

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/119424

発行日 平成30年11月1日(2018.11.1)

(43) 国際公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<b>CO8L</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	9/02	4J002
<b>CO8K</b>	<b>5/13</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/13	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

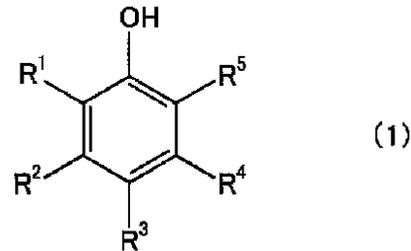
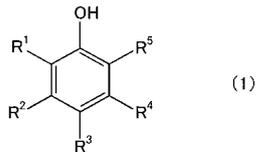
出願番号 特願2017-560394 (P2017-560394) (21) 国際出願番号 PCT/JP2017/000079 (22) 国際出願日 平成29年1月5日(2017.1.5) (31) 優先権主張番号 特願2016-2679 (P2016-2679) (32) 優先日 平成28年1月8日(2016.1.8) (33) 優先権主張国 日本国(JP)	(71) 出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 (74) 代理人 110000486 とこしえ特許業務法人 (72) 発明者 福峯 義雄 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内 Fターム(参考) 4J002 AC071 EJ026 FD140 FD150 FD206 GJ01 GM00 GN00 GQ00
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトリルゴム組成物、架橋性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 5 ~ 6 0 重量%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単位 1 ~ 3 0 重量%を含有し、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、下記一般式 ( 1 ) で表されるフェノール化合物 ( B ) とを含有するニトリルゴム組成物を提供する。



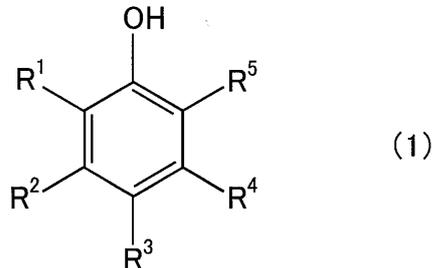
(上記一般式 ( 1 ) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数 1 ~ 1 5 のヘテロ原子含有アルキル基であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> のうち、少なくとも 1 つは、炭素数 1 ~ 1 5 のヘテロ原子含有アルキル基である。)

## 【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 5 ~ 60 重量% 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単位 1 ~ 30 重量% を含有し、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、下記一般式 (1) で表されるフェノール化合物 (B) とを含有するニトリルゴム組成物。

## 【化 9】



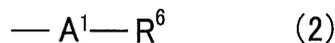
10

(上記一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基であり、 $R^1 \sim R^5$  のうち、少なくとも 1 つは、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基である。)

## 【請求項 2】

前記炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基が、下記一般式 (2) で表される基である請求項 1 に記載のニトリルゴム組成物。

## 【化 10】

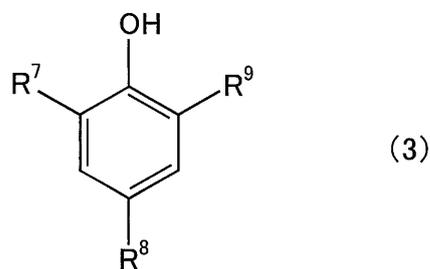


(上記一般式 (2) 中、 $A^1$  は、O, S, P, N, F, Cl, Br から選択される少なくとも 1 種のヘテロ原子であり、 $R^6$  は、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基である。)

## 【請求項 3】

前記フェノール化合物 (B) が、下記一般式 (3) で表される化合物である請求項 1 または 2 に記載のニトリルゴム組成物。

## 【化 11】



(上記一般式 (3) 中、 $R^7 \sim R^9$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基であり、 $R^7 \sim R^9$  のうち、1 つが、炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有しないアルキル基、2 つが、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基である。)

40

## 【請求項 4】

前記フェノール化合物 (B) の含有量が、前記カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A) 100 重量部に対して、0.1 ~ 1 重量部である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

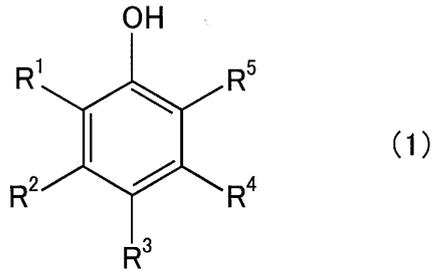
## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物に、架橋剤を配合してなる架橋性ニトリルゴム組成物。

50



## 【化 1】

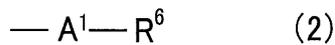


(上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基であり、 $R^1 \sim R^5$ のうち、少なくとも1つは、炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基である。)

## 【0008】

本発明のニトリルゴム組成物において、前記炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基が、下記一般式(2)で表される基であることが好ましい。

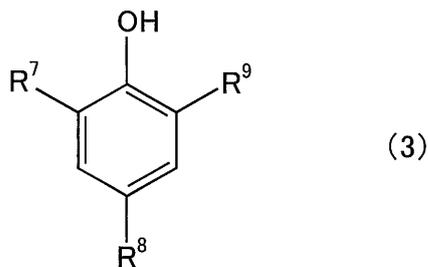
## 【化 2】



(上記一般式(2)中、 $A^1$ は、O, S, P, N, F, Cl, Brから選択される少なくとも1種のヘテロ原子であり、 $R^6$ は、炭素数1～15のアルキル基である。)

