

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5651919号
(P5651919)

(45) 発行日 平成27年1月14日(2015. 1. 14)

(24) 登録日 平成26年11月28日(2014. 11. 28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	9/02	(2006.01)	CO8L 9/02
CO8K	5/09	(2006.01)	CO8K 5/09
CO8K	9/00	(2006.01)	CO8K 9/00

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-522542 (P2008-522542)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成19年6月22日 (2007. 6. 22)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/062604		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02008/001692	(74) 代理人	110001494
(87) 国際公開日	平成20年1月3日 (2008. 1. 3)		前田・鈴木国際特許業務法人
審査請求日	平成22年3月12日 (2010. 3. 12)	(74) 代理人	100097180
(31) 優先権主張番号	特願2006-176134 (P2006-176134)		弁理士 前田 均
(32) 優先日	平成18年6月27日 (2006. 6. 27)	(74) 代理人	100110917
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	永森 弘康
			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
		(72) 発明者	梅津 清徳
			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

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及びゴム架橋物

(57) 【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を有する、ヨウ素価が100以下であるニトリルゴム(a)、 、 - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)、並びに、シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ(c)を含有してなるニトリルゴム組成物。

【請求項 2】

前記ニトリルゴム(a)が、 、 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、並びに、ジエン単量体単位及び/又は - オレフィン単量体単位のみを含有してなる請求項1に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 3】

前記 、 - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)の含有量が、前記ニトリルゴム(a)100重量部に対して、3~120重量部である請求項1又は2に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 4】

前記シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ(c)の含有量が、前記ニトリルゴム(a)100重量部に対して、5~300重量部である請求項1~3のいずれか1項に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 5】

前記 、 - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)が、不飽和モノカルボン酸と、

亜鉛及び／又はマグネシウムとの塩である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 6】

前記 , - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩 (b) が、ジメタクリル酸亜鉛である請求項 5 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 7】

前記シラン処理フェームドシリカが、フェームドシリカに、(メタ)アクリロキシ基含有シラン及び／またはアルキル基含有ハロゲン化シランにより、表面処理を施すことにより得られるものである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 8】

前記焼成処理湿式シリカが、湿式シリカに焼成処理を施すことにより、表面シラノール基濃度が 3 個 / nm² 以下に調整されたものである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物に架橋剤 (d) を加えてなる架橋性ニトリルゴム組成物。

【請求項 10】

前記架橋剤 (d) の含有量が、ニトリルゴム (a) 100 重量部に対して、0.2 ~ 20 重量部である請求項 9 に記載の架橋性ニトリルゴム組成物。

【請求項 11】

前記架橋剤 (d) が有機過酸化物である請求項 9 又は 10 に記載の架橋性ニトリルゴム組成物。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の架橋性ニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

【請求項 13】

ベルト又はシール材である請求項 12 に記載のゴム架橋物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高応力で耐熱性に優れた高飽和ニトリルゴム架橋物を与えるニトリルゴム組成物、架橋性ニトリルゴム組成物及びそのゴム架橋物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、耐油性、耐熱性及び耐オゾン性に優れるゴムとして、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(「高飽和ニトリルゴム」とも言う。水素化ニトリルゴムはこれに含まれる。)が知られており、そのゴム架橋物はベルト、ホース、ガスケット、パッキン、オイルシールなど種々の自動車用ゴム製品の材料等に用いられている。最近では自動車用ゴム製品に用いられる材料ゴムへの要求品質が厳しくなり、特に繊維含浸体や金属複合体以外のゴム製品であるバルクのゴム製品においては、自動車エンジンの小型化、高出力化などにより、従来と比較してエンジンルーム内の温度が上昇し易くなってきていることから、さらに一段と耐熱性に優れることが求められるようになった。

【0003】

かかる状況に対して、特許文献 1 は、高飽和ニトリルゴムに、シリカおよびメタクリル酸亜鉛を配合し、これを架橋剤で架橋させたゴム架橋物を提案している。しかしながら、該ゴム架橋物は耐熱性の改善が十分でなかったり、応力が低下するという欠点を有していた。

【特許文献 1】特開 2006 - 84010 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、高応力で耐熱性に優れた高飽和ニトリルゴム架橋物を与えるニトリルゴム組成物、架橋性ニトリルゴム組成物及びそのゴム架橋物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、

