

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4936005号  
(P4936005)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012. 5. 23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012. 3. 2)

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| (51) Int. Cl.           | F 1          |
| C O 8 L 9/02 (2006. 01) | C O 8 L 9/02 |
| C O 8 K 3/04 (2006. 01) | C O 8 K 3/04 |
| C O 8 K 3/36 (2006. 01) | C O 8 K 3/36 |
| C O 8 K 3/26 (2006. 01) | C O 8 K 3/26 |
| C O 8 K 5/14 (2006. 01) | C O 8 K 5/14 |

請求項の数 9 (全 12 頁) 最終頁に続く

|               |                              |
|---------------|------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2007-500619 (P2007-500619) |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年1月30日 (2006. 1. 30)     |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2006/301420            |
| (87) 国際公開番号   | W02006/080486                |
| (87) 国際公開日    | 平成18年8月3日 (2006. 8. 3)       |
| 審査請求日         | 平成20年8月11日 (2008. 8. 11)     |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2005-23262 (P2005-23262)   |
| (32) 優先日      | 平成17年1月31日 (2005. 1. 31)     |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |

|           |                                             |
|-----------|---------------------------------------------|
| (73) 特許権者 | 000229117<br>日本ゼオン株式会社<br>東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 |
| (74) 代理人  | 100097180<br>弁理士 前田 均                       |
| (74) 代理人  | 100110917<br>弁理士 鈴木 亨                       |
| (72) 発明者  | 藤田 茂<br>東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日<br>本ゼオン株式会社内    |
| (72) 発明者  | 中嶋 一義<br>東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日<br>本ゼオン株式会社内   |

審査官 岩田 行剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物及び液化ガスシール材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヨウ素価 100 以下であり、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が 10～60 重量%であるニトリル基含有共重合ゴム 100 重量部に対し、

カーボンブラック及び／又はシリカからなる補強剤 10～150 重量部、炭酸カルシウム 10～100 重量部、並びに有機過酸化物 0.1～10 重量部を含有してなり、

前記炭酸カルシウムに対する、前記補強剤の含有量が、重量比で 0.5～5 である液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ニトリル基含有共重合ゴムが、共役ジエン単量体単位を含有し、前記ニトリル基含有共重合ゴム中における前記共役ジエン単量体単位の含有量が 1～80 重量%である請求項 1 に記載の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

【請求項 3】

前記 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する単量体が、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

【請求項 4】

前記共役ジエン単量体単位を形成する単量体が、1，3-ブタジエン及びイソプレンから選択される少なくとも 1 種である請求項 2 または 3 に記載の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

10

20

## 【請求項 5】

前記ニトリル基含有共重合ゴムのムーニー粘度  $ML_{1+4}$  (100℃) が 10～200 である請求項 1～4 のいずれかに記載の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

## 【請求項 6】

前記補強剤としてのカーボンブラックが、ファーネスブラック及びサーマルブラックから選択される少なくとも 1 種である請求項 1～5 のいずれかに記載の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

## 【請求項 7】

前記液化ガスが、フルオロ炭化水素である請求項 1～6 のいずれかに記載の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物。

10

## 【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の加硫性ゴム組成物を加硫してなる液化ガスシール材。

## 【請求項 9】

フルオロ炭化水素シール材である請求項 8 に記載の液化ガスシール材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐フルオロ炭化水素性に優れ、かつ、圧縮永久ひずみの小さい加硫物を与える加硫性ゴム組成物に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

不飽和ニトリル共役ジエン共重合体の共役ジエン部分を水素化して得られるニトリル基含有高飽和共重合ゴムを主成分とするゴム組成物は、耐フルオロ炭化水素性に優れていることが知られ、冷凍機や空調機の冷媒の液化ガスシール材などに利用されている。例えば、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにカーボンブラックを特定量配合した冷凍機コンプレッサ用 Oリング成形用ゴム組成物（特許文献 1）、不飽和ニトリル共役ジエン不飽和カルボン酸エステル系共重合体の水素化物に  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩および有機過酸化物を配合した耐フロン冷媒性に優れたゴム組成物（特許文献 2）、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにカーボンブラックと特定の比表面積を有するシリカとを配合した耐冷媒性を改良したゴム組成物（特許文献 3）などが提案されている。

