1.9	1.9	1.9
1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7 60%品	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
1,3-ビス(4-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)	17.9	19.2	18.5	20.6	18.3	16.1	20.5	25.3	15.4	18.8	14.7	16.3	20.6
破断伸び (%)	280	140	240	120	130	130	360	120	270	100	310	110	160
硬さ (Duro A)	69	71	70	72	71	72	68	69	69	70	69	70	70
動的発熱性試験													
HBU 内部 (°C)	10	12	13	15	11	14	11	13	12	13	12	13	14

【 0 1 1 2 】

比較例 1

シリカ種をシリカ (b 1) からシリカ (b ' 4) (東ソー・シリカ社製、商品名「ニブシルER」、BET比表面積: 111 m² / g) に変更し、トリメリット酸トリ - 2 - エ

チルヘキシルに代えて、ポリエーテルエステル（A D E K A社製、商品名「アデカサイザーRS-700」、可塑剤）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2に示す。

【0113】

比較例2

シリカ種として、シリカ（b1）に代えて、シリカ（b'5）（エポニック社製、商品名「カープレックスCS-7」、BET比表面積： $109\text{ m}^2/\text{g}$ ）を使用するとともに、配合量を50部から40部へ変更した以外は、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2に示す。

10

【0114】

比較例3

シリカ種として、シリカ（b'5）に代えて、シリカ（b'6）（日本アエロジル社製、商品名「AEROSIL（R）R972V」、BET比表面積： $110\text{ m}^2/\text{g}$ ）を使用した以外は、比較例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2に示す。

【0115】

比較例4

シリカ種として、シリカ（b'5）から、シリカ（b'7）（Evonik社製、商品名「ULTRASIL VN2」、BET比表面積： $130\text{ m}^2/\text{g}$ ）に変更するとともに、その配合量を40部から50部へ変更した以外は、比較例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2に示す。

20

【0116】

比較例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（a1）100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（a2）100部を使用するとともに、シリカ（b'7）の配合量を50部から55部へ、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を2.4部から2.7部へ変更した以外は、比較例4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2に示す。

30

【0117】

比較例6

3-アミノプロピルトリエトキシシランを1部配合した以外は、比較例5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。なお、3-アミノプロピルトリエトキシシランの添加タイミングは、シリカ（b'7）の添加と同時とした。結果を表2に示す。

【0118】

比較例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（a1）100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（a3）100部を使用するとともに、シリカ（b'7）の配合量を50部から60部へ、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を2.4部から1.9部へ変更した以外は、比較例4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2に示す。

40

【0119】

比較例8

3-アミノプロピルトリエトキシシランを1部配合した以外は、比較例7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。

50

なお、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの添加タイミングは、シリカ (b ' 7) の添加と同時とした。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

比較例 9

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1 部配合した以外は、比較例 7 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。なお、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加タイミングは、シリカ (b ' 7) の添加と同時とした。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

比較例 1 0

バンバリーミキサを用いて、製造例 4 で得られた高飽和ニトリルゴム (a ' 4) 1 0 0 部に、シリカ (b 1) (東ソー・シリカ社製、商品名「ニブシル E L」、B E T 比表面積 : 4 8 m² / g) 5 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) 5 部、ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名「A - 1 7 2」、シランカップリング剤) 1 部、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (三菱レイヨン社製、商品名「アクリエステル T M P」、加硫助剤) 4 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、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 M B Z) 1 部、ステアリン酸 1 部、ジエチレングリコール 2 部を配合して、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、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) 4 0 % 品 (ハーキュレス社製、パルカップ 4 0 K E) 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 2 2 】

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 1 5 0 、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 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

比較例 1 1

シリカ種をシリカ (b 1) からシリカ (b ' 4) (東ソー・シリカ社製、商品名「ニブシル E R」、B E T 比表面積 : 1 1 1 m² / g) に変更するとともに、配合量を 5 0 部から 4 0 部へ変更した以外は、比較例 1 0 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 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

