

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号  
**WO 2018/168395 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 236/04* (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)  
*C08K 5/17* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006683
- (22) 国際出願日: 2018年2月23日(23.02.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-052604 2017年3月17日(17.03.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 塩野 敦弘 (SHIONO, Atshuhiro); 〒1008246 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2018/168395 A1

(54) Title: NITRILE GROUP-CONTAINING COPOLYMER RUBBER

(54) 発明の名称: ニトリル基含有共重合体ゴム

(57) Abstract: Provided is a nitrile group-containing copolymer rubber containing: 10 – 30 wt% of an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated nitrile monomer unit; 1 – 10 wt% of a fumaric acid monoester monomer unit; and 1 – 50 wt% of an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monocarboxylic acid ester monomer unit, wherein an iodine value is 120 or less.

(57) 要約:  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 10 ~ 30 重量%、フマル酸モノエステル単量体単位 1 ~ 10 重量%、および  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 1 ~ 50 重量%を含有し、ヨウ素価が 120 以下であるニトリル基含有共重合体ゴムを提供する。

## 明 細 書

発明の名称：ニトリル基含有共重合体ゴム

### 技術分野

[0001] 本発明は、ニトリル基含有共重合体ゴムに係り、さらに詳しくは、加工性に優れ、かつ、ゴム架橋物とした場合に、耐寒性に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリル基含有共重合体ゴムに関する。

### 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、ホースやシール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）はさらに機械特性、耐熱性に優れるため、ベルト、ホース、シール、ダイアフラム等のゴム部品に使用されている。

[0003] 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、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、 $\alpha$ 、 $\beta$ -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、および、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸炭化水素エステルであって該炭化水素基の炭素数が3~10の単量体単位を有し、ヨウ素価が120以下である高飽和ニトリルゴム（a）並びにポリアミン系架橋剤（b）を含有してなる架橋性ニトリルゴム組成物が開示されている。なお、この特許文献1の技術においては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -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、マレイン酸モノn-ブチルを用いるものである（たとえば、実施例等参照）。そして、この特許文献1の技術によれば、圧縮永久歪みが小さく、耐寒性に優れたゴム架橋物を与えることができる点が記載されている。一方で、この引用文献1の技術では、高飽和ニトリルゴムに、ポリアミン系架橋剤を配合した際における粘度上昇が高く、加工性が必ずしも十分でなく、そのため、さらなる加工性の

改善が望まれていた。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-163074号公報

## 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、加工性に優れ、かつ、ゴム架橋物とした場合に、耐寒性に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリル基含有共重合体ゴム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、ニトリル基含有共重合体ゴムを、特定量の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位とともに、特定量のフマル酸モノエステル単量体単位を有するものとするにより、ポリアミン系架橋剤を配合した場合における、ムーニー粘度の上昇を良好に抑えることができ、これにより優れた加工性を実現でき、しかも、ゴム架橋物とした場合に、得られるゴム架橋物を耐寒性に優れたものとするところを見出し、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、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位10～30重量%、フマル酸モノエステル単量体単位1～10重量%、および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位1～50重量%を含有し、ヨウ素価が120以下であるニトリル基含有共重合体ゴムが提供される。

本発明のニトリル基含有共重合体ゴムは、共役ジエン単量体単位を10～88重量%の含有量にて含有するものであることが好ましい。

本発明のニトリル基含有共重合体ゴムにおいて、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が14～26重量%であり、前記フマル

酸モノエステル単量体単位の含有量が4～6重量%であり、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -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割合が20～35重量%、前記共役ジエン単量体単位の含有量が40～50重量%であることが好ましい。

本発明のニトリル基含有共重合体ゴムにおいて、前記フマル酸モノエステル単量体単位以外の $\alpha$ 、 $\beta$ -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、および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体の単位含有量の合計の含有量が、5重量%以下であることが好ましく、2重量%以下であることがより好ましい。

[0008] また、本発明によれば、上記のニトリル基含有共重合体ゴムと、ポリアミン系架橋剤とを含有してなる架橋性ゴム組成物が提供される。

本発明の架橋性ゴム組成物は、環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤をさらに含有することが好ましい。

さらに、本発明によれば、上記の架橋性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、加工性に優れ、かつ、ゴム架橋物とした場合に、耐寒性に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリル基含有共重合体ゴム、ならびに、このようなニトリル基含有共重合体ゴムを用いて得られ、耐寒性に優れた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] ニトリル基含有共重合体ゴム

本発明のニトリル基含有共重合体ゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位10～30重量%、フマル酸モノエステル単量体単位1～10重量%、および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位1～50重量%を含有し、ヨウ素価が120以下であることを特徴とする。

[0011]  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する $\alpha$ 、 $\beta$ -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 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物であれば限定されず、アクリロニトリル； $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -ブromoアクリロニトリルなどの $\alpha$ -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどの $\alpha$ -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特に好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -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。

[0012] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴム中における、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合は、全単量体単位中、10～30重量%であり、好ましくは12～28重量%、より好ましくは14～26重量%である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油性が低下してしまう。一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の耐寒性が低下してしまう。

[0013] フマル酸モノエステル単量体単位を形成するフマル酸モノエステル単量体としては、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；などが挙げられる。

