

(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  
2013年5月23日(23.05.2013)

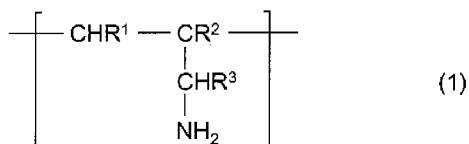


(10) 国際公開番号  
WO 2013/073660 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 13/00 (2006.01) C08L 39/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079760
- (22) 国際出願日: 2012年11月16日(16.11.2012)
- (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 2011-252303 2011年11月18日(18.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 坂本 正人(SAKAMOTO, Masato) [JP/JP]; 〒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). 中島 友則(NAKASHIMA, Tomonori) [JP/JP]; 〒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). 江尻 和弘(EJIRI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒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). 篠原 正将(SHINOHARA, Masanobu) [JP/JP]; 〒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2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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NITRILE RUBBER COMPOSITION AND RUBBER CROSS-LINKED PRODUCT

(54) 発明の名称: ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物



(57) Abstract: Provided is a nitrile rubber composition which comprises a nitrile rubber containing a carboxyl group and an allyl amine polymer containing a unit represented by general formula (1). (In general formula (1), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently represent at least one selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms which may have a substituent, an aryl group having 6 to 12 carbon atoms which may have a substituent and a halogen atom.)

(57) 要約: カルボキシル基含有ニトリルゴムと、下記一般式(1)で表される単位を含有するアリルアミン系重合体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>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~12のアリール基、およびハロゲン原子からなる群より選択される1種である。)



WO 2013/073660 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：ニトリルゴム組成物およびゴム架橋物

### 技術分野

[0001] 本発明は、引張応力、耐油性、耐寒性および耐圧縮永久ひずみ性に優れたゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物、および該ニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、ニトリルゴム（アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム）は、耐油性、機械的特性、耐薬品性等を活かして、ホースやチューブなどの自動車用ゴム部品の材料として使用されており、また、ニトリルゴムのポリマー主鎖中の炭素-炭素二重結合を水素化した水素化ニトリルゴム（水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム）はさらに耐熱性に優れるため、シール、ベルト、ホース、ダイアフラム等のゴム部品に使用されている。

[0003] このような状況に対して、特許文献1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単位を有する水素化ニトリルゴム、ポリアミン系架橋剤および塩基性架橋促進剤を含有するニトリルゴム組成物を提案している。該組成物により耐熱性、耐屈曲疲労性などに優れ、圧縮永久ひずみが小さいゴム架橋物が得られている。

[0004] その一方で、近年、市場での品質要求が高度化し、殊に産業用ベルトなどにおいて高負荷化が進んでいることから、引張応力が大きなゴム架橋物が求められるようになってきている。しかしながら、上記特許文献1に記載されたニトリルゴム組成物を架橋して得られるゴム架橋物は、引張応力が必ずしも十分でなく、近年の高負荷化に対応するため、更なる引張応力の向上が求められていた。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-55471号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

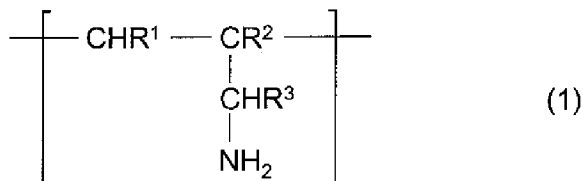
[0006] 本発明は、引張応力、耐油性、耐寒性および耐圧縮永久ひずみ性に優れたゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物、および該ニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 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、カルボキシル基含有ニトリルゴムに、特定のアリルアミン系重合体を配合することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、カルボキシル基含有ニトリルゴムと、下記一般式(1)で表される単位を含有するアリルアミン系重合体とを含有するニトリルゴム組成物が提供される。

[化1]



(上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~12のアリール基、およびハロゲン原子からなる群より選択される1種である。)

[0009] 本発明において、前記一般式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が、水素原子であることが好ましい。

本発明において、前記アリルアミン系重合体が、前記一般式(1)で表される単位のみからなる重合体であることが好ましい。

本発明において、前記アリルアミン系重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が300~60,000であることが好ましい。

本発明において、前記カルボキシル基含有ニトリルゴム100重量部に対する、前記ア릴アミン系重合体の含有割合が、0.1～20重量部であることが好ましい。

本発明において、前記カルボキシル基含有ニトリルゴムが、マレイン酸モノn-ブチル単量体単位を含有するものであることが好ましい。

本発明において、前記カルボキシル基含有ニトリルゴムのヨウ素価が120以下であることが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、上記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