30

## 【0003】

一方、空調用冷凍機の最高温度は 140～150℃にまで至ることがあるので、これに用いられるゴム材料には 150℃以上の耐熱性が要求される。また、冷凍機用シール材の重要な物性の一つとして、冷媒であるフルオロ炭化水素に接触後に高温状態にしてもゴムに発泡が生じないことが要求される。すなわち、耐フルオロ炭化水素性が要求される。しかしながら、前記文献 1～3 に記載のゴム組成物では、この耐フルオロ炭化水素性が不十分であり、また、加工性にも劣るという問題があった。

## 【0004】

上記の状況にあって、フルオロ炭化水素に代表される液化ガスと接触するシール材には耐フルオロ炭化水素性に優れることが強く求められている。これに加えて、高い圧力を保持し、また、加圧、降圧を繰り返す必要があることから、従来にも増して引張強さ、伸びなどの機械的強度に優れ、かつ、圧縮永久ひずみの小さい加硫物を与えることのできる加硫性ゴム組成物が求められている。

40

【特許文献 1】特開昭 60-223838 号公報

【特許文献 2】特開平 9-208743 号公報

【特許文献 3】特開平 7-118447 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、耐フルオロ炭化水素性に優れ、圧縮永久ひずみが小さく、かつ、機械

50

的強度に優れた加硫物を与える加硫性ゴム組成物、及び該組成物を加硫してなる液化ガスシール材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに、特定の補強剤と特定の充填剤とを特定の比率で配合させてなるゴム組成物を有機過酸化物で加硫することにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして本発明によれば、ヨウ素価100以下であり、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が10～60重量%であるニトリル基含有共重合ゴム100重量部に対し、カーボンブラック及び／又はシリカからなる補強剤10～150重量部、炭酸カルシウム10～100重量部、並びに有機過酸化物0.1～10重量部を含有してなり、前記炭酸カルシウムに対する、前記補強剤の含有量が、重量比で0.5～5である液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物が提供される。

10

【0008】

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物において、好ましくは、前記ニトリル基含有共重合ゴムが、共役ジエン単量体単位を含有し、前記ニトリル基含有共重合ゴム中における前記共役ジエン単量体単位の含有量が1～80重量%である。

好ましくは、前記 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する単量体が、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルから選択される少なくとも1種である。

20

好ましくは、前記共役ジエン単量体単位を形成する単量体が、1，3-ブタジエン及びイソプレンから選択される少なくとも1種である。

好ましくは、前記ニトリル基含有共重合ゴムのムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃)が10～200である。

好ましくは、前記補強剤としてのカーボンブラックが、ファーネスブラック及びサーマルブラックから選択される少なくとも1種である。

【0009】

また、本発明によれば、該加硫性ゴム組成物を加硫してなる液化ガスシール材が提供される。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明により、耐フルオロ炭化水素性に優れ、圧縮永久ひずみが小さく、かつ、機械的強度に優れた加硫物を与える加硫性ゴム組成物、及び該組成物を加硫してなる液化ガスシール材が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物は、ヨウ素価100以下であり、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が10～60重量%であるニトリル基含有共重合ゴム100重量部に対し、カーボンブラック及び／又はシリカからなる補強剤10～150重量部、炭酸カルシウム10～100重量部、並びに有機過酸化物0.1～10重量部を含有してなり、前記炭酸カルシウムに対する、前記補強剤の含有量が、重量比で0.5～5であることを特徴とする。

40

【0012】

ニトリル基含有共重合ゴム

本発明に用いるニトリル基含有共重合ゴムは、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル系単量体と、これと共重合可能な単量体とを共重合して得られるゴムである。 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、全単量体単位100重量%に対して、10～60重量%、好ましくは15～55重量%、より好ましくは20～50重量%である。 $\alpha$

50

、 $\beta$ -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耐潤滑油性に劣るおそれがあり、逆に、多すぎると耐寒性に劣る可能性がある。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル系単量体としては、ニトリル基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物であれば限定されず、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどが挙げられ、これらのなかでも、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが好ましい。

#### 【0013】

前記ニトリル基含有共重合ゴムを形成するための、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル系単量体と共重合する単量体としては、ゴム弾性を発現する観点で共役ジエン単量体が好ましい。

