

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3770285号
(P3770285)

(45) 発行日 平成18年4月26日(2006.4.26)

(24) 登録日 平成18年2月17日(2006.2.17)

| (51) Int. Cl. | F I | |
|-----------------------------|------|-------|
| CO8C 19/36 (2006.01) | CO8C | 19/36 |
| CO8L 13/00 (2006.01) | CO8L | 13/00 |
| CO8K 5/14 (2006.01) | CO8K | 5/14 |
| CO8K 5/36 (2006.01) | CO8K | 5/36 |
| CO8K 7/02 (2006.01) | CO8K | 7/02 |

請求項の数 4 (全 20 頁)

| | | | |
|--------------|----------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-94874 | (73) 特許権者 | 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 |
| (22) 出願日 | 平成9年3月28日(1997.3.28) | (72) 発明者 | 藤井 義徳 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社 総合開発センター内 |
| (65) 公開番号 | 特開平10-152525 | (72) 発明者 | 池田 篤美 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社 総合開発センター内 |
| (43) 公開日 | 平成10年6月9日(1998.6.9) | 審査官 | 吉宗 亜弓 |
| 審査請求日 | 平成15年2月3日(2003.2.3) | (56) 参考文献 | 特開昭64-006039 (JP, A) 特開昭57-174346 (JP, A) 特開平06-286015 (JP, A) 最終頁に続く |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-277015 | | |
| (32) 優先日 | 平成8年9月27日(1996.9.27) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

(54) 【発明の名称】 カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸当量が 1×10^{-4} e p h r 以上、赤外線吸光分析において [カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) が 0.5 以上、ムーニー粘度 (M L ₁₊₄ , 100) が 15 ~ 200、ヨウ素価が 80 以下のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。

【請求項2】

加熱密閉式混練機において、ゴム温度 60 ~ 170 の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに、エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を添加し、次いでゴム温度 200 ~ 280 の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和ジカルボン酸又はその無水物とを付加反応させることを特徴とするカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法。

【請求項3】

請求項1記載のゴム及び架橋剤を含有するゴム組成物。

【請求項4】

請求項3記載のゴム組成物と繊維とからなる複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム及びその製造方法に関し、耐

摩耗性及び強度特性のバランスに優れ、さらにスコーチを起こし難いカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴムを水素化したニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは耐油性、耐熱性、耐候性、耐寒性及び機械的強度のバランスのとれたゴムとして知られ、ベルトやホース等の用途に使用されている。近年、このような用途においても長期使用の観点から、常温及び高温での高水準の強度特性が要求されるとともに動力伝達をさらに確実なものとするために、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに無水マレイン酸を付加させることが提案された（例えば、特開昭64-6039号公報）。

10

【0003】

しかし、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに無水マレイン酸を付加させる方法の中、オートクレープ等の化学反応容器中で行う溶液付加反応は、製造コストが高く、生産性が低い。また、混練押出機等の混合加工機による固体相熱付加反応は、滞留時間の短い高温反応であるため、焼け物の発生、ゲルの発生および製品への混入、押出機出口の滞留物がゲル化することによるダイヘッドの詰まり等により連続生産性に問題がある。さらに、ゴム中に多量に残存する未反応の無水マレイン酸の除去が困難である。また、密閉式混練機中で過酸化物を使用して行うラジカル型付加反応はゲルの発生を起こしやすい。

【0004】

このように、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにマレイン酸を付加する方法について工業的に満足する製造方法が未だ見出されていないのが現状である。

20

【0005】

一方、これら従来の方法で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、ロールへの巻き付きが悪く加工性が低い。また、酸化亜鉛などとの反応速度が早いために、スコーチを起こしやすく、加工成形性が低い。さらに、ベルトやホースなどに要求される、耐摩耗性、引張強さなどや、繊維との接着性などの諸特性が十分に満足できるものでなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、引張強さ及び耐摩耗性に優れ、繊維との接着強度が高く、ロール加工性に優れるカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム及びその製造方法を提供することにある。

30

本発明の別の目的はさらに、スコーチし難いカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、従来の方法で得られるカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、カルボン酸無水物基のほとんどがカルボキシル基に分解していることに気づいた。そこで、本発明者は、カルボキシル基の付加の状態や、付加反応機構などの検討を重ねた結果、カルボン酸無水物基とカルボキシル基との割合が特定の範囲にあるカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、前記目的を達成できることを見出し、また、水素化アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴムと無水マレイン酸とのエン型付加反応を特定の温度範囲で行うことによって前記目的を達成できるカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが得られることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

かくして本発明によれば、(1)酸当量が 1×10^{-4} e p h r 以上、赤外線吸光分析において[カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高])が0.5以上、ムーニー粘度が15 ~ 200、ヨウ素価が80以下のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが提供される。

【0008】

50

本発明ゴムの好適な態様として以下のものが提供される。

(2) メチルエチルケトン不溶解分が10重量%以下である前記(1)のゴム。

(3) 結合ニトリル量が10~60重量%である前記(1)又は(2)のゴム。

【0009】

また、本発明によれば、(4) 加熱密閉式混練機において、ゴム温度60~170の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を添加し、次いでゴム温度200~280の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和ジカルボン酸又はその無水物とを付加反応させることを特徴とするカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法が提供される。

【0010】

本発明製造方法の好適な態様は以下の通りである。

(5) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの共役ジエン単位部分を水素化したものであり、好適には、ヨウ素価が80以下、該共重合体ゴム中の結合ニトリル量が10~60重量%、ムーニー粘度(M_{L1+}₄, 100)が30~300である前記(4)の製造方法。

(6) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を水素化したものである前記(4)~(5)の製造方法。

【0011】

(7) エチレン性不飽和ジカルボン酸又はその無水物が、炭素数4~10のエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物である前記(4)~(6)の製造方法。

(8) エチレン性不飽和ジカルボン酸又はその無水物が、無水マレイン酸である前記(4)~(7)の製造方法。

【0012】

(9) 加熱密閉式混練機が、加圧ニーダーである前記(1)~(8)の製造方法。

(10) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部に対して、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物が0.05~10重量部の割合である前記(1)~(9)の製造方法。

【0013】

(11) ゴム温度を、せん断発熱を利用して200~280に保つ前記(1)~(10)の製造方法。

(12) 加熱密閉式混練機で混練するに際して、アミン系、アミンケトン系、フェノール系、ベンゾイミダゾール系その他ゴムの老化防止剤を添加する前記(1)~(11)の製造方法。

(13) ゴム温度60~170の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにエチレン性不飽和ジカルボン酸又はその無水物を添加した後、さらに該温度でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を混練することを有する前記(1)~(12)の製造方法。