本発明のニトリルゴム組成物において、前記フェノール化合物(B)が、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

## 【化 3】



(上記一般式(3)中、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれ独立して、炭素数1～8のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基であり、 $R^7 \sim R^9$ のうち、1つが、炭素数1～8のヘテロ原子を含有しないアルキル基、2つが、炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基である。)

## 【0009】

また、本発明によれば、上記ニトリルゴム組成物に、架橋剤を配合してなる架橋性ニトリルゴム組成物が提供される。

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物において、前記架橋剤がポリアミン系架橋剤であることが好ましい。

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

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱性に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリルゴム組成物、ならびに、このようなニトリルゴム組成物を用いて得られ、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱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】

10

20

30

40

50

## 【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 5 ~ 60 重量% 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単位 1 ~ 30 重量% を含有し、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、後述する一般式 (1) で表されるフェノール化合物 (B) とを含有する。

## 【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 5 ~ 60 重量% 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単位 1 ~ 30 重量% を含有し、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、  
 - エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体 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。

10

## 【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  
 - 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。

20

## 【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となるおそれがあり、逆に多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。

## 【0015】

- 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、エステル化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、  
 - エチレン性不飽和ジカルボン酸のモノエステル単量体であれば特に限定されない。無置換のカルボキシル基は、主として架橋のために用いられる。

30

## 【0016】

このような  
 - 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

40

50

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ブ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。

【0017】

， -エチレン性不飽和ジカルボン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、 ， -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。

10

【0018】

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

【0019】

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。

20

【0020】

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。

【0021】

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20～89.9重量%、より好ましくは35～89.8重量%、さらに好ましくは40～84.5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。

30

【0022】

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、 ， -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、ならびに、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単量体、 ， -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体( ， -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体に該当するものを除く。)、 ， -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。

40

【0023】

， -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。

【0024】

， -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

50

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。

【0025】

、 - 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 2 - メトキシエチル、アクリル酸 3 - エトキシプロピル、アクリル酸 4 - メトキシブチル、アクリル酸 12 - エトキシドデシル、メタクリル酸 2 - メトキシエチル、メタクリル酸 4 - メトキシブチル、メタクリル酸 5 - 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。

10

【0026】

- オレフィン単量体としては、炭素数が 3 ~ 12 のものが好ましく、たとえば、プロピレン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどが挙げられる。

20

【0027】

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。

【0028】

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。

【0029】

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

30

【0030】

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

【0031】

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 35 以下、特に好ましくは 15 以下である。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A) のヨウ素価が高すぎると、得られるゴム架橋物の耐熱性および耐オゾン性が低下するおそれがある。

40

【0032】

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A) のポリマームーニー粘度 (ML1 + 4、100) は、好ましくは 10 ~ 200、より好ましくは 15 ~ 150、さらに好ましくは 15 ~ 100、特に好ましくは 30 ~ 70 である。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A) のポリマームーニー粘度が低すぎると、得られるゴム架橋物の機械特性が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると、ニトリルゴム組成物の加工性が低下する可能性が

50

ある。

【0033】

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)100g当たりのカルボキシル基のモル数は、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$  e p h r、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  e p h r、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2}$  e p h rである。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のカルボキシル基含有量を上記範囲とすることにより、ニトリルゴム組成物のスコーチ安定性を良好なものとしながら、得られるゴム架橋物の機械特性および耐圧縮永久歪み性をより高めることができる。

【0034】

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。

【0035】

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

【0036】

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、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤としては、無機または有機の過酸化物が好ましい。重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄等の還元剤と組み合わせ、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。重合開始剤の添加量は、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~2重量部である。

【0037】

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。

【0038】

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。

10

20

30

40

50

## 【0039】

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。

## 【0040】

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。

10

## 【0041】

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。

## 【0042】

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。

20

## 【0043】

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。

30

## 【0044】

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

40

## 【0045】

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

50

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。

【0046】

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。

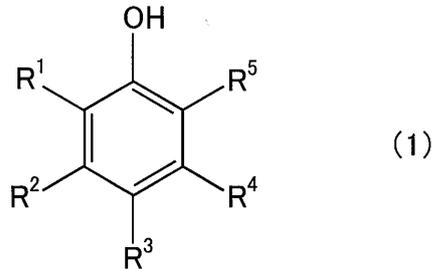
【0047】

フェノール化合物(B)

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、下記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)を含有する。

10

【化4】



【0048】

上記一般式(1)中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1 ~ 8のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数1 ~ 15のヘテロ原子含有アルキル基であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup>のうち、少なくとも1つは、炭素数1 ~ 15のヘテロ原子含有アルキル基である。

20

【0049】

本発明によれば、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)に、上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)を配合することで、得られるゴム架橋物を、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱性に優れたものとすることができるものである。

特に、本発明者等の知見によれば、上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)のような、フェノール性水酸基およびヘテロ原子含有アルキル基を有するフェノール化合物は、ニトリルゴムや高飽和ニトリルゴムに配合すると、フェノール化合物中に含まれるヘテロ原子含有アルキル基が、ラジカルトラップとして作用してしまい、架橋反応を阻害してしまうという不具合が生じてしまうというものであった。そのため、上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)のような、フェノール性水酸基およびヘテロ原子含有アルキル基を有するフェノール化合物を用いることができないものであった。