10

共役ジエン単量体としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能な共役ジエン含有化合物であれば限定されず、例えば、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-ペンタジエンなどが挙げられ、これらのなかでも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。

#### 【0014】

共役ジエン系単量体単位の含有量は、全単量体単位100重量%に対して、通常、1～80重量%、好ましくは3～70重量%、より好ましくは5～70重量%、特に好ましくは20～70重量%である。共役ジエン系単量体単位の含有量が少なすぎると、得られる加硫物のゴム弾性が劣るおそれがあり、逆に、多すぎると耐潤滑油性に劣る可能性がある。

20

#### 【0015】

前記ニトリル基含有共重合ゴムは、さらに、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体及び共役ジエン単量体と共重合可能なその他の単量体を、全単量体単位100重量%に対して、通常、50重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下含有してもよい。

このようなその他の単量体としては、非共役ジエン単量体、 $\alpha$ -オレフィン単量体、芳香族ビニル単量体、フッ素含有ビニル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸及びそのエステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸並びにそのモノエステル、その多価エステル及びその無水物、架橋性単量体、共重合性老化防止剤などが挙げられる。

30

#### 【0016】

非共役ジエン単量体は、炭素数が5～12のものが好ましく、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが例示される。

$\alpha$ -オレフィンは、炭素数が2～12のものが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。

芳香族ビニル単量体としては、例えば、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。

フッ素含有ビニル単量体としては、例えば、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、 $\alpha$ -トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

40

#### 【0017】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エチル(アクリル酸エチル及びメタクリル酸エチルの意。以下同様。)、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

#### 【0018】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸モノエステルとしては、例えば、マレイン酸

50

モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノエチルなどが挙げられる。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸多価エステルとしては、例えば、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジ- $n$ -ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

#### 【0019】

架橋性単量体としては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；などの多官能エチレン性不飽和単量体のほか、 $N$ -メチロール（メタ）アクリルアミド、 $N$ 、 $N'$ -ジメチロール（メタ）アクリルアミドなどの自己架橋性単量体などが挙げられる。

10

#### 【0020】

共重合性の老化防止剤としては、例えば、 $N$ -（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。

#### 【0021】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、共役ジエン単量体、その他の単量体等を共重合する方法は、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良いが、工業的生産性の観点から乳化重合による製造が好ましい。

20

#### 【0022】

本発明に用いるニトリル基含有共重合ゴムのヨウ素価は、100以下、好ましくは50以下、より好ましくは20以下である。ヨウ素価が大きすぎると耐熱性に劣るおそれがある。一般に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共役ジエン単量体とを共重合して得られるニトリル基含有共重合ゴムは、ヨウ素価が大きすぎることが多い。ヨウ素価が大きすぎる場合は、ニトリル基含有共重合ゴムの炭素-炭素不飽和結合を公知の方法で水素添加することによりヨウ素価を低くして用いることができる。

30

水素添加の方法は、特に限定されず、公知の方法で行えばよく、有機溶媒に溶解させたニトリル基含有共重合ゴムに対して水素化触媒存在下に水素を供給して水素化する方法や、水性ラテックス状態のニトリル基含有共重合ゴムを水素化する方法などが挙げられる。さらに、後者の水素化法には、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方法と、酸化剤、還元剤及び活性剤の存在下で還元して水素化する方法と、が知られている。

#### 【0023】

本発明に用いるニトリル基含有共重合ゴムは、機械的強度、ゴム弾性、耐寒性等のバランスから、ヨウ素価が大きい共重合体に水素添加することによりヨウ素価を前記範囲としたもの好ましい。

40

#### 【0024】

本発明に用いるニトリル基含有共重合ゴムは、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ （100℃）が、好ましくは10～200、より好ましくは30～150、特に好ましくは40～140である。ムーニー粘度が低すぎると得られる加硫物の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると加工性が低下する可能性がある。

#### 【0025】

##### 補強剤

本発明に用いる補強剤は、カーボンブラック及び／又はシリカからなる。

#### 【0026】

カーボンブラックとしては、その製造方法によって分類されるチャンネルブラック、フ

50

ァーネスブラック及びサーマルブラックのいずれも使用できるが、これらのなかでも、ファースブラック及びサーマルブラックが好ましい。カーボンブラックの基本粒子径は、好ましくは10～200nm、より好ましくは20～100nmである。基本粒子の凝集体であるアグリゲートの大きさ及び表面性状に限定はない。