[0011] 本発明によれば、引張応力、耐油性、耐寒性および耐圧縮永久ひずみ性に優れたゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物、および該ニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

#### [0012] ニトリルゴム組成物

本発明のニトリルゴム組成物は、カルボキシル基含有ニトリルゴムと、後述する特定のア릴アミン系重合体と、を含有してなる。

#### [0013] カルボキシル基含有ニトリルゴム

まず、本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムについて説明する。本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、カルボキシル基含有単量体および必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合することにより得られるゴムである。

[0014]  $\alpha$ 、 $\beta$ -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特に限定されず、たとえば、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より好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -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。

[0015]  $\alpha$ 、 $\beta$ -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、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～55重量%、さらに好ましくは15～50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量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油性が低下するおそれがあり、逆に、多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。

[0016] カルボキシル基含有単量体としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能であり、かつ、エステル化等されていない無置換の（フリーの）カルボキシル基を1個以上有する単量体であれば特に限定されない。カルボキシル基含有単量体を用いることにより、ニトリルゴムに、カルボキシル基を導入することができる。

[0017] 本発明で用いるカルボキシ基含有単量体としては、たとえば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体、および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体などが挙げられる。また、カルボキシル基含有単量体には、これらの単量体のカルボキシル基がカルボン酸塩を形成している単量体も含まれる。さらに、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸の無水物も、共重合後に酸無水物基を開裂させてカルボキシル基を形成するので、カルボキシル基含有単量体として用いることができる。

[0018]  $\alpha$ 、 $\beta$ -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。

[0019]  $\alpha$ 、 $\beta$ -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。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコ

ン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

[0020]  $\alpha$ ,  $\beta$ -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は、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノ  $n$ -ブチルなどのマレイン酸モノアルキルエステル；マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘプチルなどのマレイン酸モノシクロアルキルエステル；マレイン酸モノメチルシクロペンチル、マレイン酸モノエチルシクロヘキシルなどのマレイン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノ  $n$ -ブチルなどのフマル酸モノアルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘプチルなどのフマル酸モノシクロアルキルエステル；フマル酸モノメチルシクロペンチル、フマル酸モノエチルシクロヘキシルなどのフマル酸モノアルキルシクロアルキルエステル；シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸モノエチル、シトラコン酸モノプロピル、シトラコン酸モノ  $n$ -ブチルなどのシトラコン酸モノアルキルエステル；シトラコン酸モノシクロペンチル、シトラコン酸モノシクロヘキシル、シトラコン酸モノシクロヘプチルなどのシトラコン酸モノシクロアルキルエステル；シトラコン酸モノメチルシクロペンチル、シトラコン酸モノエチルシクロヘキシルなどのシトラコン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノ  $n$ -ブチルなどのイタコン酸モノアルキルエステル；イタコン酸モノシクロペンチル、イタコン酸モノシクロヘキシル、イタコン酸モノシクロヘプチルなどのイタコン酸モノシクロアルキルエステル；イタコン酸モノメチルシクロペンチル、イタコン酸モノエチルシクロヘキシルなどのイタコン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；などが挙げられる。

[0021] カルボキシル基含有単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。これらの中でも、本発明の効果がより一層顕著になることから、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体が好ましく、マレイン酸モ

ノアルキルエステルがより好ましく、マレイン酸モノ *n*-ブチルが特に好ましい。なお、上記マレイン酸モノ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。

[0022] カルボキシル基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.2～15重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%である。カルボキシル基含有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の機械的強度および耐圧縮永久ひずみ性が悪化するおそれがあり、逆に、多すぎると、ニトリルゴム組成物のスコッチ安定性が悪化したり、得られるゴム架橋物の耐疲労性が低下するおそれがある。

[0023] また、本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、およびカルボキシル基含有単量体とともに、得られる架橋物がゴム弾性を発現するという点より、共役ジエン単量体を共重合したものであることが好ましい。

[0024] 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。

[0025] 共役ジエン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20～94.9重量%、より好ましくは30～89.8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が少なすぎると、得られるゴム架橋物のゴム弾性が低下するおそれがあり、逆に、多すぎると耐熱性や耐化学的安定性が損なわれる可能性がある。なお、上記共役ジエン単量体単位の含有量は、後述する水素化を行った場合には、水素化された部分も含めた含有量である。

[0026] また、本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチ

レン性不飽和ニトリル単量体、カルボキシル基含有単量体、および共役ジエン単量体とともに、これらと共重合可能なその他の単量体を共重合した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、 $\alpha$ -オレフィン単量体、芳香族ビニル単量体、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体（上述の「カルボキシル基含有単量体」に該当するものを除く）、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。