[0014] フマル酸モノエステル単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。これらの中でも、フマル酸モノアルキルエステル、フマル酸モノシクロアルキルエステルが好ましく、フマル酸モノn-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシルがより好ましく、フマル酸モノn-ブチルが特に好ましい。フマル酸モノエステル単量体単位は、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個有するものであり、そのため、フマル酸モノエステル単量体単位を含有させることにより、ニトリル基含有共重合体ゴムを、

カルボキシル基を含有するものとすることができる。なお、このようなカルボキシル基は、ポリアミン系架橋剤と組み合わせた場合に架橋点として作用するものである。

[0015] そして、本発明においては、ニトリル基含有共重合体ゴム中に、このようなカルボキシル基を導入するための単量体として、フマル酸モノエステル単量体を用いるものであり、これにより、ニトリル基含有共重合体ゴムを加工性に優れたものとするすることができるものである。具体的には、ポリアミン系架橋剤を配合した場合における、ムーニー粘度の上昇を良好に抑えることができ、これにより優れた加工性を実現できるものである。

[0016] なお、本発明において、ムーニー粘度の上昇を抑制できる理由としては必ずしも明らかでないが、カルボン酸無水物基の量が影響しているものと考えられ、これに対し、本発明によれば、ブテンジオン酸のトランス体であるフマル酸のモノエステルを用いることにより、このようなカルボン酸無水物基の生成を有効に抑制できるためと考えられる。すなわち、フマル酸のモノエステルは、トランス体であるため、エステル基と、カルボキシル基とが、立体的に縮合反応をし難い位置に存在し、これにより、カルボン酸無水物基の生成を有効に抑制でき、結果として、ポリアミン系架橋剤を配合した場合における、ムーニー粘度の上昇を適切に抑制できると考えられる。一方で、ブテンジオン酸のシス体であるマレイン酸のモノエステルは、シス体であるため、エステル基と、カルボキシル基とが、立体的に縮合反応を起こしやすい位置に存在するため、カルボン酸無水物基が比較的生成し易く、そのため、上述した、ポリアミン系架橋剤を配合した場合における、ムーニー粘度の上昇の抑制効果が得難いものと推察される。

[0017] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴム中における、フマル酸モノエステル単量体単位の含有割合は、全単量体単位中、1～10重量%であり、好ましくは2～8重量%、より好ましくは4～6重量%である。フマル酸モノエステル単量体単位の含有割合が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐圧縮永久歪み性が低下してしまう。一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の機械

特性が低下してしまう。

[0018]  $\alpha$ ,  $\beta$ -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  $\alpha$ ,  $\beta$ -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  $\alpha$ -シアノエチル、メタクリル酸  $\alpha$ -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。

[0019] これらのなかでも、得られるゴム架橋物の耐寒性をより高めることができるという点より、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、および炭素数 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  $n$ -ブチル、およびアクリル酸メトキシエチルが特に好ましい。 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0020] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴム中における、 $\alpha$ ,  $\beta$ -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割合は、全単量体単位中、1~50重量%であり、好ましくは10~40重量%、より好ましくは20~

35重量%である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -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割合を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の耐油性を良好なものとしながら、耐寒性をより高めることができる。加えて、 $\alpha$ 、 $\beta$ -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が多過ぎることによる重合転化率の低下や、得られるゴム架橋物の機械特性の一つである強度低下を抑制することができる。

[0021] また、本発明のニトリル基含有共重合体ゴムは、得られる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。

[0022] 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。

[0023] 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10~88重量%、より好ましくは30~60重量%、さらに好ましくは40~50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ことができる。加えて、共役ジエン単量体単位の含有量を上述した下限値以上とすることにより、重合転化率を向上させることができる。

[0024] また、本発明のニトリル基含有共重合体ゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、フマル酸モノエステル単量体単位、および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位、ならびに、必要に応じて含有させることのできる、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、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モ



ノカルボン酸単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体（フマル酸モノエステル単量体に該当するものを除く。）、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体、エチレン、 $\alpha$ -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。

[0025]  $\alpha$ 、 $\beta$ -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。

[0026]  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体（フマル酸モノエステル単量体に該当するものを除く。）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；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。

- [0027]  $\alpha$ ,  $\beta$ -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。
- [0028]  $\alpha$ -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。
- [0029] 芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。
- [0030] 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。
- [0031] 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。
- [0032] 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、ニトリル基含有共重合体ゴム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。ただし、フマル酸モノエステル単量体以外の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体の単位、および $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体の単位の含有量については、ニトリル基含有共重合体ゴム中における酸無水物基の含有量を低減するという観点より、これらの合計の含有量で、ニトリル基含有共重合体ゴムを構成する全単量体単位に対して、5重量%以下とすることが好ましく、2重量%以下とすることがより好ましく、実質的に含有させないことが特に好ましい。