比較例 1 2

シリカ種をシリカ (b 1) からシリカ (b ' 7) に変更するとともに、配合量を 5 0 部から 4 0 部へ変更した以外は、比較例 1 0 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 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ニトリルゴム組成物の組成												
カルボキシ基含有高飽和ニトリルゴム (a1)	100	100	100	100	100							
カルボキシ基含有高飽和ニトリルゴム (a2)					100	100						
カルボキシ基含有高飽和ニトリルゴム (a3)							100	100	100			
高飽和ニトリルゴム (a4)										100	100	100
シリカ(b1)「ニブシルEL (比表面積: 48m ² /g)」										50		
シリカ(b2)「ニブシルE-74P (比表面積: 45m ² /g)」												
シリカ(b3)「Hi-Sil 532EP (比表面積: 55m ² /g)」												
シリカ(b4)「ニブシルER (比表面積: 111m ² /g)」	50										40	
シリカ(b5)「カープレックスCS-7 (比表面積: 109m ² /g)」		40										
シリカ(b6)「AEROSIL(R) R972V (比表面積: 110m ² /g)」			40									
シリカ(b7)「ULTRASIL VN2 (比表面積: 130m ² /g)」				50	55	55	60	60	60			40
トリメチル酸トリ-2-エチルヘキシル		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリエーテルエステル	5											
4,4'-ジ-(α, α -ジメチルベンジル)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												
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ル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
3-アミノプロピルトリエキシラン												
3-グリシドキシプロピルトリエキシラン												
ビニルトリス(2-メトキシエトキシシラン												
ジエチレングリコール												
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン												
ヘキサメチレンジアミンカルバメート	2.4	2.4	2.4	2.4	2.7	2.7	1.9	1.9	1.9			
1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]-ウンデセン-7 60%品	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
1,3-ビス(γ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(40%品)										8	8	8
常態物性												
引張強さ (MPa)	24.5	23.4	27.1	26.1	22.0	16.4	21.3	14.2	21.2	19.5	21.2	19.8
破断伸び (%)	300	130	340	300	200	90	240	100	160	170	150	130
硬さ (Duro A)	73	74	74	73	75	74	75	73	77	75	75	75
動的発熱性試験												
HBU 内部	28	35	45	47	47	46	49	48	47	51	60	60

【 0 1 2 6 】

表 1 より、
 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を 5 ~ 6 0 重量 % の割合で含有し、ヨウ素価が 1 2 0 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、比表面積が $7 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるシリカ (b) と、本発明所定量の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、引張強さ、破断伸び及び硬さが良好であることに加えて、発熱試験にて、内部発熱 (H B U 内部) が小さく、動的発熱性に優れる (動的発熱が小さい) という結果であった (実施例 1 ~ 1 3) 。特に、実施例 1 ~ 1 3 では、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) と、比表面積が $7 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるシリカ (b) とを組合せたことによって、比表面積が $7 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超であるシリカ (b) を用いた場合 (比較例 1 ~ 9 , 1 1 , 1 2) や、カルボキシル基を実質的に含有しないニトリルゴムを用いた場合 (比較例 1 0 ~ 1 2) と比べて、内部発熱が著しく小さくなり、動的発熱性が極めて優れるという結果になった。さらに、実施例 2 , 4 ~ 6 , 8 , 1 0 , 1 2 , 1 3 では、比表面積が $7 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるシリカ (b) に加えて、シランカップリング剤 (d) を用いたことにより、内部発熱を低減させながら、引張強さをより向上させることができた。このことから、本発明のニトリルゴム組成物を用いて得られたゴム架橋物は、振動する部分に使用されるゴム部品に特に適したものであるといえる。

10

【 0 1 2 7 】

一方、比表面積が $7 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超であるシリカ (b) を用いた場合には、得られるゴム架橋物は、内部発熱が大きく、動的発熱性が悪くなる (動的発熱が大きい) という結果となった (比較例 1 ~ 9 , 1 1 , 1 2) 。

20

また、ニトリルゴムとして、カルボキシル基を実質的に含有しないものを用いた場合には、得られるゴム架橋物は、内部発熱が大きく、動的発熱性が悪くなる (動的発熱が大きい) という結果となった (比較例 1 0 ~ 1 2) 。特に、ニトリルゴムとして、カルボキシル基を実質的に含有しないものを用い、かつ、比表面積が $7 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超であるシリカ (b) を用いた場合には、内部発熱が最も大きくなるという結果となった (比較例 1 1 , 1 2) 。

以上のように、本発明によれば、常態物性を良好にしなが、動的発熱の小さいゴム架橋物を得ることできるものであり、たとえば、このような本発明の効果は、実施例 1 および比較例 1 , 4 と、比較例 1 0 および比較例 1 1 , 1 2 とを比較することから明らかである。

30

すなわち、実施例 1 と、比較例 1 , 4 とは、共に、本発明所定のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (a) を用いるものであり、実施例 1 では、比表面積が $4 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを配合したものであり、比較例 1 では、比表面積が $1 1 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを配合したものであり、比較例 4 では、比表面積が $1 3 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを配合したものである。そして、このような比較例 1 と、実施例 1 とを比較すると、比表面積が $1 1 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカに代えて、比表面積が $4 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを用いることにより、内部発熱の低下量は、1 8 となっている。また、比較例 4 と、実施例 1 とを比較すると、比表面積が $1 3 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカに代えて、比表面積が $4 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを用いることにより、内部発熱の低下量は、3 7 となっている。

40

その一方で、比較例 1 0 と、比較例 1 1 , 1 2 とは、いずれも、カルボキシル基を実質的に含有しないニトリルゴム (高飽和ニトリルゴム (a ' 4)) を用いるものであり、比較例 1 0 では、比表面積が $4 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを配合したものであり、比較例 1 1 では、比表面積が $1 1 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを配合したものであり、比較例 1 2 では、比表面積が $1 3 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを配合したものである。そして、このような比較例 1 0 と、比較例 1 1 とを比較すると、比表面積が $1 1 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカに代えて、比表面積が $4 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを用いたにもかかわらず、内部発熱の低下量は 9 であった。同様に、比較例 1 0 と、実施例 1 2 とを比較すると、比表面積が $1 3 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカに代えて、比表面積が $4 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを用いたにもかかわらず、内部発熱の低下量は 9 であった。