(i) 上記特許文献1(特開2006-84010号公報)のゴム架橋物の耐熱性の改善が十分でなかったり、応力が低下する原因が、湿式シリカを特段の処理を施すことなく、そのまま用いたり(具体的には、特許文献1では「ニップシールVN3、日本シリカ工業社製」を使用している。)、湿式シリカを有機シランを用いて疎水化したシリカ(具体的には、特許文献1では「ニップシールSS-10、日本シリカ工業社製」を使用している。)を使用していたためであること、及び、

10

(ii) これに対して、特定の処理を施したシリカを、高飽和ニトリルゴム及び、
- エチレン性不飽和カルボン酸金属塩と併用することにより上記目的が達成されること、

を見出し、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明によれば、
- エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を有する、
ヨウ素価が100以下であるニトリルゴム(a)、
- エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)、並びに、シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ(c)を含有してなるニトリルゴム組成物が提供される。

20

【 0 0 0 7 】

好ましくは、前記
- エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)の含有量が、前記ニトリルゴム(a)100重量部に対して、3~120重量部である。好ましくは、前記シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ(c)の含有量が、前記ニトリルゴム(a)100重量部に対して、5~300重量部である。

好ましくは、前記
- エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)が、不飽和モノカルボン酸と、亜鉛及び/又はマグネシウムとの塩であり、より好ましくはジメタクリル酸亜鉛である。好ましくは、前記シラン処理フュームドシリカが、フュームドシリカに、(メタ)アクリロキシ基含有シラン及び/またはアルキル基含有ハロゲン化シランにより、表面処理を施すことにより得られるものである。好ましくは、前記焼成処理湿式シリカが、湿式シリカに焼成処理を施すことにより、表面シラノール基濃度が3個/nm²以下に調整されたものである。

30

【 0 0 0 8 】

また、本発明によれば、上記いずれかのニトリルゴム組成物に架橋剤(d)を加え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、好ましくは、前記架橋剤(d)の含有量が、ニトリルゴム(a)100重量部に対して、0.2~20重量部である。また、前記架橋剤(d)は有機過酸化物であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

さらに、本発明によれば、上記のいずれかの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。本発明のゴム架橋物は、好ましくは、ベルト又はシール材である。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、高応力で耐熱性に優れた高飽和ニトリルゴム架橋物を与えるニトリルゴム組成物、架橋性ニトリルゴム組成物及びそのゴム架橋物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

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を有する、
ヨウ素価が100以下であるニトリルゴム(a)、
- エチレン性不飽和カルボ

50

ン酸金属塩 (b)、並びに、シラン処理フュームドシリカ及び / 又は焼成処理湿式シリカ (c) を含有してなるものである。

また、本発明の架橋性ニトリルゴム組成物は、上記ニトリルゴム組成物に架橋剤 (d) を加えてなるものである。

なお、上記のように、本発明において、 C_4 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を有するゴムを「ニトリルゴム」と称することがある。

【 0 0 1 2 】

ニトリルゴム組成物

ニトリルゴム (a)

本発明で用いるニトリルゴム (a) は、 C_4 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を有し、ヨウ素価が 1 0 0 以下であるニトリルゴムである。ニトリルゴム (a) の C_4 - 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は、ニトリル基を有する C_4 - エチレン性不飽和化合物であれば限定されず、アクリロニトリル； C_6 - クロロアクリロニトリル、 C_6 - ブロモアクリロニトリルなどの C_6 - ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリルなどの C_5 - 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い。 C_4 - エチレン性不飽和ニトリル単量体として、これらの複数種を併用してもよい。

10

【 0 0 1 3 】

ニトリルゴム (a) における C_4 - 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 1 0 0 重量% に対して、好ましくは 1 0 ~ 6 0 重量%、より好ましくは 1 5 ~ 5 5 重量%、特に好ましくは 2 0 ~ 5 0 重量% である。 C_4 - 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。

20

【 0 0 1 4 】

ニトリルゴム (a) は、 C_4 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の他に、得られるゴム架橋物がゴム弾性を保有するために、通常、ジエン単量体単位及び / 又は C_1 - オレフィン単量体単位をも有する。

【 0 0 1 5 】

ジエン単量体単位を形成する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 - ペンタジエンなどの炭素数が 4 以上の共役ジエン；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の好ましくは炭素数が 5 ~ 1 2 である非共役ジエン；が挙げられる。これらの中では共役ジエンが好ましく、1, 3 - ブタジエンがより好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