- [0033] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴムのヨウ素価は、120以下であり、好ましくは60以下、より好ましくは50以下、特に好ましくは30以下である。ニトリル基含有共重合体ゴム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。
- [0034] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴムにおけるカルボキシル基の含有量、すなわち、ニトリル基含有共重合体ゴム100g当たりのカルボキシル基のモル数は、好ましくは $6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$  e p h r、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2}$  e p h r、特に好ましくは $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$  e p h rである。ニトリル基含有共重合体ゴムのカルボキシル基含有量を、上述した下限値以上とすることにより、得られるゴム架橋物の機械的強度が向上し、上限値以下とすることにより耐寒性が向上する。
- [0035] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴムのポリマームーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>、100℃）は、好ましくは10～200、より好ましくは15～100、さらに好ましくは20～80、特に好ましくは30～60である。ポリマームーニー粘度を上記範囲とすることにより、加工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を適切に高めることができる。
- [0036] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴムの製造方法は、特に限定されないが、上述した単量体を共重合し、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。
- [0037] 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、ナフタレンスルホン酸塩とホルマリンと

の重縮合物、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； $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -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。

[0038] 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、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとエチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム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。更に、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム四水塩などのキレート剤、炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウムなどのビルダーを併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。

[0039] 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； $\alpha$ -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、または2種類以上を組み合わせて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、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1~0.8重量部である。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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、水洗、濾別および乾燥を行うことにより本発明のニトリル基含有共重合体ゴムを得ることができる。場合によっては、遠心脱水をおこなっても良い。

[0044] 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、硫酸マグネシ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、メタノールやイソプロピルアルコ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。

[0045] 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、シリカーアルミナ、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10～20000重量ppm、より好ましくは50～15000重量ppmである。

[0046] 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。

[0047] 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；硝酸パラジウム；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、塩化パラジウム、硝酸パラジ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5～20000重量ppm、より好ましくは10～15000重量ppmである。

[0048] 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る工程、または酸化剤もしくは還元剤とともに錯化剤を用いて水素化触媒の錯体を形成させる工程、を経て、次いでラテックスを遠心分離またはおよび濾過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。

[0049] 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、メタノールやイソプロピルアルコールなどのアルコールまたは塩析による凝固、水洗、濾別および乾燥などを行なうことにより、本発明のニトリル基含有共重合体ゴムを得ることができる。この場合における、凝固に続く水洗、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。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、硫酸マグネシウムなど公知の凝固剤を使用することができる。また場合によっては、遠心脱水をおこなっても良い。

[0050] また、凝固前の油層や水層に老化防止剤を加えることもできる。老化防止剤としては特に限定されないが、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール（アンテージBHT、川口化学工業株式会社製）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）（サンダント 2246、三新化学工業株式会社製）、ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）スルフィド（サンダント 103、三新化学工業株式会社製）、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（イルガノックス1010、BASFジャパン製）、オクタデシル3-（3, 5-ジ-tert-ブチ

ル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (イルガノックス1076、BASFジャパン製)、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (イルガノックス1135、BASFジャパン製)、ヘキサメチレンビス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (イルガノックス259、BASFジャパン製)、4,6-ビス (オクチルチオメチル) -オクrezール (イルガノックス1520L、BASFジャパン製) などを用いることができる。

[0051] 架橋性ゴム組成物

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記本発明のニトリル基含有共重合体ゴムと、ポリアミン系架橋剤と、を含有してなるものである。

[0052] ポリアミン系架橋剤としては、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。

[0053] ポリアミン系架橋剤の具体例としては、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-フェニレンジアミン、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-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4-(p-フェニ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



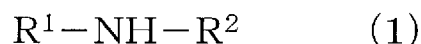
ラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタレン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタミン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ブラッシル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジド、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。

[0054] 本発明の架橋性ゴム組成物中における、ポリアミン系架橋剤の含有量は特に限定されないがニトリル基含有共重合体ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは1~15重量部である。

[0055] また、本発明の架橋性ゴム組成物においては、ポリアミン系架橋剤に加えて、塩基性架橋促進剤をさらに含有させることが好ましい。

[0056] 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、環状アミジ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]



(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。)

[0057] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>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<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、置換基を有していないことが好ましい。

[0058] なお、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドキシル基、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。

[0059] 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<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>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。)

[0060] R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>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<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、置換基を有していないことが好ましい。

[0061] なお、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドキシル基、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。

[0062] 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。

[0063] 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。

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-ジー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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 塩基性架橋促進剤を配合する場合における、本発明の架橋性ゴム組成物中の配合量は、ニトリル基含有共重合体ゴム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。

[0067] また、本発明の架橋性ゴム組成物には、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、カーボンブラックやシリカなどの補強剤、炭酸カルシウム、タルクやクレイなどの充填材、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 $\alpha$ ,  $\beta$ -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、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。

[0068] カップリング剤としては、たとえば、シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などが挙げられる。

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、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトメチルトリ

メトキシラン、 $\gamma$ -メルカプトメチルトリエトキシラン、 $\gamma$ -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； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -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-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -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； $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -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( $\beta$ -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；などが挙げられる。

アルミニウム系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、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

チタネート系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、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-アミノエチルーアミノエチル）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ー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が挙げられる。これらのシランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などは1種または複数種併せて用いることができる。

[0069] カーボンブラックとしては、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、オースチンブラック、グラファイ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。

[0070] 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。表面処理に用いるカップリング剤として

は、たとえば、上述したものをを用いることができる。

[0071] 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。

[0072] 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ー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。

[0073] さらに、本発明の架橋性ゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、上述した本発明のニトリル基含有共重合体ゴム以外のゴムを配合してもよい。