[0027]  $\alpha$ -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。

[0028] 芳香族ビニル単量体としては、たとえば、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。

[0029]  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、たとえば、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及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、メタクリル酸メトキシエチルなどの炭素数2~12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 $\alpha$ -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；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチルなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル；ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリ

レートなどのジアルキルアミノ基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル；などが挙げられる。

[0030] フッ素含有ビニル単量体としては、たとえば、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、たとえば、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、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30重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

[0033] カルボキシル基含有ニトリルゴムのヨウ素価は、好ましくは120以下であり、より好ましくは60以下、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは30以下である。ヨウ素価を120以下とすることにより、得られるゴム架橋物の耐熱性および耐オゾン性を向上させることができる。

なお、以下において、ヨウ素価が120以下のカルボキシル基含有ニトリルゴムを、「カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム」と言うことがある。

[0034] カルボキシル基含有ニトリルゴムのポリマー・ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100°C) は、好ましくは5~200、より好ましくは10~150、特に好ましくは10~100である。カルボキシル基含有ニトリルゴムのポリマー・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ある。

- [0035] また、カルボキシル基含有ニトリルゴム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ニトリルゴム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ニトリルゴムのカルボキシル基含有量が少なすぎると得られるゴム架橋物の機械的強度が低下するおそれがあり、多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。
- [0036] 本発明のカルボキシル基含有ニトリルゴムの製造方法は、特に限定されないが、乳化剤を用いた乳化重合により上述の単量体を共重合して共重合体ゴムのラテックスを調製する方法が好ましい。乳化重合に際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の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、オレイン酸及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； $\alpha$ 、 $\beta$ -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ールエーテル等の共重合性乳化剤；などが挙げられる。乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～10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。重合開始剤の使用量は、全単量体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、全単量体100重量部に対して、好ましくは80~500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。

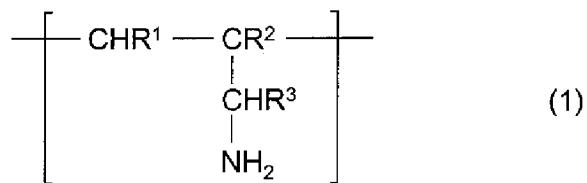
[0042] なお、共重合して得られた共重合体のヨウ素価が120より高い場合には、ヨウ素価を120以下とするために、共重合体の水素化（水素添加反応）

を行ってもよい。この場合における、水素化の方法は特に限定されず、公知の方法を採用すればよい。

[0043] アリルアミン系重合体

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ニトリルゴムに加えて、下記一般式（１）で表される単位を含有するアリルアミン系重合体（以下、「アリルアミン系重合体」と略記する。）を含有する。

[化2]



[0044] 上記一般式（１）中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数１～４のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数６～１２のアリール基、およびハロゲン原子からなる群より選択される１種であり、好ましくは、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ のうち、少なくとも一つが水素原子であり、特に、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の全てが水素原子であることが好ましい。

[0045] 本発明で用いるアリルアミン系重合体は、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴムを架橋させるための架橋剤として作用する。本発明においては、アリルアミン系重合体を架橋剤として用いることにより、得られる架橋物を、引張応力、耐油性、耐寒性および耐圧縮永久ひずみ性に優れたものとすることができる。

[0046] なお、本発明で用いるアリルアミン系重合体としては、上記一般式（１）で表される単位を有するものであればよく、たとえば、下記一般式（２）で表されるアリルアミン系単量体の単独重合体、あるいは、下記一般式（２）で表されるアリルアミン系単量体と、これと共重合可能な単量体とのブロック重合体やランダム重合体のいずれでもよいが、その添加効果がより大きいという点より、アリルアミン系単量体の単独重合体、またはアリルアミン系

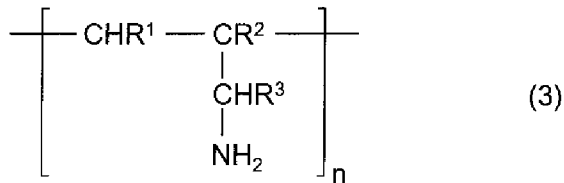
単量体と共重合可能な単量体とのブロック重合体が好ましい。すなわち、本発明においては、下記一般式（3）で表される単位を含有するものが好ましい。

[化3]



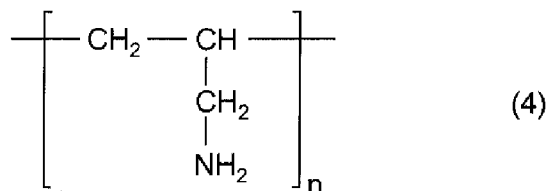
（上記一般式（2）中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、上記一般式（1）と同様。）