【0014】

さらに本発明によれば、(14) 前記(1)~(3)のゴム又は前記(4)~(13)の製造方法で得られるゴムと、架橋剤とを含有するゴム組成物が提供される。

【0015】

本発明ゴム組成物の好適な態様として、以下のものが提供される。

(15) さらに老化防止剤を含有することを特徴とする前記(14)のゴム組成物。

(16) 老化防止剤が、アミン系、アミンケトン系、フェノール系、ベンゾイミダゾール系老化防止剤である前記(15)のゴム組成物。

【0016】

(17) さらに多価金属化合物または脂肪酸誘導体を含有する前記(14)~(16)のゴム組成物。

(18) 多価金属化合物が、脂肪酸多価金属塩、好ましくはステアリン酸亜鉛である前記(16)のゴム組成物。

10

20

30

40

50

(19) 多価金属化合物が、酸化亜鉛とステアリン酸亜鉛とを組み合わせたものである前記(16)のゴム組成物。

【0017】

また、本発明によれば、(20)前記(14)~(19)のゴム組成物と繊維とからなる複合体が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、酸当量が 1×10^{-4} e p h r 以上、赤外線吸光分析において[酸無水物基のピーク高] / ([酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) が0.5以上、ムーニー粘度が15~200、ヨウ素価が80以下のものである。

10

【0019】

本発明のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとは、分子中にニトリル基を有し、炭素-炭素不飽和結合が少なく、且つゴム弾性を示す共重合体であって、さらにカルボキシル基及びカルボン酸無水物基を分子内に有するものである。

【0020】

炭素-炭素不飽和結合の量は、ヨウ素価で表される。本発明のゴムは、ヨウ素価が80以下、好ましくは60以下のものである。80を超えるものでは、耐油性、耐熱性が低下してくる。ヨウ素価はJIS K-0070に従って測定した。

【0021】

本発明のゴムにおいては、結合ニトリルの量は、特に限定されないが、通常、10~60重量%、好ましくは15~40重量%である。結合ニトリル量が多くなると耐油性、耐熱性が高くなり、結合ニトリル量が少なくなるとゴム弾性が大きくなるので、用途に応じて適宜選択する。なお、結合ニトリル量はケルダール法によって求めた。

20

【0022】

本発明のゴムは、その酸当量が、 1×10^{-4} e p h r 以上、好ましくは 2×10^{-3} ~ 5×10^{-2} e p h r、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~ 3×10^{-2} e p h r である。酸当量が少ないと引張強度や耐摩耗性などが低くなる。

なお、酸当量は、ゴムをアセトンに溶解し、n-ヘキサンで再沈精製した後、該再沈精製ゴムをピリジンに再溶解し、このゴム溶液を、0.02Nの水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、チモールフタレインを指示薬として、滴定し、ゴム100gに対する当量として求めた値である。

30

【0023】

本発明のゴムは、その赤外線吸光分析において[酸無水物基のピーク高] / ([酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) が0.5以上、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.8以上のものである。0.5未満になると、スコーチが起きやすくなり、また、耐摩耗性が十分でなくなり、圧縮歪も大きくなる傾向になる。

【0024】

本発明のゴムは、そのムーニー粘度(M L₁₊₄, 100)が、15~200、好ましくは30~150のものである。ムーニー粘度が高いと練り加工性が悪くなり、逆に低いと、高圧下での耐久性が不十分で、圧縮永久歪み、つぶれ(圧縮緩和)が不十分になる。

40

【0025】

本発明のゴムは、そのメチルエチルケトン不溶解分が、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下である。メチルエチルケトン不溶解分が大きくなると、成形加工性が悪くなり、引張強さ及び伸びが低下してくる。

なお、メチルエチルケトン不溶解分は、ゴムを細かく切り刻み、これを80メッシュの金網製のかごに入れ、このかごを常温のメチルエチルケトンに48時間浸漬し、かごに残った固形分を乾燥し、乾燥物の重量を測定し、かごに最初に入れたゴムの重量に対する乾燥物の重量を百分率で表した値である。

【0026】

50

本発明のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法は、特に限定されないが、好適な方法としては、加熱密閉式混練機において、ゴム温度200～280の範囲でニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とをエン型付加反応させる方法が挙げられる。

【0027】

(ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム)

本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの共役ジエン単位部分を水素化したものである。

このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、その結合ニトリル量が、通常、10～60重量%、好ましくは15～40重量%であり、ヨウ素価が、通常、80以下、好ましくは、60以下であり、ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100)が、通常、10～300未満、好ましくは20～200の範囲、さらに好ましくは30～150の範囲のものである。

ヨウ素価が大きくなると、耐熱性および強度が低下する。ヨウ素価の下限は格別限定されないが、過度に低いと加硫が困難になる場合があるので、概して、ヨウ素価が少くとも1のものが用いられる。ムーニー粘度が低くなると、高圧下での耐久性が不十分で、圧縮永久ひずみ、つぶれ(圧縮緩和)が改善されない。またムーニー粘度が大きくなると混練時の加工性が悪くなる。

【0028】

上記のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造するために使用するエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体は、通常、エチレン性不飽和ニトリルと共役ジエンとを含有する単量体組成物を重合することによって得る。

【0029】

エチレン性不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロロアクリロニトリル、メトキシアクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル等が挙げられる。これらのうちアクリロニトリルが好適に用いられる。エチレン性不飽和ニトリルの量は、単量体組成物中に、通常、10～60重量%である。

【0030】

共役ジエンの具体例としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、クロロプレン等が挙げられる。これらのうち1,3-ブタジエンが好適に用いられる。共役ジエンの量は、単量体組成物中に、通常、40～90重量%である。

【0031】

共役ジエンとして、1,3-ブタジエンおよびイソプレンを併用した場合(すなわち、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムの場合は、通常、結合共役ジエン合計量中の結合1,3-ブタジエン量は30～70重量%、結合イソプレン量は70～30重量%である。

【0032】

本発明で用いる単量体組成物には、エチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンと共重可能なエチレン性不飽和モノマーを0～50重量%の範囲で共重合させることができる。

【0033】

不飽和ニトリル及び共役ジエンと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレンのごときビニル芳香族化合物；

【0034】

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸プロピル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸ジ-n-ペンチル、マレイン酸ジ-n-ヘキシル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジ-n-ブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジ-n-ペンチル、フマル酸ジ-n-ヘキシル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン

10

20

30

40

50

酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸ジ - n - ブチル、イタコン酸ジイソブチル、イタコン酸ジ - n - ペンチル、イタコン酸ジ - n - ヘキシル、イタコン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、シトラコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、シトラコン酸ジプロピル、シトラコン酸ジ - n - ブチル、シトラコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジ - n - ペンチル、シトラコン酸ジ - n - ヘキシル、シトラコン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、