30

その一方で、上述したカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のように、架橋性基としてのカルボキシル基を有するものであれば、ラジカル反応を利用せずに架橋させることができるため、上記不具合が発生しないこと、さらには、得られるゴム架橋物を、常態物性および耐圧縮永久歪み性を良好に保ちながら、耐熱性を高めることができることを見出したものである。

40

【0050】

炭素数1 ~ 8のヘテロ原子を含有しないアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基などが挙げられ、これらのなかでも、炭素数1 ~ 6のヘテロ原子を含有しないアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

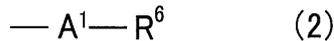
【0051】

炭素数1 ~ 15のヘテロ原子含有アルキル基としては、ヘテロ原子(炭素および水素以外の原子)として、O, S, P, N, F, Cl, Brから選択される少なくとも1種のヘテロ原子を含有するものが好ましく、O, Sから選択される少なくとも1種のヘテロ原子

50

を含有するものがより好ましい。また、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基としては、下記一般式 (2) で表される基が好ましい。

【化 5】

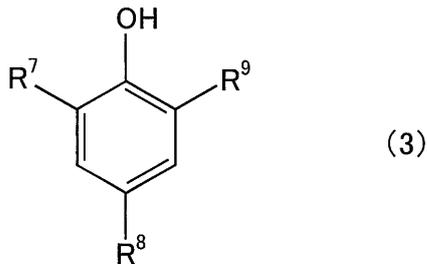


上記一般式 (2) 中、 $A^1$  は、O, S, P, N, F, Cl, Br から選択される少なくとも 1 種のヘテロ原子であり、好ましくは、O, S から選択される少なくとも 1 種のヘテロ原子、より好ましくは S であり、 $R^6$  は、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、好ましくは炭素数 2 ~ 12 のアルキル基、より好ましくは炭素数 4 ~ 12 のアルキル基である。

【0052】

本発明においては、その添加効果がより高いという観点より、上記一般式 (1) で表される化合物のなかでも、下記一般式 (3) で表される化合物が好ましい。

【化 6】



上記一般式 (3) 中、 $R^7 \sim R^9$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有しないアルキル基、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 12 のヘテロ原子含有アルキル基、より好ましくは、上記一般式 (2) で表される基) であり、 $R^7 \sim R^9$  のうち、1 つが、炭素数 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有しないアルキル基、2 つが、炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子含有アルキル基である。好ましくは、 $R^7$  が炭素数 1 ~ 6 のヘテロ原子を含有しないアルキル基であり、 $R^8, R^9$  が、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 のヘテロ原子含有アルキル基 (好ましくは、上記一般式 (2) で表される基) である。

【0053】

本発明のニトリルゴム組成物中における、フェノール化合物 (B) 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 ~ 1 重量部であり、より好ましくは 0.2 ~ 1 重量部、さらに好ましくは 0.2 ~ 0.7 重量部である。フェノール化合物 (B) 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、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱性により優れたものとすることができる。

【0054】

#### 架橋性ニトリルゴム組成物

本発明の架橋性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) およびフェノール化合物 (B) を含有するニトリルゴム組成物に、架橋剤を配合してなるものである。

【0055】

架橋剤としては、特に限定されないが、本発明では、ポリアミン系架橋剤を好適に用いることができる。

【0056】

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 ( $-\text{CONHNH}_2$  で表される構造、CO はカルボニル基を表す。) で置換された化合物および架橋時にその化合物の形態になるものが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 7 】

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事ができるといふ点より、脂肪族多価アミン類および芳香族多価アミン類が好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートおよび2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパンがより好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートが特に好ましい。

10

20

## 【 0 0 5 8 】

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物における、架橋剤の含有量は、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 ) 1 0 0 重量部に対し、好ましくは0.1 ~ 2 0 重量部であり、より好ましくは0.2 ~ 1 5 重量部、さらに好ましくは0.5 ~ 1 0 重量部である。架橋剤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的特性をより良好なものとする事ができる。

30

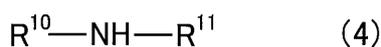
## 【 0 0 5 9 】

また、架橋剤として、ポリアミン系架橋剤を使用する場合には、得られるゴム架橋物の機械的特性をより高める事ができるといふ点より、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。

## 【 0 0 6 0 】

塩基性架橋促進剤の具体例としては、下記一般式 ( 4 ) 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 7 】



40

( 上記一般式 ( 4 ) 中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  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 ~ 1 2 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 ~ 1 2 のシクロアルキル基である。 )

## 【 0 0 6 1 】

$R^{10}$  および  $R^{11}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 1 2 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 ~ 1 2 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 ~ 1 2 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。

## 【 0 0 6 2 】

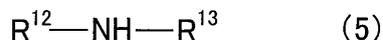
50

なお、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  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。

【0063】

また、上記一般式(4)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(5)で表される化合物がより好ましい。

【化8】



(上記一般式(5)中、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  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】

$R^{12}$  および  $R^{13}$  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、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、置換基を有していないことが好ましい。

【0065】

なお、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  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。