このようなゴムとしては、アクリルゴム、エチレン-アクリル酸共重合体ゴム、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、フッ素ゴム、ウレタンゴム、クロロプレンゴム、シリコーンゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴムなどが挙げられる。

[0074] 本発明のニトリル基含有共重合体ゴム以外のゴムを配合する場合における、架橋性ゴム組成物中の配合量は、本発明のニトリル基含有共重合体ゴム100重量部に対して、好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。

[0075] また、本発明の架橋性ゴム組成物は、上記各成分を好ましくは非水系で混合することで調製される。本発明の架橋性ゴム組成物を調製する方法に限定はないが、通常、架橋剤および熱に不安定な成分を除いた成分を、バンバリ-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、オーブンロールなどに移して架橋剤や熱に不安定な成分を加えて二次混練することにより調製できる。なお、一次混練は、通常、10~200℃、好ましくは30~180℃の温度で、1分間~1時間、好ましくは1分間~30分間行い、二次混練は、通常、10~90℃、好ましくは20~60℃の温度で、1分間~1時間、好ましくは1分間~30分間行う。

[0076] ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の架橋性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、本発明の架橋性ゴム組成物を用い、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。

[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。

[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基含有共重合体ゴムを用いて得られるものであり、耐圧縮永久歪み性に優れたものである。

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、ロングライフクーラント（LLC）など冷却液の密封用シールであるクーラントシールやオイルクーラントシール、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 Preventer）、ブラダ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、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。

## 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] ヨウ素価

ニトリル基含有共重合体ゴムのヨウ素価は、J I S K 6 2 3 5 に準じて測定した。

[0081] カルボキシル基含有量

2 mm角のニトリル基含有共重合体ゴム0.2 gに、ピリジン100 mLを加えて16時間攪拌した後、攪拌しながら水酸化カリウムの0.02 Nアルコール性水酸化カリウム溶液を用いて、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100 gに対するカルボキシル基のモル数として、カルボキシル基含有量を求めた（単位はe p h r）。

[0082] ニトリル基含有共重合体ゴムの組成

ニトリル基含有共重合体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、フマル酸モノn-ブチル単位、フマル酸モノシクロヘキシル単位、マレイン酸モノn-ブチル単位、およびイタコン酸モノ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、水素化後のニトリル基含有共重合体ゴム100 gに対するカルボキシル基のモル数を求め、求めたモル数をフマル酸モノn-ブチル単位、フマル酸モノシクロヘキシル単位、マレイン酸モノn-ブチル単位、およびイタコン酸モノn-ブチル単位にそれぞれ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、水素添加前のニトリル基含有共重合体ゴムを用いて、ヨウ素価（J I S K 6 2 3 5による）を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、J I S K 6 3 8 4 に従い、セミミクロケルダール法または改良デュマ法により、水素化後のニトリル基含有共重合体ゴム中の窒素含量を測定することにより算出した。

アクリル酸n-ブチル単位および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。

[0083] ポリマー・ムーニー粘度

ニトリル基含有共重合体ゴムのムーニー粘度（ポリマー・ムーニー粘度）

(ML<sub>1+4</sub>、100℃)は、JIS K6300に従って測定した。

[0084] ムーニー粘度の変化量 $\Delta$ ML

架橋性ゴム組成物のムーニー粘度（コンパウンド・ムーニー粘度）（ML<sub>1+4</sub>、100℃）を、JIS K6300に従って測定し、上記にて測定したポリマー・ムーニー粘度との差を、「ムーニー粘度の変化量 $\Delta$ ML＝コンパウンド・ムーニー粘度－ポリマー・ムーニー粘度」に従って求めることにより算出した。

[0085] 耐寒性試験（TR試験）

架橋性ゴム組成物を、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ゴム架橋物を得た。次いで、得られたゴム架橋物をギヤー式オーブンに移して170℃で4時間二次架橋し、シート状のゴム架橋物を作製した。JIS K6261に従いTR試験（低温弾性回復試験）によりゴム架橋物の耐寒性を測定した。具体的には、伸長させたゴム架橋物を凍結させ、温度を連続的に上昇させることによって伸長されていたゴム架橋物の回復性を測定し、昇温により試験片の長さが10%収縮（回復）した時の温度TR10を測定した。TR10（単位：℃）は耐寒性の指標であり、この値が低いほど耐寒性に優れると判断できる。

[0086] 製造例1（ニトリル基含有共重合体ゴム（n1）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、濃度10%のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩5部、アクリロニトリル15部、アクリル酸n-ブチル39部、フマル酸モノn-ブチル5.5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40.5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）0.1部、還元剤、キレート剤、およびビルダー適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が80%になった時点で、濃度2.5重量%の2,2,

6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル水溶液（重合停止剤）4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、ニトリル基含共重合体ゴム（X1）のラテックス（固形分濃度25重量%）を得た。