【 0 0 3 5 】

メサコン酸ジメチル、メサコン酸ジエチル、メサコン酸ジプロピル、メサコン酸ジ - n - ブチル、メサコン酸ジイソブチル、メサコン酸ジ - n - ペンチル、メサコン酸ジ - n - ヘキシル、メサコン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、グルタコン酸ジメチル、グルタコン酸ジエチル、グルタコン酸ジプロピル、グルタコン酸ジ - n - ブチル、グルタコン酸ジイソブチル、グルタコン酸ジ - n - ペンチル、グルタコン酸ジ - n - ヘキシル、グルタコン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、アリルマロン酸ジメチル、アリルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジプロピル、アリルマロン酸ジ - n - ブチル、アリルマロン酸ジイソブチル、アリルマロン酸ジ - n - ペンチル、アリルマロン酸ジ - n - ヘキシル、アリルマロン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、テラコン酸ジメチル、テラコン酸ジエチル、テラコン酸ジプロピル、テラコン酸ジ - n - ブチル、テラコン酸ジイソブチル、テラコン酸ジ - n - ペンチル、テラコン酸ジ - n - ヘキシル、テラコン酸ジ - 2 - エチルヘキシルのごときエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル；

【 0 0 3 6 】

メトキシアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートのごときエチレン性不飽和カルボン酸アルコキシアルキルエステル；

【 0 0 3 7 】

- および - シアノエチルアクリレート、 - , - および - シアノプロピルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノオクチルアクリレート、 - および - シアノエチルメタクリレート、 - , - および - シアノプロピルメタクリレート、シアノブチルメタクリレート、シアノオクチルメタクリレートのごときエチレン性不飽和カルボン酸シアノ置換アルキルエステル；

【 0 0 3 8 】

2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートのごときエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシル基置換アルキルエステル；

【 0 0 3 9 】

アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N , N - ジメチロールアクリルアミド、N - エトキシメチルアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N , N - ジメチロールメタクリルアミド、N - エトキシメチルメタクリルアミドのごときエチレン性不飽和アミド；

【 0 0 4 0 】

ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1 , 4 - ヘキサジエンのごとき非共役ジエン；エチレン性不飽和カルボン酸フルオロアルキルエステル等を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

エチレン性不飽和二トリル - 共役ジエン系共重合体ゴムの具体例としては、アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴム (N B R)、アクリロニトリル - ブタジエン - イソプレン共重合ゴム (N B I R)、アクリロニトリル - イソプレン共重合ゴム (N I R)、アクリロニトリル - ブタジエン - ブトキシアクリレート共重合ゴム、アクリロニトリル - ブタジエン - アクリル酸共重合ゴム、アクリロニトリル - ブタジエン - メタクリル酸共重合ゴム等が挙げられる。これらのうち N B R が好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

かかるエチレン性不飽和二トリル - 共役ジエン系共重合体ゴムは、通常、ラジカル重合開始剤の存在下、必要に応じて分子量調整剤を用い、エチレン性不飽和二トリルと共役ジエ

10

20

30

40

50

ン、さらに必要に応じてその他のエチレン性不飽和モノマーとを共重合することによって調製される。

【0043】

使用するラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；

【0044】

メチルエチルパーオキシド、クメンパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

重合開始剤の量は、単量体組成物100重量部に対して、通常、0.005~3重量部である。また、重合温度は開始剤の種類によって異なるが、通常、0~100である。

【0045】

分子量調整剤としては、2,2',4,6,6'-ペンタメチルヘプタン-4-チオール、2,4,4-トリメチルペンタン-2-チオール、ドデカン-12-チオール、2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-4-メタンチオール、2,4,6-トリメチルノナン-4-チオール等のアルキルチオール化合物類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；

【0046】

四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン等の炭化水素類；およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、-テルピネン、-テルピネン、ジペンテン、-メチルスチレンジイマー(2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量%以上のものが好ましい)、2,5-ジヒドロフラン、3,6-ジヒドロ-2H-ピン、フタラン、1,2-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン等を挙げることができる。分子量調整剤の量は、単量体合計量100重量部に対し、通常、0.005~3重量部である。

【0047】

重合の方法は特に限定されず、バルク重合、溶液重合、懸濁重合あるいは乳化重合等を必要に応じて適宜選択することができる。なかでも、乳化重合が好適である。乳化重合によって製造する場合には、たとえば、公知の乳化重合の手法により重合を行い、所定の転化率に達した時にヒドロキシルアミン、カルバミン酸ナトリウム等を加えて重合を停止し、次いで、残存単量体を加熱、水蒸気蒸留等によって除去し、さらに、得られた重合体ラテックスに無機の凝固剤、高分子凝集剤または感熱凝固剤等の通常の乳化重合で使用される凝固剤を加え、共重合体を凝固、回収することができる。

【0048】

エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの共役ジエン単位部分を水素化する方法はとくに限定されず、通常の水素化方法を用いることにより行なわれる。

具体的には、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムを溶媒に溶解した状態で、水素化触媒の存在下で、水素を吹き込んで行う。

【0049】

溶媒は、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムを溶解可能なものである。具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンのごとき芳香族化合物；シ

10

20

30

40

50

クロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンのごときケトン；テトラヒドロフラン；酢酸エチル；ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。

【0050】

水素化触媒としては、例えば、パラジウム/シリカおよびパラジウム錯体（特開平3-252405号）等が挙げられる。さらに、特開昭62-125858号、特開昭62-42937号、特開平1-45402号、特開平1-45403号、特開平1-45404号、特開平1-45405号等に記載されているようなロジウムまたはルテニウム化合物を使用することもできる。

【0051】

水素化反応温度は、通常、5～150、好ましくは10～100である。高温では、水素化触媒が失活したり、又は副反応が起こりやすくなる。副反応としては、ニトリル基が水素化されたりする反応等が挙げられる。反応時の水素の圧力は、通常、大気圧～150Kg/cm²、好ましくは大気圧～100Kg/cm²である。

【0052】

（エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物）

本発明で使用するエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物は、特に限定されない。

【0053】

エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、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；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸のごときエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物；などが挙げられる。これらのうち、その炭素数が4～10のエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、特に、 α,β -不飽和ジカルボン酸無水物、具体的には無水マレイン酸が好適である。

【0054】

本発明においては、前記エチレン性不飽和ジカルボン酸と共に、エチレン性不飽和モノカルボン酸や不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルを等付加反応させることができる。エチレン性不飽和モノカルボン酸や不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルを付加反応させる場合には、赤外吸光分析における〔酸無水物基のピーク高〕/（〔酸無水物基のピーク高〕+〔カルボキシル基のピーク高〕）が0.5以上、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.8以上となるようにエチレン性不飽和モノカルボン酸や不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルの付加量等を調整して反応させる。