【0066】

上記一般式(4)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。

【0067】

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-

10

20

30

40

50

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 - ジアザピシクロ [ 5, 4, 0 ] ウンデセン - 7 および 1, 5 - ジアザピシクロ [ 4, 3, 0 ] ノネン - 5 が好ましく、1, 8 - ジアザピシクロ [ 5, 4, 0 ] ウンデセン - 7 がより好ましい。

10

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

20

ピグアニドなどが挙げられる。

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

#### 【 0 0 6 8 】

これら塩基性架橋促進剤のなかでも、上記一般式 ( 4 ) 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 ( 4 ) 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。

#### 【 0 0 6 9 】

なお、上記一般式 ( 4 ) で表される化合物は、アルキレングリコールや炭素数 5 ~ 2 0 のアルキルアルコールなどのアルコール類が混合されたものであってもよく、さらに無機酸および/または有機酸を含んでもよい。また、一般式 ( 4 ) で表される化合物としては、一般式 ( 4 ) 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。

30

#### 【 0 0 7 0 】

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

40

#### 【 0 0 7 1 】

##### その他の配合剤

また、本発明のニトリルゴム組成物、架橋性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、充填剤、酸化亜鉛や酸化マグネシウムなどの金属酸化物、メタクリル酸亜鉛やアクリル酸亜鉛などの、 - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、共架橋剤、架橋助剤、架橋遅延剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、一級アミンなどのスコーチ防止剤、ジエチレングリコールなどの活性剤、シランカップリング剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、受酸剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤などを配合することができる。これらの配合剤の配合量は、本発明

50

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】

充填剤としては、ゴム分野において通常用いられている充填剤であれば何でもよく特に限定されず、有機充填剤および無機充填剤のいずれをも用いることができるが、その配合効果が高いという点より、無機充填剤が好ましい。

【0073】

無機充填剤としては、ゴムの配合用に通常用いられているものであればよく、たとえば、カーボンブラック、シリカ、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化アルミニウムマグネシウム、酸化チタン、カオリン、パイロフィライト、ベントナイト、タルク、アタパルジャイト、ケイ酸マグネシウムカルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、結晶性アルミノケイ酸塩などが挙げられる。これらのなかでも、カーボンブラック、シリカ、クレーが好ましく用いられる。無機充填剤は、1種単独で、または複数種併せて用いることができる。

10

【0074】

カーボンブラックとしては、ゴムの配合用に通常用いられているものであればよく、たとえば、ファーンブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、およびグラファイトなどが挙げられる。

【0075】

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；などが挙げられ、これらのなかでも、合成シリカが好ましい。

20

【0076】

クレーとしては、含水ケイ酸アルミニウムを主成分とする天然鉱物であればよく、特に限定されないが、モンモリロナイト、パイロフィライト、カオリナイト、ハロイサイトおよびセリサイトなどが挙げられる。

【0077】

なお、無機充填剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等によるカップリング処理や、高級脂肪酸またはその金属塩、エステルもしくはアミド等の高級脂肪酸誘導体や界面活性剤等による表面改質処理を施したものをを用いてもよい。

30

【0078】

シランカップリング剤としては特に限定されないが、その具体例としては、  
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、  
 -メルカプトメチルトリメトキシシラン、  
 -メルカプトメチルトリエトキシシラン、  
 -メルカプトヘキサメチルジシラザン、  
 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、  
 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルファンなどの硫黄を含有するシランカップリング剤；  
 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、  
 -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、  
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、  
 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；  
 N-(  
 -アミノエチル)-  
 -アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 -アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 -アミノプロピルトリエトキシシラン、  
 N-2-(  
 アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 N-2-(  
 アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、  
 3-トリエトキシシリル-N-(  
 1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、  
 N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；  
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、  
 -メタクリロキシプロピルトリス(  
 -メトキシエトキシ)シラン、  
 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、  
 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、  
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、  
 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシ基含有シランカップリング剤；  
 ビ

40

50

ニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロプロピル基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤；p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリル基含有シランカップリング剤；3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基含有シランカップリング剤；ジアリルジメチルシラン等のアリル基含有シランカップリング剤；テトラエトキシシラン等のアルコキシ基含有シランカップリング剤；ジフェニルジメトキシシラン等のフェニル基含有シランカップリング剤；トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフロロ基含有シランカップリング剤；イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のアルキル基含有シランカップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソポロピレートなどのアルミニウム系カップリング剤；イソプロピルトリ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。

10

20

#### 【0079】

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。

30

40

#### 【0080】

さらに、本発明のニトリルゴム組成物、架橋性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、シリコンゴム、フルオロシリコンゴム、クロロスルフォ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。

#### 【0081】

本発明のニトリルゴム組成物、および架橋性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、および架橋性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

50

ば、架橋助剤など)を除いた成分を、バンバリーミキサ、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。

【0082】

#### 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、本発明の架橋性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。

【0083】

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。

【0084】

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、架橋性ニトリルゴム組成物を用いて得られるものであり常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱性に優れるものである。