[0087] 塩化パラジウムに対して、塩化パラジウム中のPd金属の2倍モル当量の塩化ナトリウムを添加してパラジウム水溶液を得た。そして、得られたパラジウム水溶液に、重量平均分子量5,000のポリビニルピロリドン、塩化パラジウム中のPd金属に対して重量比で5倍となる量を添加し、さらに水酸化カリウム水溶液を添加することで、pH12.0の触媒水溶液を調製した。そして、上記にて得られたニトリルゴム（X1）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2,500重量ppmになるように、オートクレーブ中に、ニトリルゴム（X1）のラテックスおよび触媒水溶液を添加して、水素圧3MPa、温度50℃で6時間水素添加反応を行い、ニトリル基含有共重合体ゴム（n1）のラテックスを得た。次いで、上記にて得られたラテックスのpHを7.0に調整し、水素化反応に使用した塩化パラジウム中に含まれるPd金属の5倍モル量に相当するジメチルグリオキシムおよびジメチルグリオキシムの2倍モル量に相当する水酸化カリウムの混合水溶液を添加し、さらに、Pd金属の30倍モル量に相当する過酸化水素水を添加した。そして80℃に加温し5時間攪拌したところ、ラテックス中に不溶性錯体が析出し、これをろ過し除去した。更に、ラテックス中の重合体100部に対して、0.1部の4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール（イルガノックス1520L、BASFジャパン製、老化防止剤）およびアクチサイドMBS（ソー・ジャパン製、防腐剤）を0.3部添加した。

[0088] 得られたニトリル基含有共重合体ゴム（n1）のラテックスを1wt%硫酸でpH4に調整した後、共重合体100部に対して100部の食塩を加え、硫酸でpH3に調整した3倍容量のイオン交換水に攪拌しながら加えて凝固した後、60℃で12時間真空乾燥することによりニトリル基含有共重合

体ゴム (n 1) を得た。

[0089] 得られたニトリル基含有共重合体ゴム (n 1) のヨウ素価は 1 1 であり、ポリマー・ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>、100℃) は、45 であった。また、得られたニトリル基含有共重合体ゴム (n 1) の単量体組成、および、カルボキシル基含有量は、表 1 に示す通りであった。

[0090] 製造例 2 ~ 1 1 (ニトリル基含有共重合体ゴム (n 2) ~ (n 1 1) の製造)

重合に用いる単量体の種類および配合量を、表 1 に示すように変更するとともに、重合反応の重合転化率および水素添加反応のパラジウム触媒量を表 1 に示す量とした以外は、製造例 1 と同様にして、ニトリル基含有共重合体ゴム (n 2) ~ (n 1 1) を得た。得られたニトリル基含有共重合体ゴム (n 2) ~ (n 1 1) のヨウ素価、ポリマー・ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>、100℃)、単量体組成、および、カルボキシル基含有量は、表 1 に示す通りであった。

[0091]

[表1]

表 1

|   | 製 造 例 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
|   | (n1)  | (n2)  | (n3)  | (n4)  | (n5)  | (n6)  | (n7)  | (n8)  | (n9)  | (n10) | (n11) |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの種類                        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 重合に用いた単量体                               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリロニトリル                                | 15    | 15    | 20    | 20    | 23    | 15    | 15    | 20    | 20    | 23    | 35    |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1,3-ブタジエン                               | 40.5  | 40.5  | 39    | 39    | 38.5  | 40.5  | 40.5  | 39    | 39    | 38.5  | 59    |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリル酸メトキシエチル                            |       |       |       |       | 33    |       |       |       |       | 33    |       |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリル酸n-ブチル                              | 39    | 39    | 35.5  | 35.5  |       | 39    | 39    | 35.5  | 35.5  |       |       |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フマル酸モノn-ブチル                             | 5.5   | 5.5   | 5.5   |       | 5.5   |       |       |       |       |       | 6     |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フマル酸モノシクロヘキシル                           |       |       |       | 5.5   |       |       |       |       |       |       |       |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| マレイン酸モノn-ブチル                            |       |       |       |       |       | 5.5   | 5.5   | 5.5   |       | 5.5   |       |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| イタコン酸モノn-ブチル                            |       |       |       |       |       |       |       |       | 5.5   |       |       |
| (部)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 重合転化率                                   | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    | 80    |
| (%)                                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 水素添加反応時のパラジウム触媒使用量                      | 2500  | 1000  | 2500  | 2500  | 2500  | 2500  | 1000  | 2500  | 2500  | 2500  | 2500  |
| (ppm)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの単量体組成                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリロニトリル単位                              | 15    | 16    | 21    | 21    | 24    | 15    | 16    | 21    | 21    | 24    | 36    |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1,3-ブタジエン単位(飽和化部分も含む)                   | 46    | 45    | 43    | 43    | 47    | 46    | 45    | 43    | 43    | 47    | 58    |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリル酸メトキシエチル単位                          |       |       |       |       | 24    |       |       |       |       | 24    |       |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリル酸n-ブチル単位                            | 34    | 34    | 31    | 31    |       | 34    | 34    | 31    | 31    |       |       |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フマル酸モノn-ブチル単位                           | 5     | 5     | 5     |       | 5     |       |       |       |       |       | 6     |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フマル酸モノシクロヘキシル単位                         |       |       | 5     |       |       |       |       |       |       |       |       |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| マレイン酸モノn-ブチル単位                          |       |       |       |       |       | 5     | 5     | 5     |       | 5     |       |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| イタコン酸モノn-ブチル単位                          |       |       |       |       |       |       |       |       | 5     |       |       |
| (重量%)                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| ニトリル基含有共重合体ゴムのヨウ素価                      | 11    | 60    | 11    | 11    | 8     | 11    | 60    | 11    | 11    | 8     | 9     |
| (pphr)                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| ポリマー・ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100°C) | 45    | 40    | 50    | 50    | 55    | 45    | 40    | 50    | 50    | 55    | 50    |
|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| カルボキシ基含有量                               | 0.029 | 0.029 | 0.028 | 0.030 | 0.030 | 0.029 | 0.029 | 0.028 | 0.030 | 0.030 | 0.035 |
| (ephr)                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