C_1 - オレフィン単量体単位を形成する C_1 - オレフィン単量体としては、好ましくは炭素数が 2 ~ 1 2 のものであり、たとえば、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 - オクテンなどが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

ニトリルゴム (a) におけるジエン単量体単位及び / 又は C_1 - オレフィン単量体単位の含有量は、全単量体単位 1 0 0 重量% に対して、好ましくは 2 0 ~ 9 0 重量%、より好ましくは 3 0 ~ 8 5 重量%、さらに好ましくは 4 0 ~ 8 0 重量%、特に好ましくは 5 0 ~ 8 0 重量% である。これらの単量体単位が少なすぎると、得られるゴム架橋物の弾性が低下するおそれがあり、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。

40

【 0 0 1 8 】

ニトリルゴム (a) は、また、 C_4 - エチレン性不飽和ニトリル単量体、並びに、ジエン単量体及び / 又は C_1 - オレフィン単量体、と共重合可能なその他の単量体の単位を含有することができる。その他の単量体の単位を形成する単量体としては、芳香族ビニル単量体、フッ素含有ビニル単量体、 C_4 - エチレン性不飽和モノカルボン酸及びそのエステル、 C_4 - エチレン性不飽和多価カルボン酸、 C_4 - エチレン性不飽和多価カルボン酸モノエステル及び多価エステル、 C_4 - エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、

50

架橋性単量体、共重合性老化防止剤などが挙げられる。

【0019】

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -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、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。

【0020】

α -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。

α -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(アクリル酸エチル又は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。

α -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。

α -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、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノシクロペンチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルシクロペンチルなどが挙げられる。

【0021】

α -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。

α -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。

【0022】

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；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステルなどのジ(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)アクリル酸エステルなどのトリ(メタ)ア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。

【0023】

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

【0024】

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。ニトリルゴム(a)が有するこれらの他の単量体単位の含有量は、全単量体単位100重量%に対して、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。

【0025】

本発明で用いるニトリルゴム(a)は、そのヨウ素価が100以下、好ましくは80以下、より好ましくは60以下、特に好ましくは30以下のものである。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オゾン性が低下するおそれがある。

【0026】

また、本発明で用いるニトリルゴム(a)のムーニー粘度〔ML₁₊₄(100)〕は、好ましくは15~200、より好ましくは30~150、特に好ましくは45~120である。ニトリルゴム(a)のムーニー粘度が低すぎると、得られるゴム架橋物の機械

10

20

30

40

50

ルゴム組成物を調製する際に、上記金属塩の形態でゴムに配合してもよいし、あるいは、ニトリルゴム組成物を構成する他の成分と混練する際に、前記の、 - エチレン性不飽和カルボン酸及び前記金属の化合物を予め反応させることなく、配合して、混練操作の過程でこれらを反応させることにより生成させてもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明のニトリルゴム組成物における、 - エチレン性不飽和カルボン酸金属塩 (b) の含有量は特に制限されないが、ニトリルゴム (a) 1 0 0 重量部に対し、好ましくは 3 ~ 1 2 0 重量部、より好ましくは 5 ~ 1 0 0 重量部、特に好ましくは 1 0 ~ 6 0 重量部である。本発明のニトリルゴム組成物の (b) 成分含有量が少なすぎると得られるゴム架橋物が強度特性に劣るものとなるおそれがあり、逆に、多すぎると伸びが小さくなる可能性がある。

10

【 0 0 3 5 】

シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ (c)

本発明のニトリルゴム組成物は、上記 (a) 成分、 (b) 成分に加えて、シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ (c) を含有する。すなわち、本発明のニトリルゴム組成物は、 (c) 成分として、シラン処理フュームドシリカ及び焼成処理湿式シリカのいずれか一方、あるいは両方を含有する。本発明のニトリルゴム組成物においては、シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ (c) は、それぞれの形態に予め調製されたものを、該組成物調製時に添加する必要がある。

例えば、本発明のニトリルゴム組成物を調製する過程で、ニトリルゴム (a) に、シラン処理フュームドシリカの原料となるシランカップリング剤とフュームドシリカとを、ニトリルゴム組成物を構成する他の成分とともに配合して混合した場合には、得られるゴム架橋物の耐熱性改良効果が不十分となる。