#### 【0027】

シリカとしては、湿式製法による湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式製法による乾式シリカ（無水ケイ酸）のいずれでもよい。また、湿式シリカとしては、沈降法シリカ、シリカゲルの双方を格別の区別をせずに使用することができる。シリカのBET比表面積は、好ましくは50～500m<sup>2</sup>/g、より好ましくは80～400m<sup>2</sup>/g、特に好ましくは100～300m<sup>2</sup>/gである。

10

#### 【0028】

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物における補強剤の含有量は、ニトリル基含有共重合ゴム100重量部に対し、10～150重量部、好ましくは20～130重量部、より好ましくは30～100重量部である。補強剤の含有量が少なすぎると、得られる加硫物の機械的強度及び耐フルオロ炭化水素性が劣るおそれがあり、逆に、多すぎると加工性に劣る可能性がある。

#### 【0029】

##### 炭酸カルシウム

本発明に用いる炭酸カルシウムとしては、特に限定されず、天然の石灰石を機械的に粉碎した重質炭酸カルシウム、化学反応によって製造された沈降法炭酸カルシウムのいずれでもよい。炭酸カルシウムの平均粒径については、重質炭酸カルシウムでは1～10μmのものが多く、沈降法炭酸カルシウムではその製造方法により数十nm～数μmのものであるが、本発明においては好ましくは20nm～10μm、より好ましくは30nm～5μmである。

20

また、有機化合物やシランカップリング剤で表面処理した活性炭炭酸カルシウム（例、製品名：白艶華CC、白石工業社製、脂肪酸での表面処理品）も用いることができる。

#### 【0030】

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物における炭酸カルシウムの含有量は、ニトリル基含有共重合ゴム100重量部に対し、10～100重量部、好ましくは13～80重量部、より好ましくは15～60重量部である。炭酸カルシウムの含有量が少なすぎると得られる加硫物の耐フルオロ炭化水素性が劣るおそれがあり、逆に、多すぎると機械的強度に劣る可能性がある。

30

#### 【0031】

##### 有機過酸化物

本発明に用いる有機過酸化物としては、ゴム工業分野で加硫剤として一般に使用されているものが好ましく、例えば、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類などが挙げられ、これらのなかでも、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。

ジアルキルパーオキシド類としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

40

ジアシルパーオキシド類として、例えば、ベンゾイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどが挙げられる。

パーオキシエステル類としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。

#### 【0032】

これらはシリカ、炭酸カルシウム、又はクレイ等の充填剤に分散した状態、またはゴムや樹脂とのマスターバッチの形態で配合してもよい。なお、炭酸カルシウムに分散させた

50

状態で有機過酸化物を配合する場合には、配合剤として使用する炭酸カルシウムの配合部数をその分だけ減じて用いればよい。

#### 【0033】

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物における有機過酸化物の含有量は、ニトリル基含有共重合ゴム100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部、より好ましくは1～6重量部である。有機過酸化物の含有量が少なすぎると、加硫物の加硫密度が低下して圧縮永久ひずみが大きくなるおそれがあり、逆に、含有量が多すぎると、加硫物のゴム弾性が不十分になる可能性がある。

#### 【0034】

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物においては、前記炭酸カルシウムに対する、前記補強剤の含有量が、重量比で0.5～5であり、好ましくは0.7～4、より好ましくは1～3である。該重量比が小さすぎると耐フルオロ炭化水素性が低下するおそれがあり、逆に、大きすぎる場合も耐フルオロ炭化水素性が低下する傾向にある。

#### 【0035】

##### 他の成分

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物には、上記の必須成分に加え、必要に応じて他の成分を含有させてよく、このような他の成分としては、例えば加硫助剤が挙げられる。

加硫助剤としては、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等；ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレート等が挙げられる。これらは、シリカ、炭酸カルシウム、又は、クレーなどの充填剤に分散させて配合してもよい。加硫助剤の種類および配合量は特に限定されず、加硫物の要求性能、加硫助剤の種類などに応じて決められるが、圧縮永久ひずみを小さくするためニトリル基含有共重合ゴム100重量部に対し、通常、0.1～15重量部用いられる。