このため、本発明のゴム架橋物は、このような特性を活かし、O-リング、パッキン、ダイヤフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシール、ウェルヘッドシール、ショックアブソーバシール、空気圧機器用シール、エアコンディショナの冷却装置や空調装置の冷凍機用コンプレッサに使用されるフロン若しくはフルオロ炭化水素または二酸化炭素の密封用シール、精密洗浄の洗浄媒体に使用される超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素の密封用シール、転動装置(転がり軸受、自動車用ハブユニット、自動車用ウォーターポンプ、リニアガイド装置およびボールねじ等)用のシール、バルブおよびバルブシート、BOP(Blow Out Preventar)、プラターなどの各種シール材；インテークマニホールドとシリンダヘッドとの接続部に装着されるインテークマニホールドガ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、空気パネ、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、

10

20

30

40

50

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】

【0085】

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。

【0086】

カルボキシル基含有量

2 mm角のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム0.2 gに、2 - ブタノン100 mlを加えて16時間攪拌した後、エタノール20 mlおよび水10 mlを加え、攪拌しながら水酸化カリウムの0.02 N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100 gに対するカルボキシル基のモル数として求めた(単位はe p h r)。

10

【0087】

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 - ブチル単位およびメタクリル酸単位の含有割合は、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、求めたモル数をマレイン酸モノn - ブチル単位およびメタクリル酸単位の量に換算することにより算出した。

20

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

アクリロニトリル単位の含有割合は、J I S K 6 3 8 4に従い、ケルダール法により、水素化後のカルボキシル含有高飽和ニトリルゴム中の窒素含量を測定することにより算出した。

アクリル酸2 - メトキシエチル単位およびアクリル酸ブ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。

30

【0088】

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、J I S K 6 2 3 5に準じて測定した。

【0089】

ムーニー粘度

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのムーニー粘度(ポリマー・ムーニー)は、J I S K 6 3 0 0に従って測定した(単位は〔M L 1 + 4、1 0 0 〕)。

【0090】

常態物性(引張強さ、破断伸び)

ニトリルゴム組成物を、縦15 cm、横15 cm、深さ0.2 cmの金型に入れ、プレス圧10 MP a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、J I S K 6 2 5 1に従い、ゴム架橋物の引張強さ、および破断伸びを、それぞれ測定した。

40

【0091】

圧縮永久歪み(D i s k 圧縮永久歪み)

金型を用いて、ニトリルゴム組成物を、温度170 で25分間プレスすることにより架橋し、直径29 mm、高さ12.5 mmの円柱型の一次架橋物を得た。次いで、得られ

50

た一次架橋物を、ギヤー式オープンにて、さらに170、4時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、円柱型の試験片を得た。そして、得られた試験片を用いて、JIS K 6262に従い、試験片を25%圧縮させた状態で、120の環境下に70時間置いた後、圧縮永久歪み(Disk圧縮永久歪み)を測定した。この値が小さいほど、耐圧縮永久歪み性に優れる。

#### 【0092】

##### 耐熱性

上記常態物性の評価と同様にして、シート状のゴム架橋物を得た後、JIS K 6257に従い、空気加熱老化試験を行った。具体的には、シート状のゴム架橋物を温度150、168時間の条件でギヤーオープンに保持した後、上記常態物性と同様にして引張試験を実施し、空気加熱老化試験前後における、伸び変化率を測定した。伸び変化率の絶対値が小さいほど耐熱性に優れると判断できる。

10

#### 【0093】

##### 製造例1：カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-1)の製造

金属製ボトルに、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37部、マレイン酸モノn-ブチル6部、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。金属製ボトルを5に保ち、クメンハイドロパーオキサイド(重合開始剤)0.1部を仕込み、金属製ボトルを回転させながら16時間重合反応を行った。その後、濃度10重量%のハイドロキノン水溶液(重合停止剤)0.1部を加えて重合反応を停止し、引き続いて、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、アクリロニトリル-ブタジエン-マレイン酸モノn-ブチル共重合体ゴムのラテックス(固形分濃度約30重量%)を得た。

20

#### 【0094】

次に、上記にて得られた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2000ppmになるように、オートクレーブ中に、上記にて得られた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(A-1)のラテックスを得た。

#### 【0095】

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-1)のラテックスに2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、60で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-1)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-1)は、ヨウ素価が10、カルボキシル基含有量が $3.2 \times 10^{-2}$  ephr、ポリマー・ムーニー粘度(ML1+4、100)が45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(A-1)は、アクリロニトリル単位35.6重量%、ブタジエン単位(水素化されたものも含む)58.8重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位5.6重量%であった。

30

#### 【0096】

##### 製造例2：カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-2)の製造

アクリロニトリルの配合量を45部に、マレイン酸モノn-ブチルの配合量を6部に、1,3-ブタジエンの配合量を49部に、それぞれ変更した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-2)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-2)は、ヨウ素価が9、カルボキシル基含有量が $3.0 \times 10^{-2}$  ephr、ポリマー・ムーニー粘度(ML1+4、100)が40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(A-2)は、アクリロニトリル単位45.4重量%、ブタジエン単位(水素化されたものも含む)49.7重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位4.9重量%であった。

40

#### 【0097】

##### 製造例3：カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-3)の製造

50

アクリロニトリルの配合量を23部に、マレイン酸モノn-ブチルの配合量を6.5部に、1,3-ブタジエンの配合量を40部に、それぞれ変更するとともに、アクリル酸2-メトキシエチル30.5部をさらに配合した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有高飽和ニトリル共重合ゴム(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)は、ヨウ素価が10、カルボキシル基含有量が $3.7 \times 10^{-2}$  e p h r、ポリマー・ムーニー粘度(M L 1 + 4、100 )が48であった。また、得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-3)は、アクリロニトリル単位24重量%、ブタジエン単位(水素化されたものも含む)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2-メトキシエチル単位22.9重量%であった。