20

【 0 0 3 6 】

シラン処理フュームドシリカは、四塩化珪素を酸水素炎 (吹管を用いて水素と酸素とを同時に噴出させ、これに点火して得られる高温の炎) 中で高温加水分解する方法などにより得られる乾式シリカ (フュームドシリカ) を、所定のシラン化合物で表面処理することにより得られるものである。なお、フュームドシリカとしては、B E T 比表面積が好ましくは $1 0 \sim 5 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $3 0 \sim 3 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $5 0 \sim 2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるものが好ましく、このような範囲にある B E T 比表面積を有するフュームドシリカを用いることにより、得られるゴム架橋物における応力や耐熱性の改善効果がより一層顕著になる。

30

【 0 0 3 7 】

シラン処理フュームドシリカは、フュームドシリカをシラン化合物で表面処理することにより得られるものであり、シラン化合物で表面処理することにより、フュームドシリカの表面にある親水性のシラノール基を疎水化して、フュームドシリカとニトリルゴム (a) との親和性を向上させることができる。表面処理に用いるシラン化合物の種類は特に限定されないが、(メタ)アクリロキシ基含有シランおよびアルキル基含有ハロゲン化シランが好ましい。

【 0 0 3 8 】

(メタ)アクリロキシ基含有シランとしては、アクリロキシシラン、ジアクリロキシシラン、メタクリロキシシラン、ジメタクリロキシシラン等が挙げられる。アルキル基含有ハロゲン化シランとしては、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、トリエチルクロロシラン等が挙げられる。中でもメタクリロキシシラン及びジメチルジクロロシランが好ましい。

40

【 0 0 3 9 】

焼成処理湿式シリカは、湿式シリカを焼成することにより調製されるものである。焼成処理湿式シリカにおいて用いられる湿式シリカとしては、ケイ酸ナトリウムと鉱酸 (通常は硫酸) の中和反応により合成されるものなどが挙げられ、たとえば、中和反応をアルカ

50

り性側で進めて得られる沈降法シリカ、中和反応を酸性側で進めて得られるゲル法シリカのいずれも使用できる。

【 0 0 4 0 】

焼成処理湿式シリカを得るための湿式シリカの焼成条件は、好ましくは500～1,000で30～120分間、より好ましくは600～950で30～90分間、特に好ましくは700～900で30～60分間の加熱である。加熱温度が低すぎたり加熱時間が短かすぎると、得られるゴム架橋物の耐熱性や応力の向上効果が十分でない焼成処理湿式シリカしか得られない場合があり、加熱温度が高すぎたり加熱時間が長すぎると焼結して粗大化するおそれがある。焼成処理湿式シリカの加熱減量は2重量%以下が好ましい。加熱減量が大きすぎると得られるゴム架橋物の圧縮永久ひずみが大きくなったり、耐熱性が低下したりするおそれがある。

10

【 0 0 4 1 】

焼成処理湿式シリカは、表面シラノール基濃度が3個/nm²以下のものが好ましく、2.5個/nm²以下のものがより好ましい。表面シラノール基濃度が大きすぎると、得られるゴム架橋物の応力や耐熱性が低下するおそれがある。焼成処理湿式シリカは、表面シラノール基濃度が低減されているため、これにより、ニトリルゴム(a)との親和性が向上している。なお、表面シラノール基濃度は、シリカを乾燥させた後、重水に浸し、重水中に遊離したプロント量をNMRで定量することにより求めることができる。

【 0 0 4 2 】

焼成処理湿式シリカのBET比表面積は、好ましくは10～500m²/g、より好ましくは30～300m²/g、特に好ましくは50～200m²/gである。焼成処理湿式シリカのBET比表面積が大きすぎると架橋性ニトリルゴム組成物の粘度が高くなって成形性が低下するおそれがあり、BET比表面積が小さすぎると得られるゴム架橋物の応力や耐熱性が低下する可能性がある。

20

【 0 0 4 3 】

焼成処理湿式シリカのpHは3.5～8が好ましい。pHが低すぎると架橋速度が遅くなり、得られるゴム架橋物の架橋密度が不十分になって、圧縮永久ひずみが大きくなったり耐熱性が低下したりするおそれがある。逆に、pHが高すぎると成形加工時にスコーチが起こる可能性がある。