[0092]

実施例 1



バンバリーミキサを用いて、製造例1にて得られたニトリル基含有共重合体ゴム(n1)100部に、FEFカーボン(商品名「シーストSO」、東海カーボン社製、カーボンブラック)40部、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル(商品名「アデカサイザーC-8」、ADEKA社製、可塑剤)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(商品名「フォスファノールRL210」、東邦化学工業社製、加工助剤)1部、および4,4'-ジ- $\alpha$ , $\alpha'$ -ジメチルベンジルジフェニルアミン(商品名「ノクラックCD」、大内新興化学社製、老化防止剤)1.5部を添加して混練し、次いで、混合物をロールに移して1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)(商品名:「RHENOG RAN XLA-60(GE2014)」、RheinChemie社製、DBU60重量%(ジルクジアルキルジフォスフェイト塩になっている部分を含む)、および、アクリル酸ポリマーと分散剤40重量%からなるもの、塩基性架橋促進剤)4部、および、ヘキサメチレンジアミンカルバメート(商品名「DiaK#1」、デュポン社製、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン系架橋剤)2部を添加して混練することで、架橋性ゴム組成物を得た。

[0093] そして、得られたシート状の架橋性ゴム組成物を用いて、上記方法にしたがって、ムーニー粘度の変化量 $\Delta ML$ の測定、および耐寒性試験(TR試験)を行った。結果を表2に示す。

[0094] 実施例2、比較例1, 2

製造例1で得られたニトリル基含有共重合体ゴム(n1)に代えて、製造例2, 6, 7で得られたニトリル基含有共重合体ゴム(n2)、(n6)、(n7)をそれぞれ使用するとともに、架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を表2に示す量とした以外は、実施例1と同様に、架橋性ゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0095]

[表2]

表 2

|                             | 実施例  |      | 比較例  |      |
|-----------------------------|------|------|------|------|
|                             | 1    | 2    | 1    | 2    |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの種類            | (n1) | (n2) | (n6) | (n7) |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの単量体組成         |      |      |      |      |
| アクリロニトリル単位 (重量%)            | 15   | 16   | 15   | 16   |
| 1,3-ブタジエン単位(飽和化部分も含む) (重量%) | 46   | 45   | 46   | 45   |
| アクリル酸メキシエチル単位 (重量%)         |      |      |      |      |
| アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)          | 34   | 34   | 34   | 34   |
| フマル酸モノn-ブチル単位 (重量%)         | 5    | 5    |      |      |
| フマル酸酸モノシクロヘキシル単位 (重量%)      |      |      |      |      |
| マレイン酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |      |      | 5    | 5    |
| イタコン酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |      |      |      |      |
| ニトリル基含有共重合体ゴムのヨウ素価          | 11   | 60   | 11   | 60   |
| 架橋性ゴム組成物の配合                 |      |      |      |      |
| ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量 (部)   | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  |
| 架橋性ゴム組成物の評価                 |      |      |      |      |
| ムーニー粘度の変化量ΔML               | 12   | 14   | 17   | 19   |
| ゴム架橋物の評価                    |      |      |      |      |
| 耐寒性 (TR10) (°C)             | -33  | -35  | -33  | -35  |

[0096] 実施例 1, 2、比較例 1, 2 の評価

表 2 に示すように、アクリロニトリル単位の含有量が、ほぼ同じである実施例 1, 2 と、比較例 1, 2 とを比較することにより、次のことが確認できる。

すなわち、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、フマル酸モノエステル単量体単位、および  $\alpha$ ,  $\beta$ -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特定量含有し、ヨウ素価が 120 以下である実施例 1, 2 のニトリル基含有共重合体ゴムは、ポリアミン系架橋剤を配合し、架橋性ゴム組成物とした場合におけるムーニー粘度の変化量  $\Delta ML$  が、フマル酸モノエステル単量体単位に代えて、マレイン酸モノ n-ブチル単位を含有する比較例 1, 2 のニトリル基含有共重合体ゴムと比較して、低く抑えられたものであり、加工性に優れたものであり、また、実施例 1, 2 のニトリル基含有共重合体ゴムを用いて得られたゴム架橋物は、優れた耐寒性を備えるものであった。

[0097] 実施例 3, 4, 比較例 3, 4

製造例 1 で得られたニトリル基含有共重合体ゴム (n 1) に代えて、製造例 3, 4, 8, 9 で得られたニトリル基含有共重合体ゴム (n 3)、(n 4)、(n 8)、(n 9) をそれぞれ使用するとともに、架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を表 3 に示す量とした以外は、実施例 1 と同様にして、架橋性ゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0098] [表3]