[化4]



[0047] 上記一般式（3）中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、上記一般式（1）と同様であり、上記一般式（1）と同様に、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の全てが水素原子であることが特に好ましい。すなわち、本発明で用いるアリルアミン系重合体としては、下記一般式（4）で表される単位を含有するものが特に好ましい。

[化5]



[0048] 上記一般式（3）および一般式（4）中、 $n$ は、5～1,000,000の整数であり、好ましくは5～100,000、より好ましくは10～100,000、特に好ましくは15～1,000の整数である。 $n$ が上記範囲にあることにより、混練時の加工性を良好なものとすることができる。

[0049] 本発明で用いるアリルアミン系重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）は、特に

限定されないが、好ましくは300~60,000,000、より好ましくは300~6,000,000、さらに好ましくは600~600,000、特に好ましくは800~60,000である。重量平均分子量が上記範囲にあることにより、混練時の加工性を良好なものとすることができる。

[0050] また、本発明で用いるアリルアミン系重合体は、上記一般式(1)で表される単位の含有割合が、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、上記一般式(1)で表される単位の含有割合が100重量%であることが特に好ましい。すなわち、本発明で用いるアリルアミン系重合体は、上記一般式(1)で表される単位のみからなるもの(すなわち、上記一般式(2)で表されるアリルアミン系単量体の単独重合体)が特に好ましい。

[0051] 本発明で用いるアリルアミン系重合体は、たとえば、上記一般式(2)で表されるアリルアミン系単量体を、必要に応じて、アリルアミン系単量体と共重合可能な単量体を共存させることにより、特公平2-14364号公報、特開2001-253905号公報、特開2010-47688号公報などに開示されている方法で重合することにより製造される。

[0052] アリルアミン系単量体としては、モノアリルアミン(2-プロペン-1-アミンと同じ)、3-メチル-2-プロペン-1-アミン、3-エチル-2-プロペン-1-アミン、3-ブチル-2-プロペン-1-アミン、3-フェニル-2-プロペン-1-アミン、3-トリル-2-プロペン-1-アミン、3-クロロ-2-プロペン-1-アミン、3-ブロモ-2-プロペン-1-アミン、2-メチル-2-プロペン-1-アミン、2-エチル-2-プロペン-1-アミン、2-ブチル-2-プロペン-1-アミン、2-フェニル-2-プロペン-1-アミン、2-トリル-2-プロペン-1-アミン、2-クロロ-2-プロペン-1-アミン、2-ブロモ-2-プロペン-1-アミンなどが挙げられるが、本発明の効果がより一層顕著になることから、モノアリルアミンが好ましい。

[0053] アリルアミン系単量体と共重合可能な単量体としては、ビニルピロリドン

、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、ビニルイソシアネート、メチルビニルエーテル、ビニルピリジン、アクロレイン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。

[0054] また、本発明のニトリルゴム組成物中における、アリルアミン系重合体の配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム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0.2~15重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部である。アリルアミン系重合体の配合量を上記範囲とすることで、架橋物の引張応力、耐油性、耐寒性および耐圧縮永久ひずみ性を良好なものとすることができる。

[0055] 塩基性架橋促進剤

本発明のニトリルゴム組成物は、塩基性架橋促進剤をさらに含有してもよい。塩基性架橋促進剤をさらに含有させることにより、耐圧縮永久ひずみ性の更なる向上が可能となる。

[0056] 塩基性架橋促進剤の具体例としては、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の環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤；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、オルトトリルビグアニドなどのグアニジン系塩基性架橋促進剤；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の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。これらのなかでも、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、1,3-ジ-オルト-トリルグアニジン、および1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7が特に好ましい。なお、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。

[0057] 本発明のニトリルゴム組成物中における、塩基性架橋促進剤の配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム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。塩基性架橋促進剤の配合量を上記範囲とすることにより、耐圧縮永久ひずみ性の向上効果をより高めることができる。

[0058] 他の配合剤

また、本発明のニトリルゴム組成物には、上述した各成分に加えて、ゴム加工分野において通常使用されるその他の配合剤を配合してもよい。このような配合剤としては、たとえば、補強剤、充填材、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、受酸剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、シランカップリング剤、共架橋剤、架橋助剤、架橋遅延剤、発泡剤などが挙げられる。これらの配合剤の配合量は、配合目的に応じた量を適宜採用することができる。

[0059] なお、本発明のニトリルゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で上述したカルボキシル基含有ニトリル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、ウレタンゴム、クロロプレナム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、天然ゴム、ポリイソプレナムなどが挙げられる。