#### 【0036】

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物には、ニトリル基含有共重合ゴムの加硫物の機械的強度を向上させる作用を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩や、一般的なゴムに使用される配合剤、例えば、ポリエステル、アミドなどの短繊維補強剤；クレー、タルク、ケイ酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの充填剤；可塑剤；顔料；老化防止剤；粘着付与剤；加工助剤；スコッチ防止剤；などを、さらに含有させてもよい。また、ニトリル基含有共重合ゴム以外のゴムや樹脂を本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で含有させてもよい。

#### 【0037】

##### 液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物の調製方法

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物の調製方法は特に限定されず、一般的なゴム組成物の調製方法に従って、例えば、各成分をロールや、バンバリー、ニーダなどの密閉式混練機などを用いて混練すればよい。有機過酸化物、加硫助剤などの加硫系の配合以降は、混練中に加硫しないように加硫開始温度以下に維持して混練する必要がある。

#### 【0038】

このようにして得られる本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物は、液化ガスと接触するシール材の成形材料として使用される。液化ガスとしては、35℃における圧力が0.2MPa以上で、沸点が0℃以下のものが好ましい。特に冷凍機や空調機などのコンプレッサなどに用いられる、フルオロ炭化水素に代表される液化ガスと接触するシール材の成形材料として好適である。

#### 【0039】

フルオロ炭化水素としては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、ジフルオロメタン

10

20

30

40

50

(HFC-32)、トリフルオロメタン(HFC-23)やこれらの混合物などが挙げられる。コンプレッサなどに用いられる液化ガスとしては、フルオロ炭化水素以外にも、イソブタンやプロパン、ジメチルエーテルなどの炭化水素やアンモニアなどが挙げられる。

#### 【0040】

##### 液化ガスシール材

本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物によって製造されるシール材は、耐フルオロ炭化水素性に優れることに加えて、圧縮永久ひずみが小さい、引張強さや伸びなどの機械的強度に優れる、などの特徴を有する。

#### 【0041】

本発明の液化ガスシール材は、本発明の液化ガスシール材用加硫性ゴム組成物を加熱により加硫して製造され、一般的には、成形した後に加熱するか、あるいは成形と同時に加熱して得られる。

#### 【0042】

加硫するための加熱温度は、好ましくは100～200℃、より好ましくは130～195℃、特に好ましくは140～190℃である。温度が低すぎると加硫時間が長時間必要となったり、得られる加硫物の加硫密度が低くなったりするおそれがある。温度が高すぎると、成形不良を起こす可能性がある。

#### 【0043】

また、加硫時間は、加硫方法、加硫温度、成形物形状などにより異なるが、1分間～24時間が加硫密度と生産効率の面から好ましい。

#### 【0044】

加硫するための加熱方法としては、ゴムの加硫に通常用いられるプレス、水蒸気、オーブン、熱風などの方法から適宜選択すればよい。また、加硫物の機械的強度を向上させるために、上記と同様の温度および時間の加熱工程(二次加硫)をさらに加えてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、部または配合に関わる%は、特に記載しない限り重量基準である。また、試験、評価は、下記によった。

#### 【0046】

##### (1) 加硫物の常態物性試験

調製したゴム組成物を170℃、20分間、10MPaの条件でプレスして加硫したシート状の成形物を得て、さらに、このシート状の成形物を、オーブンに入れて150℃、4時間の条件で2次加硫することにより、厚さ2mmの加硫物のシートを得た。得られた厚さ2mmのシートより、JIS K6251に従いJIS 3号ダンベル形状の試験片を作製した。この試験片3枚を用いて引張強さ及び破断伸び(伸び)をJIS K6251に従い、また、タイプAデュロメータ硬さをJIS K6253に従い、それぞれ測定することにより常態物性を評価した。

#### 【0047】

##### (2) 加硫物の圧縮永久ひずみ試験

調製したゴム組成物をJIS K6262に従い大形試験片の金型に入れ、170℃、20分間、10MPaの条件にてプレスして加硫した成形物を得て、さらに、この成形物を、オーブンに入れて150℃、4時間の条件で2次加硫することにより試験片を得た。そして、JIS K6262に従い、得られた試験片を25%圧縮させ、圧縮した状態で150℃の環境で72時間放置した後、圧縮を解放して圧縮永久ひずみ率を測定した。