【0055】

エチレン性不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルとしては、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、マレイン酸モノイソブチル、マレイン酸モノ-n-ペンチル、マレイン酸モノ-n-ヘキシル、マレイン酸モノ-2-エチルヘキシル、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、フマル酸モノイソブチル、フマル酸モノ-n-ペンチル、フマル酸モノ-n-ヘキシル、フマル酸モノ-2-エチルヘキシル、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、イタコン酸モノイソブチル、イタコン酸モノ-n-ペンチル、イタコン酸モノ-n-ヘキシル、イタコン酸モノ-2-エチルヘキシル、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、シトラコン酸モノイソブチル、シトラコン酸モノ-n-ペンチル、シトラコン酸モノ-n-ヘキシル、シトラコン酸モノ-2-エチルヘキシル、

【0056】

メサコン酸モノメチル、メサコン酸モノエチル、メサコン酸モノプロピル、メサコン酸モノ-n-ブチル、メサコン酸モノイソブチル、メサコン酸モノ-n-ペンチル、メサコン酸モノ-n-ヘキシル、メサコン酸モノ-2-エチルヘキシル、グルタコン酸モノメチル、グルタコン酸モノエチル、グルタコン酸モノプロピル、グルタコン酸モノ-n-ブチル

10

20

30

40

50

、グルタコン酸モノイソブチル、グルタコン酸モノ - n - ペンチル、グルタコン酸モノ - n - ヘキシル、グルタコン酸モノ - 2 - エチルヘキシル、アリルマロン酸モノメチル、アリルマロン酸モノエチル、アリルマロン酸モノプロピル、アリルマロン酸モノ - n - ブチル、アリルマロン酸モノイソブチル、アリルマロン酸モノ - n - ペンチル、アリルマロン酸モノ - n - ヘキシル、アリルマロン酸モノ - 2 - エチルヘキシル、テラコン酸モノメチル、テラコン酸モノエチル、テラコン酸モノプロピル、テラコン酸モノ - n - ブチル、テラコン酸モノイソブチル、テラコン酸モノ - n - ペンチル、テラコン酸モノ - n - ヘキシル、テラコン酸モノ - 2 - エチルヘキシル等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

(付加反応)

本発明の製造方法は、加熱密閉式混練機において、前記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物とを、付加反応させる。

【 0 0 5 8 】

付加反応させる方法は、特に限定されないが、ラジカル発生剤を使用することなく、高温下で前記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物とを混練するエン型付加反応させる方法が好ましい。

【 0 0 5 9 】

ラジカル発生剤を使用すると、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとがラジカル型付加反応を起こす。エン型付加反応では、ゲルの発生やゴムのムーニー粘度の上昇をおこすことおそれが少なく、加工性や特性上、好適なゴムを得ることができる。

【 0 0 6 0 】

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物の量は特に限定されないが、通常、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 100 重量部に対して、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物 0.05 ~ 10 重量部、好ましくは、0.2 ~ 6 重量部である。

【 0 0 6 1 】

本発明で使用する加熱密閉混練機としては、加圧ニーダー、バンパリーミキサー、ブラベンダー等のバッチ式加熱密閉混練機や、単軸押出機、同方向二軸押出機、異方向回転二軸押出機等の連続式混練機中から任意に選ぶことができ、なかでも、バッチ式加熱密閉混練機、特に加圧ニーダーが好ましい。連続式混練機の場合は、押出機出口に滞留するゴムが高温になりやすいので、後記温度 (200 ~ 280) の範囲を外れることがあり、その場合にはゴムがゲル化して、ダイヘッドの詰まりが発生する等、効率よく付加反応を行なうことが出来ないことがあり、または、ゴム中に多量に未反応のエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物が残存することもあるので、運転条件 (特に、混練条件と温度条件) を厳密に設定する必要がある。

【 0 0 6 2 】

本発明においては、加熱密閉混練機を使用して付加反応を行なう。例えば、ロール型混練機のような開放型混練機を用いた場合は、融解した無水マレイン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物が飛散し、十分な付加反応を行なうことができない。

【 0 0 6 3 】

本発明の製造方法では、実質的に付加反応 (好適にはエン型付加反応) が起こらない温度において、具体的には、ゴム温度が 60 ~ 170 、好ましくは、100 ~ 150 の範囲において、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物をニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに添加する。そして、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物を添加後、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとを予混練し、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物をニトリル基含有高飽和共重合体中に均一に分散させることが好ましい。エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物を添加するときのゴム温度が過度に低いと、ゴムが混練機内でスリップして、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと

10

20

30

40

50

の混合が十分に行えない。一方、該温度が過度に高いと、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物が大量に飛散することがあり、付加反応率が低下する。

【0064】

次に、付加反応を行うべく、混練機のジャケット温度を上昇させ、混練中のゴムとエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物との混練物の温度（以下、ゴム温度と記すことがある。）が200～280、好ましくは220～260に保つことが必要である。ゴム温度をこの範囲に保つ方法は、特に限定されないが、通常は、混練機のジャケットに温水を流す方法、または、せん断発熱を利用することにより達せられる。

【0065】

付加反応させる時のゴム温度が過度に低いと、付加反応が十分に進行しない。また、過度に高い場合は、ゲル化や焼け物の発生等が起こりその結果、製品にゲルが混入し好ましくない。

10

【0066】

付加反応は、前記の予混練に引き続いて連続的に行ってもよいし、予混練を行って混練物を得た後、その混練物を別途混練して、段階的に行ってもよい。

【0067】

加熱密閉混練機のジャケット温度は、通常、70～250、好ましくは130～200である。また、せん断発熱を利用する場合は、混練機による混練のせん断速度を、通常、30～1000 S^{-1} 、好ましくは300～700 S^{-1} の範囲内に行なうことが好ましい。せん断速度が過度に大きいと、せん断発熱によるゴム温度の制御が難しく、ゴム温度が280を超えてしまうためゲルや焼け物の発生等が起こり工業的な製造方法として好ましくない。また、せん断速度が過度に小さいと、ゴム温度が200に達せず十分なエン型付加反応が期待できない。本発明の製法において、せん断発熱を利用すると、ゴム温度の制御を容易に行なうことが出来るので好ましい。加熱密閉混練機中における混練時間は、とくに限定されないが、通常、120秒～120分、好ましくは180秒～60分である。