10

## 【0098】

製造例4：カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-4)の製造

アクリロニトリルの配合量を23部に、マレイン酸モノn-ブチルの配合量を6.5部に、1,3-ブタジエンの配合量を40部に、それぞれ変更するとともに、アクリル酸ブチル30.5部をさらに配合した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-4)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-4)は、ヨウ素価が10、カルボキシル基含有量が $2.8 \times 10^{-2}$  e p h r、ポリマー・ムーニー粘度(M L 1 + 4、100 )が48であった。また、得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-4)は、アクリロニトリル単位24重量%、ブタジエン単位(水素化されたものも含む)46.6重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位6.5重量%、アクリル酸ブチル単位22.9重量%であった。

20

## 【0099】

製造例5：カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-5)の製造

アクリロニトリルの配合量を15部に、マレイン酸モノn-ブチルの配合量を5部に、1,3-ブタジエンの配合量を43部に、それぞれ変更するとともに、アクリル酸ブチル37部をさらに配合した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-5)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-5)は、ヨウ素価が10、カルボキシル基含有量が $2.9 \times 10^{-2}$  e p h r、ポリマー・ムーニー粘度(M L 1 + 4、100 )が40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(A-5)は、アクリロニトリル単位15.4重量%、ブタジエン単位(水素化されたものも含む)43.5重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位5重量%、アクリル酸ブチル単位36.1重量%であった。

30

## 【0100】

製造例6：カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A'-6)の製造

マレイン酸モノn-ブチル6部の代わりに、メタクリル酸6部を使用した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有高飽和ニトリル共重合ゴム(A'-6)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'-6)は、ヨウ素価が10、カルボキシル基含有量が $3.1 \times 10^{-2}$  e p h r、ポリマー・ムーニー粘度(M L 1 + 4、100 )が50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(A'-6)は、アクリロニトリル単位35.8重量%、ブタジエン単位(水素化されたものも含む)58.7重量%、メタクリル酸単位5.5重量%であった。

40

## 【0101】

製造例7：高飽和ニトリルゴム(A'-7)の製造

反応器内に、イオン交換水200部、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)0.5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シド(重合開始剤)0.1部を仕込み、攪拌しながら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-

50

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。

#### 【0102】

次いで、上記にて得られたラテックスを、そのニトリルゴム分に対して3重量%となる量の硫酸アルミニウムの水溶液に加えて攪拌してラテックスを凝固し、水で洗浄しつつ濾別した後、60で12時間真空乾燥してニトリルゴムを得た。そして、得られたニトリルゴムを、濃度12%となるようにアセトンに溶解し、これをオートクレーブに入れ、パラジウム・シリカ触媒をニトリルゴムに対して500重量ppm加え、水素圧3MPa、温度50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うことで、高飽和ニトリルゴム（A'-7）を得た。得られた高飽和ニトリルゴム（A'-7）は、ヨウ素価が8、ポリマー・ムーニー粘度〔ML1+4、100〕が85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。また、高飽和ニトリルゴム（A'-7）は、アクリロニトリル単位36.2重量%、1,3-ブタジエン単位（水素化された部分を含む）63.8重量%であった。

10

#### 【0103】

##### 実施例1

バンパリーミキサを用いて、製造例1で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（A-1）100部に、FEFカーボンブラック（商品名「シーストSO」、東海カーボン社製）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、4,4'-ジ-（ , -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、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4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールの（商品名「IRGANOX 1520L」、BASFS社製、老化防止剤（B）、上記一般式（1）において、 $R^1 = -CH_3$ 、 $R^2 = -H$ 、 $R^3 = -S-C_8H_{17}$ 、 $R^4 = -H$ 、 $R^5 = -S-C_8H_{17}$ ）0.2部を添加して、50で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50のロールに移して、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「Dia k # 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、および1,8-ジアザピシクロ〔5,4,0〕-ウンデセン-7（DBU）（商品名「RHENOGRAN XLA-60（GE2014）」、RheinChemie社製、DBU60%（ジソクジアルキルジフォ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。

20

30

#### 【0104】

そして、得られたニトリルゴム組成物を用いて、上述した方法により、常態物性（引張強さ、破断伸び）、圧縮永久歪み（Disk圧縮永久歪み）、および耐熱性の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0105】

##### 実施例2

4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールの配合量を0.2部から0.5部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

40

#### 【0106】

##### 実施例3

4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールの配合量を0.2部から1部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0107】

##### 実施例4

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（A-1）100部に代えて、製造例2で得ら

50

れたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 2) 100部を使用するとともに、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を2.4部から2部に変更した以外は、実施例2と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0108】

実施例5

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 1) 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 (A - 3) 100部を使用するとともに、FEFカーボンブラックの配合量を40部から45部に、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部に、それぞれ変更した以外は、実施例2と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0109】

実施例6

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 1) 100部に代えて、製造例4で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 4) 100部を使用するとともに、FEFカーボンブラックの配合量を40部から50部に、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部に、それぞれ変更した以外は、実施例2と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0110】