表 3

|                             | 実 施 例 |      | 比 較 例 |      |
|-----------------------------|-------|------|-------|------|
|                             | 3     | 4    | 3     | 4    |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの種類            | (n3)  | (n4) | (n8)  | (n9) |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの単量体組成         |       |      |       |      |
| アクリロニトリル単位 (重量%)            | 21    | 21   | 21    | 21   |
| 1,3-ブタジエン単位(飽和化部分も含む) (重量%) | 43    | 43   | 43    | 43   |
| アクリル酸メキシエチル単位 (重量%)         |       |      |       |      |
| アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)          | 31    | 31   | 31    | 31   |
| フマル酸モノn-ブチル単位 (重量%)         | 5     |      |       |      |
| フマル酸酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |       | 5    |       |      |
| マレイン酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |       |      | 5     |      |
| イタコン酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |       |      |       | 5    |
| ニトリル基含有共重合体ゴムのヨウ素価          | 11    | 11   | 11    | 11   |
| 架橋性ゴム組成物の配合                 |       |      |       |      |
| ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量 (部)   | 1.9   | 2.1  | 1.9   | 2.1  |
| 架橋性ゴム組成物の評価                 |       |      |       |      |
| ムーニー粘度の変化量 ΔML              | 17    | 18   | 22    | 24   |
| ゴム架橋物の評価                    |       |      |       |      |
| 耐寒性 (TR10) (°C)             | -31   | -30  | -31   | -30  |

[0099] 実施例 3, 4, 比較例 3, 4 の評価

表 3 に示すように、アクリロニトリル単位の含有量が同じである実施例 3, 4 と、比較例 3, 4 とを比較することにより、次のことが確認できる。

すなわち、α, β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、フマル酸モノエステル単量体単位、および α, β-エチレン性不飽和モノカルボン酸エス

テル単量体単位を特定量含有し、ヨウ素価が120以下である実施例3, 4のニトリル基含有共重合体ゴムは、ポリアミン系架橋剤を配合し、架橋性ゴム組成物とした場合におけるムーニー粘度の変化量 $\Delta ML$ が、フマル酸モノエステル単量体単位に代えて、マレイン酸モノn-ブチル単位を含有する比較例3, 4のニトリル基含有共重合体ゴムと比較して、低く抑えられたものであり、加工性に優れたものであり、また、実施例3, 4のニトリル基含有共重合体ゴムを用いて得られたゴム架橋物は、優れた耐寒性を備えるものであった。

[0100] 実施例5、比較例5, 6

製造例1で得られたニトリル基含有共重合体ゴム(n1)に代えて、製造例5, 10, 11で得られたニトリル基含有共重合体ゴム(n5)、(n10)、(n11)をそれぞれ使用するとともに、架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を表4に示す量とした以外は、実施例1と同様にして、架橋性ゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表4に示す。

[0101]

[表4]

表 4

|                             | 実施例  |       | 比較例   |   |
|-----------------------------|------|-------|-------|---|
|                             | 5    | 5     | 6     | 6 |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの種類            | (n5) | (n10) | (n11) |   |
| ニトリル基含有共重合体ゴムの単量体組成         |      |       |       |   |
| アクリロニトリル単位 (重量%)            | 24   | 24    | 36    |   |
| 1,3-ブタジエン単位(飽和化部分も含む) (重量%) | 47   | 47    | 58    |   |
| アクリル酸メトキシエチル単位 (重量%)        | 24   | 24    |       |   |
| アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)          |      |       |       |   |
| フマル酸モノn-ブチル単位 (重量%)         | 5    |       | 6     |   |
| フマル酸酸モノシクロヘキシル単位 (重量%)      |      |       |       |   |
| マレイン酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |      | 5     |       |   |
| イタコン酸モノn-ブチル単位 (重量%)        |      |       |       |   |
| ニトリル基含有共重合体ゴムのヨウ素価          | 8    | 8     | 9     |   |
| 架橋性ゴム組成物の配合                 |      |       |       |   |
| ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量 (部)   | 2.1  | 2.1   | 2.4   |   |
| 架橋性ゴム組成物の評価                 |      |       |       |   |
| ムーニー粘度の変化量ΔML               | 26   | 38    | 30    |   |
| ゴム架橋物の評価                    |      |       |       |   |
| 耐寒性 (TR10) (°C)             | -28  | -27   | -20   |   |

## [0102] 実施例5、比較例5、6の評価

表4に示すように、アクリロニトリル単位の含有量が同じである実施例5と、比較例5とを比較することにより、次のことが確認できる。

すなわち、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、フマル酸モノエステル単量体単位、および $\alpha$ 、 $\beta$ -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特定量含有し、ヨウ素価が120以下である実施例5のニトリル基含有共重合体ゴムは、ポリアミン系架橋剤を配合し、架橋性ゴム組成物とした場合におけるムーニー粘度の変化量ΔMLが、フマル酸モノエステル単量体単位に代えて、マレイン酸モノn-ブチル単位を含有する比較例5のニトリル基含有共重合体ゴムと比較して、低く抑えられたものであり、加工性に優れたものであり、また、実施例5のニトリル基含有共重合体ゴム