【 0 0 4 4 】

本発明のニトリルゴム組成物におけるシラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ(c)の含有量は、ニトリルゴム(a)100重量部に対し、好ましくは5～300重量部、より好ましくは10～200重量部、特に好ましくは20～100重量部である。ニトリルゴム組成物中における(c)成分含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の応力や耐熱性の改善効果が不十分となり、圧縮永久ひずみが大きくなるおそれがある。逆に、ニトリルゴム組成物の(c)成分含有量が多すぎると、ニトリルゴム組成物の加工性が低下する可能性がある。

30

【 0 0 4 5 】

なお、本発明のニトリルゴム組成物における、-エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)とシリカ(c)の重量比は、(b)/(c)の値が、好ましくは1/100～200/100、より好ましくは10/100～100/100である。

40

【 0 0 4 6 】

任意成分

本発明のニトリルゴム組成物は、必要に応じて、上記(a)成分、(b)成分、(c)成分に加えて、その他の成分が含有されていてもよい。このような成分としては、特に限定されないが、たとえば、ポリエーテルや、フルオロ基及び/又はスルホニル基を有する有機金属塩などが挙げられる。特に、これらポリエーテルと、フルオロ基及び/又はスルホニル基を有する有機金属塩とを組み合わせることで、得られるゴム架橋物の帯電防止性を向上させることができる。

【 0 0 4 7 】

50

本発明で用いることができるポリエーテルとしては、主鎖に複数のエーテル構造を有する重合体であれば良く、特に限定されないが、エチレンオキサイド及びノ又はプロピレンオキサイドの単量体単位を、好ましくは合計10モル%以上、より好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、特に好ましくは80モル%以上含有する(共)重合体である。エチレンオキサイド及びノ又はプロピレンオキサイドの単量体単位の合計量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の帯電防止効果が小さくなる傾向にある。

【0048】

なお、ポリエーテルを含有させる場合には、その添加効果がより一層顕著になることから、エチレンオキサイド単量体単位とプロピレンオキサイド単量体単位との双方を有するものを用いることが好ましい。

エチレンオキサイド単量体単位を含有するポリエーテルは、エチレンオキサイド単量体単位にイオン化した金属が配位するので金属イオンを安定化する作用を有する。そして、そのエチレンオキサイド単量体単位がセグメント運動を起こして該イオンを運搬する効果がある。しかしながら、エチレンオキサイド単量体単位が多すぎると結晶化して分子鎖のセグメント運動を抑制する。そのためポリエーテルを、プロピレンオキサイド単量体単位も含有するものとするにより、上記結晶化を防止することができ、帯電防止効果の向上を図ることができるものである。

【0049】

また、ポリエーテルとしては、炭素-炭素不飽和結合を含有するものであると、ニトリルゴム(a)との架橋が可能となり、これにより得られるゴム架橋物を強靱化することができるため好ましい。ポリエーテルを、炭素-炭素不飽和結合を含有するものとするためには、炭素-炭素不飽和結合を含有する単量体(以下、「不飽和結合含有単量体」と略す。)を共重合させることが好ましく、共重合性が高いことからアリルグリシジルエーテルを共重合させることが特に好ましい。

【0050】

ポリエーテルとしては、帯電防止効果がより一層顕著になることから、エチレンオキサイド単量体単位、プロピレンオキサイド単量体単位及び不飽和結合含有単量体単位の割合が、「エチレンオキサイド単量体単位/プロピレンオキサイド単量体単位/不飽和結合含有単量体単位」=50~99モル%/0.5~49.5モル%/0.5~20モル%であると好ましく、より好ましくは、60~96モル%/2~38モル%/2~10モル%である。なお、ポリエーテルは、例えばオキシラン化合物の開環重合触媒として従来公知の重合触媒を用いて、溶液重合等の従来公知の重合方法で得ることができる。

【0051】

ポリエーテルの重量平均分子量は10,000以上であることが好ましく、10,000~1000,000,000がより好ましく、50,000~800,000が特に好ましい。重量平均分子量が小さすぎると、得られるゴム架橋物にブリードが発生するおそれがあり、重量平均分子量が大きすぎるとニトリルゴム組成物の加工性が低下するおそれがある。

【0052】

ポリエーテルを用いる場合における、本発明のニトリルゴム組成物中の含有量は、ニトリルゴム(a)100重量部に対し、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部、特に好ましくは1~10重量部である。ポリエーテルの含有量が少ないと得られるゴム架橋物の帯電防止効果が小さくなる傾向にあり、逆に、多すぎるとブリードする可能性がある。