カルボキシル基含有ニトリルゴム以外のゴムを配合する場合における、ニトリルゴム組成物中の配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム100重量部に対して、好ましくは60重量部以下、より好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。

[0060] また、本発明のニトリルゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、上述したアリルアミン系重合体以外の架橋剤を配合してもよい。架橋剤としては、特に限定されないが、硫黄系架橋剤、有機過氧化物系架橋剤、ポリアミン系架橋剤（上記のアリルアミン系重合体を除く）などが挙げられる。

[0061] 本発明のニトリルゴム組成物は、上記各成分を混合することで調製される。本発明のニトリルゴム組成物を好適に調製する方法としては、アリルアミン系重合体などの熱に不安定な成分を除いた成分を、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、オープンロールなどに移して、アリルアミン系重合体や架橋促進剤など熱に不安定な成分を加え

て二次混練することなどが挙げられる。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、10～100℃、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。

[0062] 本発明のニトリルゴム組成物のコンパウンドムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ 、100℃) は、好ましくは5～200、より好ましくは10～150、特に好ましくは15～140である。

[0063] ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のニトリルゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明のニトリルゴム組成物を用い、たとえば、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～12時間、特に好ましくは3分～6時間である。

[0064] また、ゴム架橋物の形状、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。

[0065] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オーブン加熱、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。

[0066] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のニトリルゴム組成物を用いて得られるものであるため、引張応力、耐油性、耐寒性および耐圧縮永久ひずみ性 (Disk形状の成形体とした場合、およびオーリング形状の成形体とした場合における耐圧縮永久ひずみ) に優れたもので

ある。

[0067] 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、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、リニアガイド装置及びボールねじ等)用のシール、バルブ及びバルブシート、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、油中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、防振材などの減衰材ゴム部品；ダストカバー、自動車内装部材、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、化粧品、および医薬品の分野、食品と接触する分野、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。これらのなかでも、本発明のゴム架橋物は、シール材、ベルト、ホースまたはガスケットとして好適に用いることができ、ベルトとして特に好適に用いることができる。

## 実施例

[0068] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験および評価は下記によった。

### [0069] カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴムの組成

カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴムを構成する各単量体単位の含有割合は、以下の方法により測定した。

すなわち、マレイン酸モノn-ブチル単位の含有割合は、2mm角のカルボキシル基含有ニトリルゴム0.2gに、2-ブタノン100mlを加えて16時間攪拌した後、エタノール20mlおよび水10mlを加え、攪拌しながら水酸化カリウムの0.02N含水エタノール溶液を用いて、室温でチモールフタレインを指示薬とする滴定により、カルボキシル基含有ニトリルゴム100gに対するカルボキシル基のモル数を求め、求めたモル数をマレイン酸モノn-ブチル単位の量に換算することにより算出した。

1, 3-ブタジエン単位（水素化された部分も含む）の含有割合は、水素添加反応を行う前のカルボキシル基含有ニトリルゴムを用いて、ヨウ素価（JIS K 6235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、JIS K 6383に従い、ケルダ

ール法により、カルボキシル基含有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。

[0070] 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。

[0071] ムーニー粘度（ポリマー・ムーニー、コンパウンド・ムーニー）

カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴムおよび該ゴム組成物のムーニー粘度（ポリマー・ムーニー、コンパウンド・ムーニー）は、J I S K 6 3 0 0 - 1 に従って測定した（単位は〔ML<sub>1+4</sub>、100℃〕）。

[0072] 架橋性試験

ニトリルゴム組成物について、ゴム加硫試験機（ムービングダイレオメータMDR、アルファテクノロジーズ社製）を用い、170℃、30分の条件で架橋性試験を行った。そして、架橋性試験の結果から、最小トルク「ML」（単位は、dN・m）、最大トルク「MH」（単位は、dN・m）、T<sub>10</sub>（単位は、min.）、T<sub>50</sub>（単位は、min.）およびT<sub>90</sub>（単位は、min.）を測定した。なお、T<sub>10</sub>、T<sub>50</sub>およびT<sub>90</sub>は、「最大トルクMH－最小トルクML」を100%としたときに、トルクが最小トルクMLから、それぞれ、10%上昇するのに要する時間、50%上昇するのに要する時間、および90%上昇するのに要する時間を意味し、T<sub>90</sub>の値が小さいほど架橋速度が良好になる。

[0073] 常態物性（引張強さ、引張応力、硬さ）

ニトリルゴム組成物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら170℃で20分間プレス成形してシート状の架橋物を得た。次いで、得られた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、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引張応力（20%引張応力、50%引張応力および100%引張応力）を、また、