50

すなわち、カルボキシル基を含有しないニトリルゴムを用いた場合、内部発熱の低下量は9と小さいのに対して、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)を用いた場合には、内部発熱の低下量が18(実施例1と比較例1との比較)や37(実施例1と比較例4との比較)と大きくなるという結果であった。

以上により、本発明のように、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(a)と、比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるシリカ(b)とを組み合わせることで、これらの相乗効果によって、内部発熱を顕著に低下させることができることが確認できる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/069997
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L9/02(2006.01)i, C08F236/12(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i 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) C08L1/00-101/14, C08F6/00-246/00, C08K3/00-13/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/175877 A1 (NOK Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims; paragraphs [0014] to [0029], [0035]; examples 1 to 8; comparative examples 1 to 4 & US 2015/0166811 A1 & EP 2857447 A1 claims; paragraphs [0014] to [0029], [0035]; examples 1 to 8; comparative examples 1 to 4 & CN 104395392 A	1-6,8-10 7
X Y	WO 2013/175878 A1 (NOK Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims; paragraphs [0014] to [0029], [0035]; examples 1 to 6; comparative examples 1 to 9 & US 2015/0175784 A1 & EP 2857448 A1 claims; paragraphs [0014] to [0029], [0035]; examples 1 to 6; comparative examples 1 to 9 & CN 104395393 A	1-6,8-10 7
<input checked="" 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 application or patent 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 20 September 2016 (20.09.16)		Date of mailing of the international search report 04 October 2016 (04.10.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-120824 A (NSK Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), claims; examples 4 to 6 (Family: none)	7 1-6, 8-10
A	WO 2014/050853 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; examples & US 2015/0246991 A1 & EP 2902437 A1 claims; examples & CN 104583298 A	1-10
A	WO 2010/038720 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; examples (Family: none)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 9 9 9 7													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L9/02(2006.01)i, C08F236/12(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i															
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. C08L1/00-101/14, C08F6/00-246/00, C08K3/00-13/08															
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 <table border="0"> <tr><td>日本国実用新案公報</td><td>1922-1996年</td></tr> <tr><td>日本国公開実用新案公報</td><td>1971-2016年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2016年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2016年</td></tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)															
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 請求項の番号													
X Y	WO 2013/175877 A1 (NOK株式会社) 2013.11.28, 請求の範囲, [0014]-[0029], [0035], 実施例 1-8, 比較例 1-4 & US 2015/0166811 A1 & EP 2857447 A1 請求の範囲, [0014]-[0029], [0035], 実施例 1-8, 比較例 1-4 & CN 104395392 A	1-6, 8-10 7													
X Y	WO 2013/175878 A1 (NOK株式会社) 2013.11.28, 請求の範囲, [0014]-[0029], [0035], 実施例 1-6, 比較例 1-9 & US 2015/0175784 A1 & EP 2857448 A1 請求の範囲, [0014]-[0029], [0035], 実施例 1-6, 比較例 1-9 & CN 104395393 A	1-6, 8-10 7													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「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														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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														
「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)	「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														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 20.09.2016		国際調査報告の発送日 04.10.2016													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 今井 督	4 J 5 8 1 2												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 9 9 9 7
C (続き) . 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 請求項の番号
Y A	JP 2003-120824 A (日本精工株式会社) 2003. 04. 23, [特許請求の範囲], 実施例 4-6 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-10
A	WO 2014/050853 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 04. 03, 請求の範囲, 実施例 & US 2015/0246991 A1 & EP 2902437 A1 請求の範囲, 実施例 & CN 104583298 A	1-10
A	WO 2010/038720 A1 (日本ゼオン株式会社) 2010. 04. 08, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K	5/11	(2006.01)	C 0 8 K 5/11
C 0 8 L	67/02	(2006.01)	C 0 8 L 67/02
C 0 8 F	220/44	(2006.01)	C 0 8 F 220/44
C 0 8 F	236/06	(2006.01)	C 0 8 F 236/06

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4J002 AC101 CD162 CF032 CF102 DJ016 EE048 EH049 EH149 EN029 EN037
 EN069 EN077 EN087 EN109 EN129 EQ027 ER029 EU139 EV249 EW049
 EX038 EX068 EX078 EX088 EZ008 FD016 FD029 FD147 FD159 FD208
 GC00 GJ01 GJ02 GM00 GM01 GN00 GN01 GQ01 GR00
 4J100 AL36R AM02Q AS02P CA05 CA31 DA09 DA29 DA31 FA03 FA04
 FA20 FA35 GC03 GC07 GC17 HA04 HB02 HC27 HD22 HE06
 HE12 HE41 JA24 JA28 JA29 JA44 JA46 JA50 JA57

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。