20

【0068】

本発明においては、加熱密閉式混練機中で混練するに際して、老化防止剤を添加することにより、ゴムのゲル化、ムーニー粘度の上昇を防止することができる。老化防止剤の種類は、特に限定されないが、アミン系、アミンケトン系、フェノール系、ベンゾイミダゾール系その他ゴム用の老化防止剤を使用することができる。

30

【0069】

アミン系老化防止剤としては、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4,4-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、P-(P-トルエンスルフォニルアミド)ジフェニルアミン、N,N-ジ-2-ナフチル-P-フェニレンジアミン、N,N-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-イソプロピル-P-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-(1,3-ジメチルブチル)-P-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-(3-メテクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-P-フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0070】

アミンケトン系老化防止剤としては2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン等が挙げられる。

40

【0071】

フェノール系老化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン等が挙げられる。

50

【0072】

ベンゾイミダゾール系老化防止剤としては2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの金属塩等が挙げられる。これらのうち、フェノール系老化防止剤が好適に用いられる。

これら、老化防止剤の量は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部に対して、通常、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。

【0073】

本発明の製造方法によれば、付加反応に使用するエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物の仕込量の80%以上をニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに付加させることができる。さらに、ゴム中に残存する未反応のエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物を、通常、10%以下、好適には7%以下にすることができ、工業的に安定生産する上で極めて有用な製造方法として利用できるものである。

10

【0074】

本発明のゴム組成物は、前記カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと架橋剤とを含有するものである。

【0075】

本発明ゴム組成物に使用する架橋剤は、ニトリル基含有共重合体ゴムやこれを水素化したニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに通常使用されるものが使用できる。

【0076】

架橋剤の具体例としては、硫黄；モルホリンジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム化合物のごとき硫黄供与化合物；ジクミルパーオキシド、ジ(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジ-t-ブチルパーオキシ-2,5-ジメチルヘキササン、ベンゾイルパーオキシドのごとき過酸化物などが挙げられる。

20

架橋剤の量はカルボキシル化ニトリル基高飽和共重合体ゴム100重量部に対して、通常、0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

【0077】

架橋を効率良く行うために、架橋助剤、架橋促進剤を組成物に配合してもよい。架橋助剤や架橋促進剤としては、マレイミド、フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド化合物；亜鉛華、炭酸亜鉛、酸化マグネシウム、一酸化鉛、鉛丹、水酸化カルシウムのごとき多価金属化合物；ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸とその誘導體；などが挙げられる。これらのうち、多価金属化合物又は脂肪酸誘導體、特に脂肪酸多価金属塩、具体的にはステアリン酸亜鉛を用いると引張強度や耐摩耗性などが改善されるので好ましい。さらに脂肪酸多価金属塩と多価金属化合物、具体的にはステアリン酸亜鉛と亜鉛華とを組み合わせると好ましい。

30

【0078】

本発明のゴム組成物には、さらに、必要に応じて老化防止剤、充填剤または補強剤、繊維補強材、導電性付与剤、可塑剤又は軟化剤、発泡剤、粘着付与剤、スコーチ防止剤、着色剤、滑剤、分散剤などを配合することができる。

【0079】

本発明のゴム組成物は、これをそのまま架橋成形することによって、または繊維と複合することによって、インキ印刷用ロール、静電画像形成装置用ロール、給紙ロールのごときロール；自動車用パワーステアリングホース、油圧ホース、燃料ホースのごときホースまたはチューブ；Vベルト、ポリVベルト、歯付伝動ベルトのごときベルト；タイヤ；電線被覆材；スポンジ；シートなどの成形物又は複合体にすることができる。また、制震材（防震材）、バネ材、防げん材；O-リング、ガスケット、オイルシール、フレオンシールのごときシール材；自動車のクラッチ板やブレーキシューのごとき摺動材（摩擦材）などの用途にも適用できる。

40

【0080】

本発明の複合体に用いる繊維としては、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維

50

、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリウレタン系繊維、ポリ青化ビニリデン系繊維、ポリフルオロエチレン系繊維のごとき合成繊維；セルロース系再生繊維（ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨンなど）のごとき再生繊維；アセテートのごとき半合成繊維；綿、カボック、亜麻、大麻、ラミー、ジュート、マニラ麻、サイザル麻、ヤシのごとき植物繊維；羊毛、アルパカ、絹などの動物繊維；金属繊維、炭素繊維、ガラス繊維、ロックファイバー、スラッグファイバーのごとき無機繊維などを挙げることができる。

【0081】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例の部及び%は特に断わりのない限り重量基準である。また、本発明がこれらの実施例により限定されるものではない。

【0082】

本実施例等において行った評価の方法は以下のとおりである。

（酸当量）

カルボキシル化ゴムM（g）をアセトンに溶解し、n-ヘキサンで再沈精製した後、該再沈精製ゴムをピリジン（JIS K-8777 試薬特級）に再溶解し、このゴム溶液を、0.02N水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、チモールフタレインを指示薬として、滴定し、滴定量A（ml）を得、一方で、カルボキシル化する前のゴムM（g）を同様にして滴定し、滴定値B（ml）を得、酸当量（ e p h r ）= $[(A - B) \times 0.02 \times 100] / [1000 \times M]$ の計算式により求めた。なお、Bは実質ゼロである。

【0083】

（カルボン酸付加率）

仕込んだ無水マレイン酸の量に対する付加量（酸当量を換算して求めた。）の割合で求めた。

【0084】

（カルボン酸残存率）

カルボキシル化ゴムをピリジンに溶解し、この溶液を、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて、チモールフタレインを指示薬として、酸当量を求める方法と同様に滴定することによって求めた値から、前記付加量を減じ、その差を仕込んだ無水マレイン酸の量に対する割合で求めた。

【0085】

（赤外線吸光分析）

赤外線吸光分析機（（株）エス・ティ・ジャパン社製、アイリス走査型赤外顕微システム）を用いて測定した。

カルボン酸無水物基は 1785 cm^{-1} 付近に、カルボキシル基は $1710 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが出現する。

【0086】

（MEK不溶解分）

ゴムを細かく切り刻み、これを80メッシュの金網製のかごに入れ、このかごを常温のメチルエチルケトンに48時間浸漬し、かごに残った固形分を乾燥し、乾燥物の重量を測定し、かごに最初に入れたゴムの重量に対する乾燥物の重量の百分率を求めた。

【0087】

（キュラストスコーチ試験）

日本ゴム協会規格SRIS 3102に準拠して、未架橋のゴム組成物約10gを、オキシレーティング・ディスクレオメーターを用いて、150におけるスコーチ時間（T10）、最大トルク（ V_{max} ）及び最小トルク（ V_{min} ）を測定した。T10は小さいほど架橋速度が早くスコーチしやすいことを示す。 V_{max} は大きいほど架橋効率が高いことを示す。