【0053】

フルオロ基及びノ又はスルホニル基を有する有機金属塩としては、フルオロ基及びノ又はスルホニル基を有する有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩が好ましく、有機アルカリ金属塩がより好ましく、有機リチウム塩が特に好ましい。

【0054】

上記有機リチウム塩の例としては、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 〔化合物名：リチウム-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド〕、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}$

10

20

30

40

50

$F_3)_2$ 、 $LiCH(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiSF_5CF_2SO_3$ 、 $Li[\{OCH(CF_3)_2\}Nb]$ などが挙げられる。

【0055】

前述のように、ポリエーテルがエチレンオキサイド単量体単位を有する場合、該エチレンオキサイド単量体単位で金属イオンを安定化し、しかもセグメント運動を起こして該イオンを運搬する作用を有するものとなる。そのため、ポリエーテルと、フルオロ基及び/又はスルホニル基を有する有機金属塩とを用いる場合には、これらを予め十分に混合した後、ニトリルゴム組成物を構成する他の成分と混合する手順を採ることが好ましい。なお、三光化学工業社の製品名「サンコノール TBX-8310」は、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル共重合体とフルオロ基及び/又はスルホニル基を有する有機リチウム塩との混合物として市販されているので上記手順を採る際に好適に使用することができる。

10

【0056】

フルオロ基及び/又はスルホニル基を有する有機金属塩を用いる場合における、本発明のニトリルゴム組成物中の含有量は、ニトリルゴム(a)100重量部に対し、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.2~8重量部、特に好ましくは0.5~6重量部である。本発明のニトリルゴム組成物の含有量が少なすぎると得られるゴム架橋物の帯電防止効果が小さくなる傾向にあり、逆に、多すぎるとニトリルゴム組成物の加工性が低下するおそれがある。

【0057】

20

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、上記ニトリルゴム組成物に架橋剤(d)を加えてなるものである。

架橋剤(d)としては、有機過酸化物、ポリアミン化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、アジリジン化合物、硫黄化合物、塩基性金属酸化物および有機金属ハロゲン化物などのゴムの架橋に通常用いられる従来公知の架橋剤を用いることができる。なかでも有機過酸化物およびポリアミン化合物が好ましく、伸びが大きいゴム架橋物が得られ易いことから、有機過酸化物がより好ましい。

【0058】

有機過酸化物としては、通常、ゴム加工で加硫剤として使われるものを限定なく使用することができる。有機過酸化物の例としては、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類などが挙げられる。

30

【0059】

ジアルキルパーオキサイド類としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、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。

ジアシルパーオキサイド類としては、ジベンゾイルパーオキサイド、ジイソブチリルパーオキサイドなどが挙げられる。

パーオキシエステル類としては、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルパーカーボネートなどが挙げられる。

40

【0060】

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物における架橋剤(d)の含有量は、ニトリルゴム(a)100重量部に対し、好ましくは0.2~20重量部、より好ましくは1~15重量部、特に好ましくは1.5~10重量部である。架橋剤(d)の含有量が少なすぎると、機械的特性に優れた圧縮永久ひずみの小さいゴム架橋物が得られなくなるおそれがあり、逆に、多すぎるとゴム架橋物の耐疲労性が低下する可能性がある。

【0061】

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物には、上記ニトリルゴム(a)、 \quad 、 \quad -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩(b)、シラン処理フュームドシリカ及び/又は焼成処理湿式シリカ(c)、架橋剤(d)、さらには必要に応じて添加される、ポリエーテル、フルオ

50

ロ基及び/又はスルホニル基を有する有機金属塩以外に、ゴム加工分野において通常使用される配合剤を配合することができる。このような配合剤としては、例えば、カーボンブラックなどの補強性充填剤、炭酸カルシウムやクレーなどの非補強性充填材、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、一級アミンなどのスコーチ防止剤、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、着色剤、架橋促進剤、架橋助剤、架橋遅延剤などを配合することができる。これらの配合剤の配合量は、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、配合目的に応じた量を適宜配合することができる。

【0062】

また、本発明の架橋性ニトリルゴム組成物には、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であればニトリルゴム(a)以外の他のゴムを配合してもよい。他のゴムの配合量は、ニトリルゴム(a)100重量部に対して、好ましくは50重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。