#### 【0048】

##### (3) 耐フルオロ炭化水素試験

上記(1)と同様にして得たシートから縦2cm、横3cm、厚さ2mmの試験片を作製した。耐圧容器中にこの試験片と1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(スーヴァ134a、三井・デュポンフロロケミカル社製)を入れ、この状態(試験片が1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの液に浸漬した状態)で40℃恒温水槽に24時間放置した。

24時間放置した後、耐圧容器から1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを大気中に放出し、すばやく試験片を取出し、予め150℃に調整しておいた加温装置に入れ、1時間加熱した。その間、試験片を膨潤させていた1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンが急速に気化することにより加硫ゴム表面に発泡が生ずるか否かを観察し、耐フルオロ炭化水素性を評価した。

#### 【0049】

##### 実施例1

ニトリル基含有共重合ゴム1〔製品名：Zetpol 2010H、日本ゼオン社製、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物、アクリロニトリル単量体単位含有量36重量%、ヨウ素価11、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃) 130〕：100部に、FEFカーボンブラック（ファーネスブラック、製品名：シーストSO、東海カーボン社製、基本粒子径43nm）：35部、重質炭酸カルシウム（製品名：ホワイトンSB、白石カルシウム社製、平均粒径1.5μm）：15部、4, 4'-ビス（α, α-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（表1中、「老化防止剤1」とした。）：1部、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩（表1中、「老化防止剤2」とした。）：1部、及び1, 3-ビス（t-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（製品名：パーブチルP、日本油脂社製、有機過酸化物）：3部を配合し、50℃でロール混練して加硫性ゴム組成物を調製した。補強剤であるカーボンブラックの、炭酸カルシウムに対する含有量は、重量比で2.3であった。

得られた加硫性ゴム組成物を用いて加硫物の常態物性、圧縮永久ひずみ及び耐フルオロ炭化水素試験を試験、評価した。結果を表1に示す。

#### 【0050】

##### 実施例2～5、比較例1～5

表1に示す各成分を用い、その配合量を表1に示す量とした以外は、実施例1と同様に行い、加硫性ゴム組成物を得た。得られた加硫性ゴム組成物を用いて実施例1と同様の試験、評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0051】

【表 1】

|                     | 実 施 例                        |      |      |      |      | 比 較 例 |      |      |      |      |
|---------------------|------------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
|                     | 1                            | 2    | 3    | 4    | 5    | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 配 合 (部)             | ニトリル基含有共重合ゴム 1               | 100  | 100  | -    | -    | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  |
|                     | ニトリル基含有共重合ゴム 2 * 1           | -    | -    | 100  | 100  | -     | -    | -    | -    | -    |
|                     | MT カーボンブラック * 2              | -    | -    | -    | -    | 90    | -    | -    | -    | -    |
|                     | FEF カーボンブラック                 | 35   | -    | -    | 40   | 20    | 50   | 20   | -    | -    |
|                     | ISAF カーボンブラック * 3            | -    | -    | 40   | -    | -     | -    | -    | -    | -    |
|                     | シリカ 1 * 4                    | -    | 30   | -    | -    | 15    | -    | -    | -    | -    |
|                     | シリカ 2 * 5                    | -    | -    | -    | -    | -     | -    | -    | 45   | -    |
|                     | 重質炭酸カルシウム                    | 15   | 30   | 30   | -    | 25    | 8    | 45   | -    | -    |
|                     | 活性化炭酸カルシウム * 6               | -    | -    | -    | 30   | -     | -    | -    | -    | -    |
|                     | メタクリル酸亜鉛                     | -    | -    | -    | -    | -     | -    | -    | -    | 25   |
| 補強剤/炭酸カルシウム 含有量の重量比 | 老化防止剤 1                      | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    |
|                     | 老化防止剤 2                      | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    |
|                     | ジエチレングリコール                   | -    | 1    | -    | -    | 1     | -    | -    | 1    | -    |
|                     | ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン        | -    | 1    | -    | -    | 1     | -    | -    | 1    | -    |
|                     | 1,3-ビス(4-ブチルパ-オキシイソプロピル)ベンゼン | 3    | 3    | 3    | 3    | 3     | 3    | 3    | 3    | 3    |
|                     | トリアリルイソシアレート                 | -    | -    | 2    | -    | -     | -    | -    | -    | -    |
|                     | 引張強さ (MPa)                   | 2.3  | 1    | 1.3  | 1.3  | 1.4   | 6.3  | 0.4  | -    | -    |
|                     | 伸び (%)                       | 30.9 | 28.4 | 29.8 | 28.1 | 28.5  | 29.8 | 19.5 | 25.6 | 56.2 |
|                     | 硬さ (Duro A)                  | 340  | 350  | 300  | 370  | 350   | 250  | 400  | 490  | 470  |
|                     | 圧縮永久ひずみ (%)                  | 74   | 78   | 80   | 77   | 77    | 80   | 72   | 81   | 73   |
| 試験 評価               | 耐フルオロ炭化水素性 (発泡の有無)           | 20   | 25   | 26   | 27   | 23    | 15   | 25   | 40   | 61   |
|                     |                              | 無    | 無    | 無    | 無    | 無     | 有    | 有    | 有    | 無    |