10

20

30

40

50

【0088】

(引張試験)

JIS K6301に準拠して、厚さ2mmの架橋ゴムシートを3号形ダンベルを用いて打ち抜き、その打ち抜き片を、引張速度500mm/分、チェック間距離20mm、温度25、湿度50%RHの条件で引張試験し、300%伸張時の応力と、引張強さ及び伸びを測定した。

【0089】

(ピコ摩耗試験)

ASTM D2228-88に準拠して行い、摩耗減量を測定した。値が小さい方が耐摩耗性が高いことを示す。

10

【0090】

(繊維との接着試験)

繊維からなる基布をゴム組成物のシート成型物と重ねて、プレス圧5MPa、温度150で30分間プレスし、架橋させて、基布とゴムとの積層体(複合体)を得た。

この複合体を25mm×150mmに打ち抜き、インストロン型引張試験機を用いて、50mm/分の引張速度で剥離試験を行った。

基布として、水素化アクリロニトリルブタジエンゴムラテックスにナイロン66繊維からなる基布を浸漬した後、180で2分間熱処理して得られた表面処理ナイロン基布、水素化アクリロニトリルブタジエンゴムラテックスにガラス繊維からなる基布を浸漬した後、180で2分間熱処理して得られた表面処理ガラス繊維基布、及び、ナイロン66繊維からなる基布を用いた。

20

【0091】

実施例1

ニトリル基含有高飽和重合体ゴム(水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ヨウ素価28、ニトリル含量36%、ムーニー粘度58)100部を、加熱密閉式混練機である加圧ニーダー(森山製作所製、混合量75リットル、MS式)を用いて3分間素練りした。

このとき、加圧ニーダーは、混合槽、側板、加圧蓋、ブレード軸のジャケットに蒸気圧3Kg/cm²のスチームを流し、ジャケットを130に加熱し、ブレード回転数30/25rpm、加圧蓋圧力8Kg/cm²、せん断速度500S⁻¹の条件で運転した。加圧ニーダー内の充填率は、ニーダーの全容量に対し約89.5体積%であった。

30

【0092】

ゴム温度が130まで上昇した後、65で加熱溶融した無水マレイン酸1.8部及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)0.5部をプランジャーポンプを用いて加圧ニーダー内に投入し、引き続き混練(予混練)した。

【0093】

混練によって発生するせん断発熱を利用してゴム温度が250になるように調整し、その温度で、さらに15分間混練を行ない、エン型付加反応をさせた。ゴム温度の制御は、加圧ニーダーのジャケット部に流す水の温度を変化させて、あるいは、加圧ニーダーの加圧蓋の圧力を変化させることによって行った。

40

【0094】

最後に、加圧ニーダーの混合槽を倒し、約30秒間空練りして、ゴム混合物を落下させ、加圧ニーダーから取り出し、カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得た。加圧ニーダーのブレードの汚れは全く認められなかった。

得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの評価結果を表1に示した。

【0095】

実施例2

実施例1において、無水マレイン酸の量を0.7部に変えた他は実施例1と同様にしてカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得た。その評価結果を表1に示した。

50

【 0 0 9 6 】

実施例 3

実施例 1 において、無水マレイン酸の量を 3 . 5 部に変えた他は実施例 1 と同様にしてカルボキシ化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得た。その評価結果を表 1 に示した

【 0 0 9 7 】

比較例 1

オートクレーブ中にニトリル基含有高飽和重合体ゴム（水素化アクリロニトリル - ブタジエン共重合体、ヨウ素価 2 8、アクリロニトリル含量 3 6 %、ムーニー粘度 5 8）のメチルエチルケトン溶液（濃度 1 1 %）を仕込み、該ゴム 1 0 0 部に対して無水マレイン酸 3 0 部を添加した後、不活性ガス雰囲気下でベンゾイルパーオキシド 7 部を溶解したメチルエチルケトン溶液を連続添加しつつ、9 5 °C で 4 時間反応させた。反応生成物は n - ヘキサン / ジエチルエーテル混合溶剤で再沈精製した。得られた反応生成物の評価結果を表 1 に示した。

10

【 0 0 9 8 】

比較例 2

ニトリル基含有高飽和重合体ゴム（水素化アクリロニトリル - ブタジエン共重合体、ヨウ素価 2 8、アクリロニトリル含量 3 6 %、ムーニー粘度 5 8）1 0 0 部、無水マレイン酸 2 部、老化防止剤として 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール（BHT）0 . 5 部からなる原料を、加熱密閉式混練機として二軸押し出し機（プラスチック工学研究所社製、BT - 4 0、スクリー径 3 8 m m、スクリー長さ 1 6 0 0 m m、L / D 4 2、スクリーせん断速度 2 0 0 0 S⁻¹、押し出し量 1 0 k g / h、7 バレル構成）を用い、ジャケット温度 2 5 0 ~ 2 8 0 °C にてエン型付加反応を行なった。ゴム温度は 3 0 0 °C を超えていた。このゴムにはゲル化したゴムが固まりになって混ざっていた。得られたゴムの評価結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 9 9 】

比較例 3

実施例 1 においてゴム温度 2 5 0 °C を 1 8 0 °C に変えた他は実施例 1 と同様にしてゴムを得た。得られたゴムの評価結果を表 1 に示した。

【 0 1 0 0 】

【 表 1 】

30

表 1

| | 実施例 | | | 比較例 | | |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 混練条件 | | | | | | |
| せん断速度 [S ⁻¹] | 500 | 500 | 500 | — | 2000 | 500 |
| ゴム温度 [°C] | 250 | 240 | 260 | 95 | 300 | 180 |
| カルボン酸付加率[%] | 89 | 86 | 80 | 6 | 45 | 3 |
| 混練時間 [分] | 33 | 25 | 45 | 240 | 3 | 33 |
| ゴムの物性 | | | | | | |
| 酸当量×10 ³ [ephr] | 16.3 | 8.6 | 29.6 | 18.3 | 9.2 | 0.05 |
| ヨウ素価 | 28 | 28 | 27 | 28 | 28 | 28 |
| 赤外線吸光分析*1 | 0.96 | 0.94 | 0.89 | 0.45 | 0.09 | — |
| MEK不溶解分 [%] | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 7.1 | 11.2 | 0.4 |
| 結合ニトリル量 [%] | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 |
| ムーニー粘度 | 65 | 58 | 67 | 82 | 45 | 60 |
| カルボン酸残存率[%] | 3 | 0 | 5 | 9 | 33 | 69 |

*1) 赤外線吸光分析：[カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) の値である。比較例3については付加率が低いので測定しなかった。