を用いて得られたゴム架橋物は、優れた耐寒性を備えるものであった。

また、 $\alpha$ ,  $\beta$ -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含有しない比較例6のニトリル基含有共重合体ゴムは、得られるゴム架橋物の耐寒性に劣る結果であった。

## 請求の範囲

- [請求項1]  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位10~30重量%、フマル酸モノエステル単量体単位1~10重量%、および $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位1~50重量%を含有し、ヨウ素価が120以下であるニトリル基含有共重合体ゴム。
- [請求項2] 共役ジエン単量体単位を10~88重量%の含有量にて含有する請求項1に記載のニトリル基含有共重合体ゴム。
- [請求項3] 前記 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が14~26重量%であり、前記フマル酸モノエステル単量体単位の含有量が4~6重量%であり、前記 $\alpha$ ,  $\beta$ -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割合が20~35重量%、前記共役ジエン単量体単位の含有量が40~50重量%である請求項2に記載のニトリル基含有共重合体ゴム。
- [請求項4] 前記フマル酸モノエステル単量体単位以外の $\alpha$ ,  $\beta$ -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、および $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体の単位含有量の合計の含有量が、5重量%以下である請求項1~3のいずれかに記載のニトリル基含有共重合体ゴム。
- [請求項5] 前記フマル酸モノエステル単量体単位以外の $\alpha$ ,  $\beta$ -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、および $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体の単位含有量の合計の含有量が、2重量%以下である請求項4に記載のニトリル基含有共重合体ゴム。
- [請求項6] 請求項1~5のいずれかに記載のニトリル基含有共重合体ゴムと、ポリアミン系架橋剤とを含有する架橋性ゴム組成物。
- [請求項7] 環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤をさらに含有する請求項6に記載の架橋性ゴム組成物。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/006683

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C08F236/04 (2006.01) i, C08K5/17 (2006.01) i, C08L9/02 (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)

Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|  |           |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

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         | JP 2012-057111 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 22 March 2012, claims, paragraphs [0012]-[0025], [0068], [0078]-[0107], tables 1-2 (Family: none)    | 1-8                   |
| X         | JP 2012-031311 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 16 February 2012, claims, paragraphs [0011]-[0019], [0042], [0054]-[0073], tables 1-2 (Family: none) | 1-8                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "I" 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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>29 March 2018 (29.03.2018) | Date of mailing of the international search report<br>10 April 2018 (10.04.2018) |
|---|--|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--|---|



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006683

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2008-222891 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 25 September 2008, entire text (Family: none)                                     | 1-8                   |
| A         | JP 2006-206659 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 10 August 2006, entire text (Family: none)  | 1-8                   |
| A         | JP 2007-262136 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 11 October 2007, entire text (Family: none)                                       | 1-8                   |
| A         | WO 2005/082960 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 09 September 2005, entire text & US 2007/0173621 A1, entire text & EP 1719783 A1 | 1-8                   |
| A         | WO 2010/087431 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 05 August 2010, entire text & US 2011/0301300 A1, entire text & EP 2392599 A1    | 1-8                   |
| A         | WO 2005/030859 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 07 April 2005, entire text & US 2007/0037930 A1, entire text & EP 1672016 A1     | 1-8                   |
| A         | JP 58-029810 A (MONSANTO COMPANY) 22 February 1983, entire text & US 4306040 A, entire text & EP 55890 A1                  | 1-8                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F236/04(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L9/02(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. C08C19/00 - 19/44, C08F6/00 - 246/00, C08F301/00, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14

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

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| X               | JP 2012-057111 A（日本ゼオン株式会社）2012.03.22,<br>特許請求の範囲, 段落 [0012] - [0025], [0068],<br>[0078] - [0107], [表1] - [表2]（ファミリーなし） | 1-8            |
| X               | JP 2012-031311 A（日本ゼオン株式会社）2012.02.16,<br>特許請求の範囲, 段落 [0011] - [0019], [0042],<br>[0054] - [0073], [表1] - [表2]（ファミリーなし） | 1-8            |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

29.03.2018

国際調査報告の発送日

10.04.2018

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）

松浦 裕介

4 J

5579

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2008-222891 A (日本ゼオン株式会社) 2008.09.25, 全文<br>(ファミリーなし)                                 | 1-8            |
| A                     | JP 2006-206659 A (日本ゼオン株式会社) 2006.08.10, 全文<br>(ファミリーなし)                                 | 1-8            |
| A                     | JP 2007-262136 A (日本ゼオン株式会社) 2007.10.11, 全文<br>(ファミリーなし)                                 | 1-8            |
| A                     | WO 2005/082960 A1 (日本ゼオン株式会社) 2005.09.09, 全文<br>& US 2007/0173621 A1, 全文 & EP 1719783 A1 | 1-8            |
| A                     | WO 2010/087431 A1 (日本ゼオン株式会社) 2010.08.05, 全文<br>& US 2011/0301300 A1, 全文 & EP 2392599 A1 | 1-8            |
| A                     | WO 2005/030859 A1 (日本ゼオン株式会社) 2005.04.07, 全文<br>& US 2007/0037930 A1, 全文 & EP 1672016 A1 | 1-8            |
| A                     | JP 58-029810 A (モンサント・カンパニー) 1983.02.22, 全文<br>& US 4306040 A, 全文 & EP 55890 A1          | 1-8            |