J I S K 6 2 5 3 に従い、デュロメータ硬さ試験機（タイプ A）を用いてゴム架橋物の硬さをそれぞれ測定した。

[0074] 耐寒性試験（T R 試験）

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、J I S K 6 2 6 1 に従い T R 試験（低温弾性回復試験）により耐寒性を測定した。T R 1 0（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。

[0075] 耐燃料油浸漬試験（F u e l B、F u e l C）

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、J I S K 6 2 5 8 に従い、該架橋物を 4 0℃ に調整した試験燃料油（F u e l B および F u e l C。ただし、F u e l B は体積比でイソオクタン：トルエン = 7 0 : 3 0 の混合物であり、F u e l C は体積比でイソオクタン：トルエン = 5 0 : 5 0 の混合物である。）に、7 2 時間浸漬することにより、耐燃料油浸漬試験を行った。

なお、耐燃料油浸漬試験においては、燃料油浸漬前後のゴム架橋物の体積を測定し、燃料油浸漬後の体積膨潤度  $\Delta V$ （単位：％）を、「 $\Delta V = ([\text{燃料油浸漬後の体積} - \text{燃料油浸漬前の体積}] / \text{燃料油浸漬前の体積}) \times 100$ 」に従って算出し、算出した体積膨潤度  $\Delta V$  により評価した。

体積膨潤度  $\Delta V$  が小さいほど、耐油性に優れる。

[0076] D i s k 圧縮永久ひずみ試験

内径 2 9 m m、深さ 1 2. 5 m m の金型を用いて、ニトリルゴム組成物について、1 7 0℃、2 0 分間、プレス圧 1 0 M P a の条件で架橋を行い、D i s k セット試験用の一次架橋試験片を得た。さらに、得られた試験片の一部を 1 7 0℃、4 時間にて、二次架橋を行うことにより D i s k セット試験用の二次架橋試験片を得た。そして、得られた一次架橋試験片および二次架橋試験片を用いて、各試験片を挟んだ二つの平面間の距離を試験片の厚み方向に 2 5 % 圧縮した状態で、1 5 0℃にて 7 2 時間保持する条件で、J I S K 6 2 6 2 にしたがって D i s k 圧縮永久ひずみを測定した。この値が小

さいほど、耐圧縮永久ひずみ性に優れる。

[0077] オーリング圧縮永久ひずみ試験

内径30mm、リング径3mmの金型を用いて、ニトリルゴム組成物について、170℃、20分間、プレス圧5MPaの条件で架橋を行い、170℃、4時間にて、二次架橋を行うことによりオーリングセット試験用の試験片を得た。そして、得られた試験片を用いて、オーリング状の試験片を挟んだ二つの平面間の距離をリング厚み方向に25%圧縮した状態で150℃にて72時間保持する条件で、JIS K6262にしたがって、オーリング圧縮永久ひずみを測定した。この値が小さいほど、耐圧縮永久ひずみ性に優れる。

[0078] 合成例1

反応器に、イオン交換水180部、濃度10重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液25部、アクリロニトリル37.0部、マレイン酸モノn-ブチル4部、およびt-ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）0.5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。反応器を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、攪拌しながら重合反応を継続し、途中重合転化率が40%、および60%になった時点で、それぞれ1部のマレイン酸モノn-ブチルを添加し16時間重合反応を継続した。次いで、濃度10重量%のヒドロキノン水溶液（重合停止剤）0.1部を加えて重合反応を停止した後、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、カルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックス（L1）（固形分濃度約30重量%）を得た。

[0079] 次いで、得られたラテックス（L1）に2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、ろ過して固形物（クラム）を取り出し、これを60℃で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有ニトリルゴム（R1）を得た。カルボキシル基含有ニトリルゴム（R1）のポリマー・ムーニー粘度〔ML<sub>1+4</sub>、100℃〕は12であった。また、得られたカルボキシル基含有ニト

リルゴム (R1) を構成する各単量体単位の含有割合は、アクリロニトリル単位 36.7 重量%、マレイン酸モノ n-ブチル単位 5.7 重量%、1,3-ブタジエン単位 57.6 重量%であった。

[0080] 合成例 2

合成例 1 と同様にして得られたカルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックス (L1) に含有されるゴムの乾燥重量に対するパラジウム含有量が 1,000 ppm になるように、オートクレーブ中に、ラテックス (L1) およびパラジウム触媒 (1 重量%酢酸パラジウムアセトン溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液) を添加して、水素圧 3 MPa、温度 50°C 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のラテックス (L2) を得た。