【0101】

表1から、本発明の製造方法（実施例1～3）により、エン型付加反応に使用する無水マレイン酸がきわめて効率よく付加し（付加率89%、残存率3%）、しかも、[カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) の値が高く、実質的にゲルフリー（MEK不溶解分0.2%）の無水マレイン酸付加水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムが製造されることが分かる。これに対して、オートクレーブを用いた付加反応の場合（比較例1）は、付加率が6%と非常に低い。二軸押し出し機を使用し、高温で付加反応させた場合（比較例2）は、無水マレイン酸の付加率が低く、また、ゴム中にゲル等の異物が混入していることが確認された。比較例1～2の方法で得られたゴムは付加した無水マレイン酸が開環してほとんどがカルボキシル基に変化していることが分かる。また、低温で付加反応させた場合（比較例3）は、無水マレイン酸の付加率が極端に低い。

【0102】

実施例4

実施例1で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100部、カーボンブラック（FEFカーボン旭60、旭カーボン社製）50部、酸化亜鉛10部、ステアリン酸1部、トリメリット酸系可塑剤（アデカサイザーC-8、旭電化工業社）10部、アミン系老化防止剤（ナウガード445、ハーキュレス社製）1部、粉末硫黄（325メッシュ）0.5部、テトラメチルチウラムジスルフィド1.5部及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1部をロール温度25のロールで混合し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を150で加圧架橋した。このゴム組成物及びその架橋物の評価結果を表2に示した。

【0103】

比較例4

実施例1で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの代わりに比較例1で得られたゴムを用いた他は実施例4と同様にしてゴム組成物及び架橋物を得た。これらの評価結果を表2に示した。

【0104】

10

20

30

40

50

比較例 5

実施例 1 で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの代わりに比較例 2 で得られたゴムを用いた他は実施例 4 と同様にしてゴム組成物及び架橋物を得た。これらの評価結果を表 2 に示した。

【 0 1 0 5 】

【 表 2 】

表 2

| | 実施例 4 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| キュラストスコーチ試験 (150℃) | | | |
| MH(Vmax) [Kg/cm] | 19.6 | 20.1 | 16.4 |
| ML(Vmin) [Kg/cm] | 3.3 | 3.0 | 2.5 |
| T10 [分] | 5.0 | 1.3 | 1.8 |
| 引張試験 (架橋条件:150℃、30分) | | | |
| 引張強さ [Kg/cm ²] | 214 | 194 | 188 |
| 伸び [%] | 450 | 420 | 480 |
| 300%引張応力[Kg/cm ²] | 161 | 172 | 148 |
| 硬さ(JIS A) | 76 | 77 | 70 |
| 摩耗減量 [$\times 10^{-4}$ cc] | 25 | 49 | 55 |
| 接着試験 | | | |
| 表面処理ナイロン基布[N/25mm] | 315 | 250 | 235 |
| 表面処理ガラス基布[N/25mm] | 320 | 255 | 245 |
| 未処理ナイロン基布 [N/25mm] | 185 | 100 | 85 |

【 0 1 0 6 】

実施例 5

実施例 1 で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 100 部、カーボンブラック (F E F カーボン旭 6 0、旭カーボン社製) 4 0 部、酸化亜鉛 5 部、ステアリン酸亜鉛 2 部及び 1, 3 - ビス (3 - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン 3 部をロール温度 25 のロールで混合し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を 170 で加圧架橋した。このゴム組成物及びその架橋物の評価結果を表 3 に示した。

【 0 1 0 7 】

実施例 6

ステアリン酸亜鉛を使用しなかった他は、実施例 5 と同様にしてゴム組成物及び架橋物を得た。これらの評価結果を表 3 に示した。

【 0 1 0 8 】

比較例 6

実施例 5 において用いた実施例 1 で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに代えて、アクリル酸 2 部とアクリロリロニトリル 3 6 部とブタジエン 6 2 部との乳化共重合体に水素を付加させて得られるカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム (ヨウ素価 2 9 , ムーニー粘度 5 7、酸当量 19.7×10^{-3} e p h r、[カルボン酸無水物基のピーク高] / ([カルボン酸無水物基のピーク高] + [カルボキシル基のピーク高]) = 0、M E K 不溶解分 0 . 2 %) を用いた他は実施例 5 と同様にしてゴム組成物及び架橋物を得た。これらの評価結果を表 3 に示した。

【 0 1 0 9 】

【 表 3 】

10

20

30

40

50

表 3

| | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 6 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| キュラストスコーチ試験 (170℃) | | | |
| MH(Vmax) [Kg/cm] | 18.6 | 19.8 | 19.8 |
| ML(Vmin) [Kg/cm] | 4.1 | 2.9 | 3.8 |
| T10 [分] | 1.4 | 1.4 | 0.5 |
| 引張試験 (架橋条件:170℃、20分) | | | |
| 引張強さ [Kg/cm ²] | 325 | 295 | 274 |
| 伸び [%] | 400 | 400 | 450 |
| 300%引張応力[Kg/cm ²] | 279 | 279 | 253 |
| 硬さ(JIS A) | 73 | 72 | 75 |
| 摩耗減量 [$\times 10^{-4}$ cc] | 26 | 32 | 62 |
| 接着試験 | | | |
| 表面処理ナイロン基布[N/25mm] | 315 | 290 | 270 |
| 表面処理ガラス基布[N/25mm] | 320 | 310 | 280 |
| 未処理ナイロン基布 [N/25mm] | 165 | 180 | 95 |

10

20

【0110】

実施例 7

実施例 2 で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム 100 部、カーボンブラック (F E F カーボン旭 60、旭カーボン社製) 40 部、酸化亜鉛 5 部、ステアリン酸亜鉛 2 部、粉末硫黄 (325 メッシュ) 0.5 部、ステアリン酸 1 部、テトラメチルチウラムジスルフィド 1.5 部及び N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド 1 部をロール温度 25 のロールで混合し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を 150 で加圧架橋した。このゴム組成物及びその架橋物の評価結果を表 4 に示した。

30

【0111】

実施例 8

ステアリン酸亜鉛を使用しなかった他は、実施例 7 と同様にしてゴム組成物及び架橋物を得た。これらの評価結果を表 4 に示した。

【0112】

比較例 7

実施例 2 で得られたカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの代わりにニトリル基含有高飽和重合体ゴム (水素化アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム、ヨウ素価 28、ニトリル含量 36%、ムーニー粘度 58) を用いた他は実施例 7 と同様にしてゴム組成物及び架橋物を得た。これらの評価結果を表 4 に示した。