＊１：ニトリル基含有共重合ゴム２は、製品名Ｚｅｔｐｏｌ ２０１０、日本ゼオン社製、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル単量体単位含有量３６重量％、ヨウ素価１１、 $ML_{1+4}$ （１００℃）８５。

＊２：ＭＴカーボンブラックは、サーマルブラック、製品名Ｔｈｅｒｍａｘ Ｆｌｏｆｏｒｍ Ｎ－９９０、Ｃａｎｃａｒｂ社製、基本粒子径２５０ｎｍ。

＊３：ＩＳＡＦカーボンブラックは、ファーネスブラック、製品名シースト６、東海カーボン社製、基本粒子径２２ｎｍ。

＊４：シリカ１は、製品名ニプシルＶＮ３、日本シリカ工業社製、沈降法シリカ、ＢＥＴ比表面積２１０ $m^2/g$ 。

＊５：シリカ２は、製品名カープレックス＃１１２０、シオノギ製薬社製、沈降法シリカ、ＢＥＴ比表面積１０９ $m^2/g$ 。

＊６：活性炭炭酸カルシウムは、製品名白艶華ＣＣ、白石工業社製、脂肪酸表面処理品、平均粒径９０ｎｍ。

#### 【００５２】

表１に示すように、補強剤として各種のカーボンブラック及び／又はシリカを、充填剤として各種の炭酸カルシウムをそれぞれ用い、補強剤及び炭酸カルシウムの重量比を規定の範囲で調製した本発明の加硫性ゴム組成物は、耐フルオロ炭化水素性に優れ、圧縮永久ひずみが小さく、かつ、機械的強度に優れた加硫物を実現している（実施例１～５）。

#### 【００５３】

一方、炭酸カルシウムを使用しないと、得られた加硫物の耐フルオロ炭化水素性が低くなった（比較例１、４）。炭酸カルシウムに対する、補強剤の含有量の重量比が、大きすぎると得られた加硫物の伸びが劣り、一方、小さすぎると引張強さが劣るものとなり、さらには、大きすぎる場合、小さすぎる場合のいずれにおいても、耐フルオロ炭化水素性が低くなった（比較例２、３）。

炭酸カルシウムを用いず、 $\alpha$ ， $\beta$ －エチレン性不飽和カルボン酸金属塩（メタクリル酸亜鉛）を配合したゴム組成物は、常態物性及び耐フルオロ炭化水素性は優れていても、圧縮永久歪みが大きくなる結果となった（比較例５）。

10

20

---

フロントページの続き

|                |              |                  |         |       |   |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|---|
| (51)Int.Cl.    |              |                  | F I     |       |   |
| <b>C 0 9 K</b> | <b>3/10</b>  | <b>(2006.01)</b> | C 0 9 K | 3/10  | Z |
| <b>F 1 6 J</b> | <b>15/10</b> | <b>(2006.01)</b> | F 1 6 J | 15/10 | Y |

(56)参考文献 特開平03-000749 (JP, A)  
特開平06-271705 (JP, A)  
特開平09-208743 (JP, A)  
特開平07-118447 (JP, A)  
特開昭60-223838 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00-101/14