[0081] そして、得られたラテックス (L2) に 2 倍容量のメタノールを加えて凝固した後、ろ過して固形物 (クラム) を取り出し、これを 60°C 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 (R2) を得た。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (R2) のヨウ素価は 6.5、ポリマー・ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub>, 100°C] は 40 であった。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (R2) を構成する各単量体単位の含有割合は、アクリロニトリル単位 35.7 重量%、マレイン酸モノ n-ブチル単位 5.7 重量%、1,3-ブタジエン単位 (水素化された部分も含む) 58.6 重量%であった。

[0082] 実施例 1

バンバリーミキサを用いて、合成例 2 で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (R2) 100 部に、FEFカーボン (商品名「シーストG-SO」、東海カーボン社製、カーボンブラック) 40 部、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸 (商品名「フォスファノールRL-210」、東邦化学社製、加工助剤) 1 部、および、4,4'-ビス-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -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」、大内新興化学工業社製、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、ポリアリルアミン水溶液（商品名「PAA-01」、日東紡績株式会社製、架橋剤、上記一般式（4）で表される単位からなる重合体、重量平均分子量（Mw）1,600、15重量%水溶液）12.6部（固形分換算で1.89部）を添加して混練し、ニトリルゴム組成物を調製した。

[0083] そして、上述した方法により、コンパウンドムーニー粘度、架橋性試験、常態物性（引張強さ、引張応力、硬さ）、耐寒性試験、耐油浸漬試験、Disk圧縮永久ひずみおよびOリング圧縮永久ひずみの各評価・試験を行った。結果を表1に示す。

[0084] 実施例2

実施例1において、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R2）100部の代わりに、合成例1で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム（R1）100部を使用した以外は、実施例1と同様にしてニトリルゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0085] 実施例3

実施例1において、ポリアリルアミン水溶液12.6部を添加する直前に、1,3-ジエートリルグアニジン（商品名「ノクセラールDT」、大内新興化学工業社製、塩基性架橋促進剤）2部を添加した以外は、実施例1と同様にしてニトリルゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0086] 実施例4

実施例3において、1,3-ジエートリルグアニジン2部の代わりに、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7（DBU）（商品名：「RHENOGRAN XLA-60（GE2014）」、Rhein Chemie社製、DBU60重量%（ジnk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部を使用した以外は、実施例3と同様にしてニトリルゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に

示す。

[0087] 実施例 5

実施例 1 において、ポリアリルアミン水溶液（商品名「PAA-01」）12.6部の代わりに、ポリアリルアミン水溶液（商品名「PAA-25」、日東紡績株式会社製、架橋剤、上記一般式（4）で表される単位からなる重合体、重量平均分子量（Mw）25,000、10重量%水溶液）18.8部（固形分換算で、1.88部）を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてニトリルゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0088] 比較例 1

実施例 1 において、ポリアリルアミン水溶液 12.6部の代わりに、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・ダウ・エラストマー社製、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン系架橋剤）2.6部を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてニトリルゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0089]

[表1]

配合	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	
カルボキシル基含有ニトリルゴム (部)		100				
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (部)	100		100	100	100	100
カーボンブラック (部)	40	40	40	40	40	40
4,4'-ビス(α,α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリアミン系架橋剤(アリエーテル) (部)	1	1	1	1	1	1
ポリアミン系架橋剤(Mw=1,800) (部)	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	
ポリアミン系架橋剤(Mw=25,000) (部)					1.88	
ヘキサメチレンジアミンカルバマート (部)						2.6
1,3-ジ-orthoトリルグアニン (部)			2			
1,8-ジアザビセンジ[5,4,0]-カンテン-7(60%品) (部)				4		
コンパウンドムーニー粘度	123	92	121	121	120	135
架橋性試験						
最小トルクML (dN·m)	2.77	2.21	1.31	1.23	2.85	1.34
最大トルクMH (dN·m)	30.33	29.99	28.53	28.11	33.55	27.83
T <sub>10</sub> (min.)	0.71	0.71	0.66	0.65	0.82	1.34
T <sub>50</sub> (min.)	3.01	2.98	2.3	2.4	3.2	5.34
T <sub>90</sub> (min.)	14.23	14.55	9.31	9.35	15.3	18.19
常態物性						
引張強さ (MPa)	23.7	24.9	23.3	24.4	26.2	24.1
20%引張応力 (MPa)	1.3	1.5	1.6	1.7	1.9	1.1
50%引張応力 (MPa)	3.8	3.9	5.6	5.8	5.2	2.6
100%引張応力 (MPa)	20.3	21.1	15.1	15.9	23.1	8.1
硬さ (DURO A)	78	76	80	77	79	75
耐薬性試験						
TR10 (°C)	-21.7	-19.9	-20.3	-20.9	-22.8	-19.8
耐油浸漬試験						
体積膨潤度ΔV(Fuel B,40°C,72時間) (%)	35.2	34.1	34.8	33.8	32.8	36.8
体積膨潤度ΔV(Fuel C,40°C,72時間) (%)	52.5	52.0	51.5	51.2	49.9	56.4
圧縮永久ひずみ試験						
Disk圧縮永久ひずみ(一次架橋物) (%)	51.2	48.5	38.9	37.8	35.1	78.5
Disk圧縮永久ひずみ(二次架橋物) (%)	23.4	20.1	10	9.9	9.3	30.2
O-リング圧縮永久ひずみ(二次架橋物) (%)	29.8	25.3	12.5	11.9	10.2	33.4