40

【0113】

【表 4】

表 4

| | 実施例 7 | 実施例 8 | 比較例 7 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| キュラストスコーチ試験 (150℃) | | | |
| MH(Vmax) [Kg/cm] | 22.6 | 24.1 | 10.7 |
| ML(Vmin) [Kg/cm] | 4.4 | 4.1 | 3.2 |
| T10 [分] | 4.6 | 4.9 | 3.6 |
| 引張試験 (架橋条件:150℃、20分) | | | |
| 引張強さ [Kg/cm ²] | 326 | 294 | 234 |
| 伸び [%] | 400 | 430 | 470 |
| 300%引張応力 [Kg/cm ²] | 265 | 223 | 146 |
| 硬さ(JIS A) | 74 | 73 | 70 |
| 摩耗減量 [$\times 10^{-4}$ cc] | 21 | 27 | 56 |
| 接着試験 | | | |
| 表面処理ナイロン基布 [N/25mm] | 335 | 325 | 230 |
| 表面処理ガラス基布 [N/25mm] | 345 | 325 | 250 |
| 未処理ナイロン基布 [N/25mm] | 185 | 190 | 85 |

10

20

【0114】

表2～表4に示した評価結果から、カルボン酸無水物基量の割合が少ないカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(比較例4、5及び6)は、キュラストスコーチ試験におけるT10までの時間が短く、スコーチを起こしており、摩耗減量が多く、300%引張応力が小さい。また、カルボキシル化していない水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(比較例7)は、引張強度、300%引張応力が小さく、摩耗減量が多いことがわかる。

一方、本発明のカルボン酸無水物基量の割合が多いカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、スコーチを起こしにくく、引張強度などが大きく、且つ摩耗減量が少ないことがわかる。

30

【0115】

【発明の効果】

かくして、本発明のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、スコーチを起こしにくく、成形加工性が良好である。また引張強さなどが大きく、且つ摩耗減量が少なく、さらに繊維との接着力が強いので、ベルト、ホース、特に自動車などに使用するタイミングベルトや燃料ホースなどに好適に使用できる。

また、本発明の製造方法によれば、上記カルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを効率よく得ることができる。しかも、仕込んだエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物のほとんどをゴムに付加させることができるので、ゴム中に残存する未反応のエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物を少なくすることができ、工業的に安定生産する上で有用である。

40

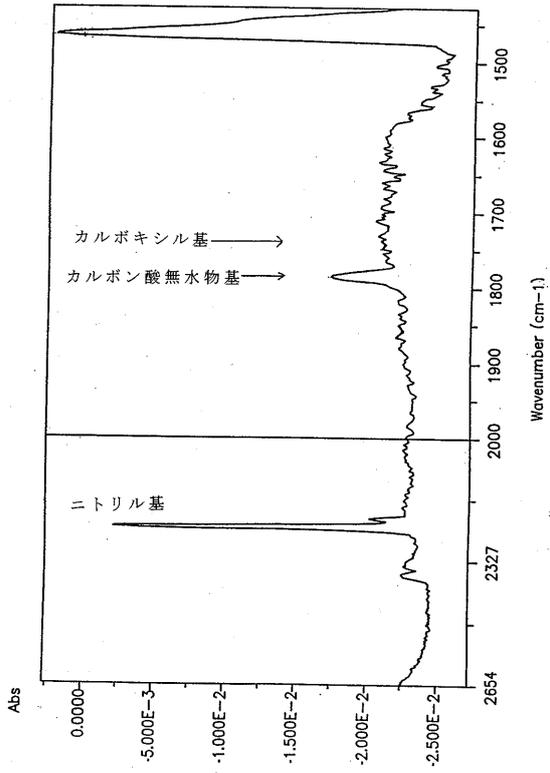
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた本発明のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの赤外線吸光分析のスペクトルを示す図。

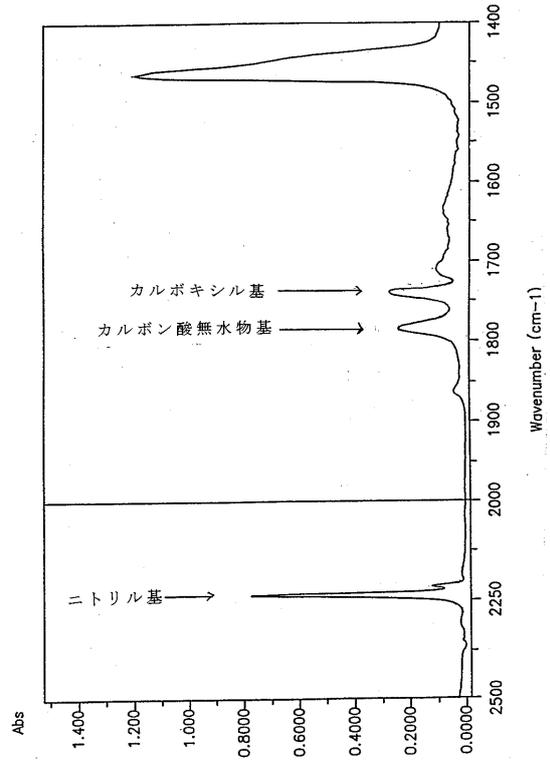
【図2】 比較例1で得られた従来のカルボキシル化ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの赤外線吸光分析のスペクトルを示す図。

【図3】 実施例1で使用した水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムの赤外線吸光分析のスペクトルを示す図。

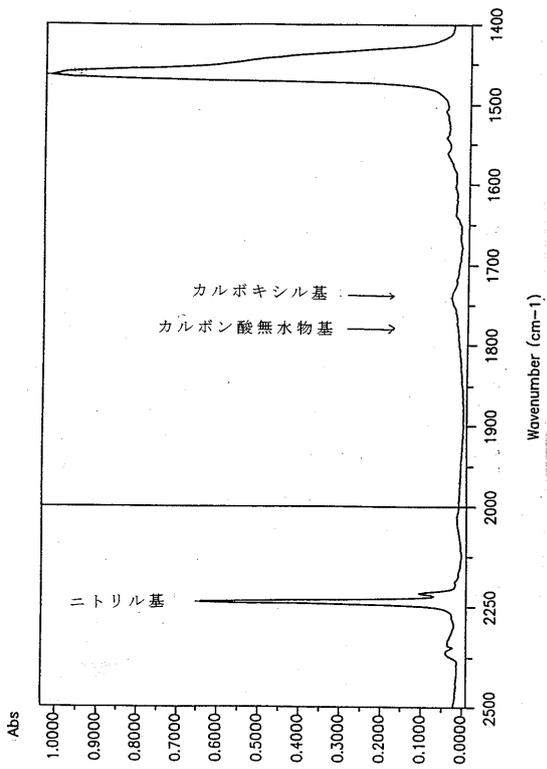
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08C 19/00- 19/44

C08F 8/00- 8/50

C08L 13/00- 13/02