【0063】

ニトリルゴム組成物及び架橋性ニトリルゴム組成物の製造方法

本発明のニトリルゴム組成物及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。混合方法に限定はないが、架橋性ニトリルゴム組成物の場合は、熱に不安定な架橋剤等を除いた成分を、バンバリーミキサ、インターミキサ、ニーダー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等を加えて二次混練することが好ましい。

【0064】

本発明のニトリルゴム組成物のムーニー粘度〔ML₁₊₄(100)〕(コンパウンドムーニー)は、好ましくは15~200、より好ましくは20~150である。また、本発明の架橋性ニトリルゴム組成物のムーニー粘度〔ML₁₊₄(100)〕(コンパウンドムーニー)は、好ましくは15~150、より好ましくは30~120である。本発明の架橋性ニトリルゴム組成物は、上記コンパウンドムーニーを有するので、成形加工性に優れる。なお、上記ムーニー粘度はJIS K6300に従って測定した値である。

【0065】

ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、上記架橋性ニトリルゴム組成物を架橋してなるものである。架橋性ニトリルゴム組成物を架橋してゴム架橋物を得るには、所望の成形品形状に対応した成形機、例えば押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、架橋反応によりゴム架橋物としての形状を固定化する。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、好ましくは10~200、より好ましくは25~120である。架橋温度は、好ましくは100~200、より好ましくは130~190であり、架橋時間は、好ましくは1分~24時間、より好ましくは2分~1時間である。

【0066】

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。

【0067】

本発明のゴム架橋物は、引張応力などの機械的特性に優れ、圧縮永久ひずみが小さく、特に熱老化試験での伸び変化率が小さいことから耐熱性が一段と向上している。

本発明のゴム架橋物は上記特徴を有するので、動力伝動用平ベルト、コンベヤベルト、Vベルト、タイミングベルト、歯付ベルトなどの各種ベルト；バルブおよびバブルシート、BOP(Blow Out Preventar)、プラター、O-リング、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、オイルシールなどの各種シール材；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；燃料ホース、オイルホース、マリンホース、ライザ、フローラインなどの各種ホース；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；CV

10

20

30

40

50

Jブーツ、プロペラシャフトブーツなどの各種ブーツ；などの激しい剪断応力を繰り返し受ける用途をはじめ、ダストカバー、自動車内装部材、ケーブル被覆、靴底など幅広い用途に使用することができるが、ベルトやシール材として特に有用である。

【実施例】

【0068】

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が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の記述において「部」は、特に断わりのない限り重量基準である。

試験、評価は下記によった。

【0069】

(1) ヨウ素価

ヨウ素価はJIS K6235に従って測定した。

【0070】

(2) ムーニー粘度〔ML₁₊₄(100)〕

ニトリルゴムのムーニー粘度(ポリマームーニー)をJIS K6300に従って測定した。

【0071】

(3) 常態物性(引張強さ、伸び)

架橋性ニトリルゴム組成物を縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、170、20分間、プレス圧10MPaで架橋して試験片を作製した。得られた試験片を用い、JIS K6251に従い、ゴム架橋物の引張強さおよび伸びを測定した。

【0072】

(4) 耐熱老化試験

上記(3)と同様に架橋して作製した試験片を用い、JIS K6257(ノーマルオープン法)に従い、150、24時間後の引張強度、伸びおよび伸び変化率(%)を求めた。

【0073】

実施例1

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム〔製品名「Zetpol 2010L」、日本ゼオン社製、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル単位含有量36%、ヨウ素価11、ムーニー粘度(ML₁₊₄、100)85〕100部、ジメタクリル酸亜鉛15部、老化防止剤として4,4'-ジ-(, ' -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(製品名「ナウガード445」、クロンプトン)1.5部、2-メルカプトベンズイミダゾール亜鉛(ノクラックMBZ、大内新興化学工業社製)1.5部、シリカ(1)(下記の注*1参照)40部、架橋促進剤としての酸化亜鉛(亜鉛華1号)10部、可塑剤としてのトリメリット酸エステル(製品名「アデカサイザーC8」、旭電化工業社製)8部、及び、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン40%品(バルカップ40KE、GEO Specialty Chemicals Inc製、有機過酸化物)8部(有機過酸化物純分3.2部)をオープンロールにて50で混練して架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。これより作製したゴム架橋物について常態物性(引張強度、伸び、100%引張応力)及び耐熱老化試験(引張強度、伸び、伸び変化率)の各試験、評価を行った。結果を表1に記す。