表1

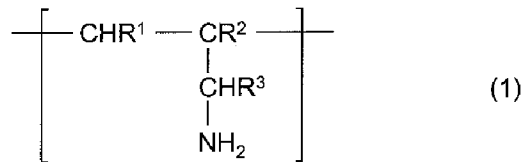
[0090] 表1より、カルボキシル基含有ニトリルゴム (R 1) またはカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム (R 2) に、アリルアミン系重合体を配合した場合には、得られるゴム架橋物は、優れた引張応力および耐寒性を有し、また、燃料油浸漬による体積変化が小さく耐油性に優れ、圧縮永久ひずみが良好な結果であった (実施例 1~5)

一方、アリルアミン系重合体の代わりに、ポリアミン系架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンカルバマートを使用した場合には、引張応力 (特に、50%引張応力、100%引張応力)、耐油性、および耐圧縮永久ひずみ性に劣る結果となった (比較例 1)。

## 請求の範囲

[請求項1] カルボキシル基含有ニトリルゴムと、下記一般式（1）で表される単位を含有するアリルアミン系重合体とを含有するニトリルゴム組成物。

[化6]



（上記一般式（1）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基、およびハロゲン原子からなる群より選択される1種である。）

[請求項2] 前記一般式（1）中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が、水素原子である請求項1に記載のニトリルゴム組成物。

[請求項3] 前記アリルアミン系重合体が、前記一般式（1）で表される単位のみからなる重合体である請求項1または2に記載のニトリルゴム組成物。

[請求項4] 前記アリルアミン系重合体の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が300～60,000,000である請求項1～3のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

[請求項5] 前記カルボキシル基含有ニトリルゴム100重量部に対する、前記アリルアミン系重合体の含有割合が、0.1～20重量部である請求項1～4のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

[請求項6] 前記カルボキシル基含有ニトリルゴムが、マレイン酸モノn-ブチル単量体単位を含有する請求項1～5のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

[請求項7] 前記カルボキシル基含有ニトリルゴムのヨウ素価が120以下であ

る請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。

[請求項8]       請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079760

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L13/00(2006.01) i, C08L39/00(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)

C08L13/00, C08L39/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-262136 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims 1, 3, 4; paragraph [0044] (Family: none)	1-8
A	JP 2007-63429 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), claim 1; paragraph [0028] (Family: none)	1-8
A	JP 10-30035 A (Kureha Elastomer Co., Ltd.), 03 February 1998 (03.02.1998), claim 1; paragraph [0001] (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 November, 2012 (29.11.12)Date of mailing of the international search report  
11 December, 2012 (11.12.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079760

## 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 7-316525 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 December 1995 (05.12.1995), claim 1; paragraph [0018] & US 5859155 A & CA 2149972 A1	1-8
A	JP 7-305276 A (Teijin Ltd.), 21 November 1995 (21.11.1995), claims 1, 2 (Family: none)	1-8

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, C08L39/00(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, C08L39/00

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

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
A	JP 2007-262136 A (日本ゼオン株式会社) 2007. 10. 11, 【請求項 1】 , 【請求項 3】 , 【請求項 4】 , 段落 【0044】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-63429 A (日本ゼオン株式会社) 2007. 03. 15, 【請求項 1】 , 段落 【0028】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-30035 A (クレハエラストマー株式会社) 1998. 02. 03,	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. 11. 2012

国際調査報告の発送日

11. 12. 2012

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)

小森 勇

4 J

4770

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 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
	<b>【請求項 1】</b> ,段落 <b>【0001】</b> (ファミリーなし)	
A	JP 7-316525 A (三井石油化学工業株式会社) 1995. 12. 05, <b>【請求項 1】</b> ,段落 <b>【0018】</b> & US 5859155 A & CA 2149972 A1	1-8
A	JP 7-305276 A (帝人株式会社) 1995. 11. 21, <b>【請求項 1】</b> , <b>【請求項 2】</b> (ファミリーなし)	1-8