実施例7

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 1) 100部に代えて、製造例5で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 5) 100部を使用するとともに、FEFカーボンブラックの配合量を40部から50部に、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部に、それぞれ変更した以外は、実施例2と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0111】

実施例8

FEFカーボンブラック40部に代えて、シリカ(商品名「(Nipsil ER)」、(東ソー・シリカ)社製)40部を使用するとともに、シランカップリング剤(商品名「ストラクトールHT750」、ストラクトール社製)2部をさらに配合した以外は、実施例2と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0112】

実施例9

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 1) 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 (A - 2) 100部を使用するとともに、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量を2.4部から2部に変更した以外は、実施例8と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0113】

実施例10

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 1) 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 (A - 3) 100部を使用するとともに、FEFカーボンブラックの配合量を40部から45部に、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部に、それぞれ変更した以外は、実施例8と同様にして、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0114】

実施例11

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 1) 100部に代えて、製造例4で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (A - 4) 100部を使用するとともに、F

50

EFカーボンブラックの配合量を40部から50部に、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部に、それぞれ変更した以外は、実施例8と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

【0115】

実施例12

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-1)100部に代えて、製造例5で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-5)100部を使用するとともに、EFカーボンブラックの配合量を40部から50部に、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部に、それぞれ変更した以外は、実施例8と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0116】

実施例13

4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール0.5部に代えて、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール(商品名「IRGANOX 1726」、BASF社製、老化防止剤(B)、上記一般式(1)において、 $R^1 = -CH_3$ 、 $R^2 = -H$ 、 $R^3 = -S-C_{12}H_{25}$ 、 $R^4 = -H$ 、 $R^5 = -S-C_{12}H_{25}$ )0.5部を使用した以外は、実施例2と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

【0117】

比較例1

4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール0.5部を配合しなかった以外は、実施例1と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0118】

比較例2

4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール0.5部に代えて、ジヒドロキシブチルトルエン(BHT)0.5部を使用した以外は、実施例1と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

【0119】

比較例3

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-1)100部に代えて、製造例6で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A'-6)100部を使用するとともに、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部を配合しなかった以外は、実施例1と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0120】

比較例4

カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-1)100部に代えて、製造例7で得られた高飽和ニトリルゴム(A'-7)100部を使用するとともに、ヘキサメチレンジアミンカルバメート2.4部および1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7(DBU)4部に代えて、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン40%品(商品名「Vul Cup 40KE」、GEO Specialty Chemicals Inc製、有機過氧化物架橋剤)8部を使用するとともに、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部を配合しなかった以外は、実施例2と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0121】

比較例5

4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール0.5部を配合しなかった以外は、比較例4と同様にし、ニトリルゴム組成物を作製し、同様にしして評価を行った。結果を表1に示す。

50

【 0 1 2 2 】  
【 表 1 】

	実施例										比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5
ゴム組成																		
アクリロニトリル単位 (重量%)	35.6	35.6	35.6	45.4	24	24	15.4	35.6	45.4	24	24	15.4	35.6	35.6	35.6	35.8	36.2	36.2
ブタジエン単位(水素化されたもの含む) (重量%)	58.8	58.8	58.8	49.7	46.6	46.6	43.5	58.8	49.7	46.6	46.6	43.5	58.8	58.8	58.8	58.7	63.8	63.8
マレイン酸モノn-ブチル単位 (重量%)	5.6	5.6	5.6	4.9	6.5	6.5	5	5.6	4.9	6.5	6.5	5	5.6	5.6	5.6	5.5		
メタクリル酸単位 (重量%)																		
アクリル酸2-メトキシエチル単位 (重量%)					22.9													
アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)						22.9	36.1						36.1					
ニトリルゴム組成物の組成																		
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-1) (部)	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(A-2) (部)				100					100									
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-3) (部)					100					100								
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-4) (部)						100					100							
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-5) (部)							100											
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A-6) (部)																100		
高飽和ニトリルゴム(A-7) (部)																	100	100
FEFカーボンブラック (部)	40	40	40	40	45	50	50							40	40	40	40	40
シリカ (部)								40	40	45	50	40						
トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル (部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
4,4'-ジ-( $\alpha$ - $\alpha$ -ジメチルペンジル)ジフェニルアミン (部)	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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸 (部)	1	1	1	1	1	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 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シランカップリング剤 (部)								2	2	2	2	2	2					
4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (部)	0.2	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5
4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール (部)													0.5					
ジブチルヒドロキソトルエン(BHT) (部)																0.5		
ヘキサメチレンジアミンカルバメート (部)	2.4	2.4	2.4	2	2.7	1.9	1.9	2.4	2	2.7	1.9	1.9	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7 60%品 (部)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
1,3-ビス(t-ブチルペロキシイソプロピルベンゼン)40%品 (部)																	8	8
評価																		
常態物性																		
引張強さ (MPa)	21.1	20.7	21.0	23.5	19.7	20.1	14.7	15.3	16.7	13.4	14.1	11.2	15.4	21.3	21.0	11.5	12.4	26.5
破断伸び (%)	230	220	230	250	160	190	150	230	230	170	200	160	220	230	190	720	690	400
耐圧縮歪み性 (圧縮永久歪み率) (%)	12	12	12	18	15	17	18	15	20	17	20	20	15	15	13	67	51	35
耐熱性 (伸び変化率) (%)	-12	-12	-12	-10	-16	-14	-14	-10	-14	-8	-12	-13	-10	-24	-18	-16	-15	-25