注*1:シリカ(1)はシラン処理フュームドシリカ(製品名「アエロジル R972」、日本アエロジル社製、比表面積110m²/g、pH=3.8)である。これは、日本アエロジル社製の「アエロジル 130」をジメチルジクロロシランで処理したものである。

【0074】

実施例2

実施例1において、シリカ(1)に代えて、シリカ(2)(下記の注*2参照)を用いた他は実施例1と同様に行って架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。実施例1と同様の

10

20

30

40

50

項目につき試験、評価した結果を表 1 に記す。

注* 2：シリカ(2)は焼成処理湿式シリカ(製品名「カープレックス CS-7」、塩野義製薬社製、比表面積 $133 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{pH} = 6.9$)である。

【0075】

比較例 1

実施例 1 において、シリカ(1)に代えて、シリカ(3)(下記の注* 3 参照)を用いた他は実施例 1 と同様に行って架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。実施例 1 と同様の項目につき試験、評価した結果を表 1 に記す。

注* 3：シリカ(3)は沈降法湿式シリカ(製品名「ニプシル VN-3」、東ソー・シリカ社製、比表面積 $195 \text{ m}^2 / \text{g}$)である。

10

【0076】

比較例 2

比較例 1 において、シランカップリング剤としてビニル・トリス(γ-メトキシエトキシ)シラン(製品名「A-172」、日本ユニカー社製)を 2 部添加した他は比較例 1 と同様に行って架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。実施例 1 と同様の項目につき試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0077】

比較例 3

実施例 1 において、シリカ(1)に代えて、シリカ(4)(下記の注* 4 参照)を用いた他は実施例 1 と同様に行って架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。実施例 1 と同様の項目につき試験、評価した結果を表 1 に記す。

20

注* 4：シリカ(4)はフュームドシリカ(製品名「アエロジル 200」、日本アエロジル社製、比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$)である。

【0078】

比較例 4

実施例 1 において、ジメタクリル酸亜鉛 15 部を添加しなかった他は実施例 1 と同様に行って架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。実施例 1 と同様の項目につき試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0079】

【表 1】

	実 施 例				比 較 例					
	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4
配 合 (部)	ジメタクリル酸亜鉛	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	シリカ (1)	40	—	—	—	—	—	—	—	40
	シリカ (2)	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ (3)	—	—	40	—	—	—	40	—	—
	シリカ (4)	—	—	—	—	—	—	—	—	40
シランカップリング剤	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
常 態 物 性	引張強度 (MPa)	26.5	25.5	25.7	27.0	25.3	24.1	27.0	25.3	24.1
	伸び (%)	470	430	480	460	460	430	460	460	430
	100% 引張応力 (MPa)	7.3	8.5	6.8	6.8	7.3	3.2	6.8	7.3	3.2
耐 熱 老 化 試 験	引張強度 (MPa)	27.6	27.6	28.0	27.2	26.6	25.0	27.2	26.6	25.0
	伸び (%)	390	350	270	260	290	360	260	290	360
	伸び変化率 (%)	-17	-19	-44	-43	-37	-16	-43	-37	-16

表 1

【 0 0 8 0 】

表 1 に示すように、本発明の要件を備えたニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物は、十分な常態物性（引張強度、伸びおよび 100% 引張応力）を有する上に、それらが 150、24 時間の加熱によってもあまり劣化せず、耐熱性が良好であった（実施例 1, 2）。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

これに対し、湿式シリカやこれにシランカップリング剤を加えたものを用いても、得られるゴム架橋物は加熱により伸びが著しく低下し、耐熱性が悪かった（比較例 1 , 2 ）。

また、フュームドシリカをシラン処理せずに用いても同様に耐熱性の低いゴム架橋物を与えた（比較例 3 ）。

さらに、ジメタクリル酸亜鉛を含有しないニトリルゴム組成物を用いて得られたゴム架橋物は、著しく引張応力が劣った（比較例 4 ）。

フロントページの続き

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特開2004-250645(JP,A)
特開平01-311158(JP,A)
特開昭63-270753(JP,A)
特開2005-281505(JP,A)
特開2005-281387(JP,A)
特開平08-134270(JP,A)
特開平05-262914(JP,A)
特開2006-084010(JP,A)
特開2002-053705(JP,A)
特開2005-036874(JP,A)
特表2003-504474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08