【 0 1 2 3 】

表 1 より、  
- エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 5 ~ 60 重量% 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単位 1 ~ 30 重量% を含有し、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、上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)とを含有するニトリルゴム組成物を用いて得られたゴム架橋物は、常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱性のいずれにも優れ、しかも、これら常態物性、耐圧縮永久歪み性および耐熱性が高度にバランスされたものであった(実施例1~13)。

【0124】

一方、上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)を配合しなかった場合、および上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)に代えて、ジヒドロキシブチルトルエン(BHT)を使用した場合には、いずれも得られるゴム架橋物は、耐熱性に劣るものであった(比較例1, 2)。

また、カルボキシル基含有単量体として、メタクリル酸を用いて得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムを使用した場合、およびカルボキシル基を含有しない高飽和ニトリルゴムを使用した場合には、得られるゴム架橋物は、破断伸びが大きくなり過ぎてしまい、さらには、耐圧縮永久歪み率にも劣るものであった(比較例3, 4)。

さらに、カルボキシル基を含有しない高飽和ニトリルゴムを使用し、かつ、上記一般式(1)で表されるフェノール化合物(B)を配合しなかった場合には、得られるゴム架橋物は、耐圧縮永久歪み率および耐熱性に劣るものであった(比較例5)。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/000079
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08L13/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L13/00, C08K5/13, C08K5/17  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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-91807 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraphs [0002] to [0007], [0021] to [0058], [0135] to [0151] & JP 5256740 B2 & JP 2015-45004 A & US 2010/0168302 A1 claims; paragraphs [0033] to [0085], [0199] to [0249] & US 2012/0172509 A1 & US 2013/0102725 A1 & US 2014/0296404 A1 & WO 2007/072900 A1 & EP 1964882 A1 & CN 101331183 A	1-7
Y	JP 2010-77334 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0001] to [0024], [0040] to [0057] (Family: none)	1-7
<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 08 February 2017 (08.02.17)		Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.17)
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/JP2017/000079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/114169 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH), 06 August 2015 (06.08.2015), claims; page 1, line 7 to page 2, line 35; page 9, line 1 to page 26, line 21; page 39, line 36 to page 40, line 5; page 42, line 1 to page 47, line 5 & EP 3102631 A1 & KR 10-2016-0127012 A & TW 201540761 A	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/000079

The invention of claim 2 of this international application sets forth that the heteroatom-containing alkyl group having 1-15 carbon atoms is a group represented by general formula (2)  $-A^1-R^6$ .

Meanwhile, by reference to example 1 and example 13 of the description of this international application, it is recognized that 4, 6-bis(octylthiomethyl)-o-cresol (trade name "IRGANOX 1520L") and 4, 6-bis(dodecylthiomethyl)-o-cresol (trade name "IRGANOX 1726") are used as a compound that has the above-described heteroatom-containing alkyl group having 1-15 carbon atoms.

Consequently, this international search has been carried out on the understanding that the invention of claim 2 of this international application includes compounds that at least have a structure of  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^6$  as general formula (2).

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/000079									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L13/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/17(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. C08L13/00, C08K5/13, C08K5/17											
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>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017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	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2017年										
日本国実用新案登録公報	1996-2017年										
日本国登録実用新案公報	1994-2017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									
Y	JP 2013-91807 A (日本ゼオン株式会社) 2013.05.16, 特許請求の範囲、[0002]-[0007]、[0021]-[0058]、[0135]-[0151] & JP 5256740 B2 & JP 2015-45004 A & US 2010/0168302 A1 特許請求の範囲、[0033]-[0085]、[0199]-[0249] & US 2012/0172509 A1 & US 2013/0102725 A1 & US 2014/0296404 A1 & WO 2007/072900 A1 & EP 1964882 A1 & CN 101331183 A	1-7									
☑ 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 08.02.2017		国際調査報告の発送日 21.02.2017									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 8380								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/000079
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	JP 2010-77334 A (日本ゼオン株式会社) 2010.04.08, 特許請求の範囲、[0001]-[0024]、[0040]-[0057] (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2015/114169 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 2015.08.06, 特許請求の範囲、第1頁第7行-第2頁第35行、 第9頁第1行-第26頁第21行、第39頁第36行-第40頁第5行、 第42頁第1行-第47頁第5行 & EP 3102631 A1 & KR 10-2016-0127012 A & TW 201540761 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2017/000079

本願発明の請求項2には、炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基が、一般式(2)  $-A^1-R^6$  表される基であることが記載されている。

一方、本願明細書の実施例1および実施例13を参照すると、上記炭素数1～15のヘテロ原子含有アルキル基を有する化合物として、4,6-ビス(オクチルチオメチル) -o-クレゾール(商品名「IRGANOX 1520L」、4,6-ビス(ドデシルチオメチル) -o-クレゾール(商品名「IRGANOX 1726」)を用いていることが認められる。

したがって、本願発明の請求項2には、一般式(2)として、少なくとも「 $-CH_2-S-R^6$ 」の構造を有する化合物も含まれるものとして調査を行った。

## フロントページの続き

(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, DJ, 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, 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

(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。