

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



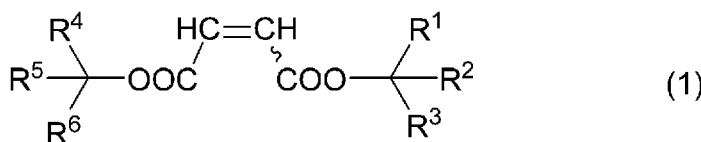
(10) 国際公開番号

WO 2024/143285 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 222/14 (2006.01) C08F 220/44 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) C08F 220/56 (2006.01)
C08F 212/00 (2006.01) C08F 222/20 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01) C08F 236/04 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046463
- (22) 国際出願日: 2023年12月25日(25.12.2023)
- (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 2022-212458 2022年12月28日(28.12.2022) JP
- (71) 出願人: 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: 坂東 文明 (BANDO, Fumiaki); 〒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: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COPOLYMER RUBBER, RUBBER COMPOSITION, AND CROSSLINKED RUBBER

(54) 発明の名称: 共重合体ゴム、ゴム組成物、およびゴム架橋物



(57) Abstract: Provided is a copolymer rubber obtained by copolymerizing a butenedioic acid diester structure-containing monomer represented by general formula (1) and a radically polymerizable monomer. (In general formula (1), R¹ indicates a C1-4 alkyl group; R² indicates R⁷ or a group represented by OR⁸; R⁷ indicates a C1-8 alkyl group optionally having a substituent; R⁸ indicates a C1-8 alkyl group optionally having a substituent or a polyalkylene glycol group optionally having a substituent; each of R³, R⁴, and R⁶ independently indicates a hydrogen atom or a C1-4 alkyl group; R⁵ indicates a hydrogen atom, R⁷, or a group represented by OR⁸; when R³ is a hydrogen atom, R² is a group represented by OR⁸; R¹ and R² may be bonded to each other to form a ring; and R⁴ and R⁵ may be bonded to each other to form a ring.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体と、ラジカル重合性単量体とを共重合してなる共重合体ゴムを提供する。(一般式(1)において、R¹は、炭素数1~4のアルキル基であり; R²は、R⁷またはOR⁸で表される基であり; R⁷は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基であり; R⁸は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基であり; R³、R⁴およびR⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり; R⁵は、水素原子、R⁷またはOR⁸で表される基であり; R³が水素原子である場合、R²は、OR⁸で表される基であり; R¹とR²は、互いに結合して環を形成していてもよく; R⁴とR⁵は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：共重合体ゴム、ゴム組成物、およびゴム架橋物

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体ゴム、ゴム組成物、およびゴム架橋物に関する。

背景技術

[0002] アクリルゴムを代表とする共重合体ゴムを架橋する方法としては、通常、一次架橋として、約150℃～190℃で数分～数十分間加熱した後、二次架橋として、140℃～200℃の加熱空気環境下で数時間加熱を行う方法が採用されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-084514号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ゴム架橋物の生産性、省エネルギー、カーボンニュートラルの観点から、二次架橋を必要とせず、一次架橋のみで、良好な物性を有するゴム架橋物を製造することができるゴム組成物が望まれている。

[0005] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、良好なスコーチ安定性を有しながら、二次架橋を行うことなく、十分な機械特性を有するゴム架橋物を与えることができる共重合体ゴム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

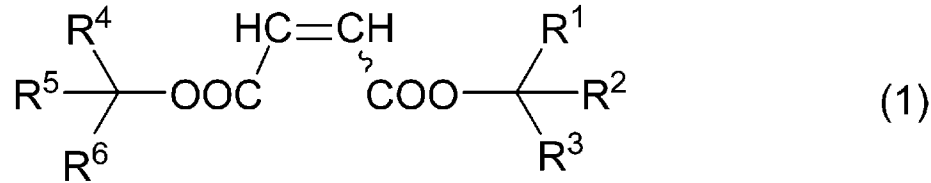
[0006] 本発明者等が鋭意研究した結果、所定のブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体と、ラジカル重合性単量体とを共重合してなる共重合体ゴムによれば、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、以下の共重合体ゴム、ゴム組成物、およびゴム架橋物が提供される。

[1] 下記一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有

単量体と、ラジカル重合性単量体とを共重合してなる共重合体ゴム。

[化1]



(一般式(1)において、R¹は、炭素数1～4のアルキル基であり；R²は、R⁷またはOR⁸で表される基であり；R⁷は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基であり；R⁸は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基であり；R³、R⁴およびR⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり；R⁵は、水素原子、R⁷またはOR⁸で表される基であり；R³が水素原子である場合、R²は、OR⁸で表される基であり；R¹とR²は、互いに結合して環を形成していてもよく；R⁴とR⁵は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

[2] 前記一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体の単位の含有割合が、0.1～10重量%である[1]に記載の共重合体ゴム。

[3] 前記ラジカル重合性単量体として、(メタ)アクリル酸エステル単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、(メタ)アクリルアミド単量体、酢酸ビニル単量体、およびエチレン単量体から選択される少なくとも1種を含む[1]または[2]に記載の共重合体ゴム。

[4] ガラス転移温度が、0℃以下である[1]～[3]のいずれかに記載の共重合体ゴム。

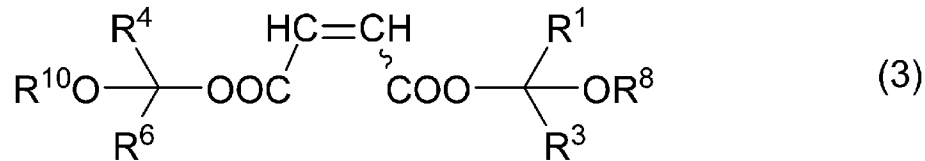
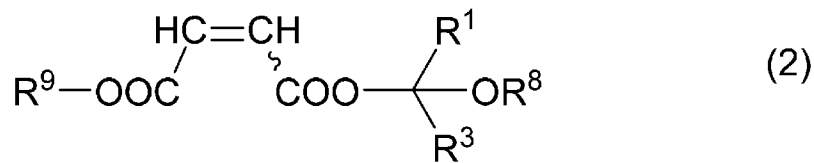
[5] 前記ラジカル重合性単量体として、(メタ)アクリル酸エステルを含む[1]～[4]のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[6] ムーニー粘度(ML1+4, 100℃)が、10～150である

[1] ~ [5] のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[7] 前記一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体が、下記一般式(2)または一般式(3)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体である[1] ~ [6]のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[化2]



(一般式(2)および一般式(3)において、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、および R^8 は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における基と同様であり； R^9 は、置換基を有してもよい炭素数1~17のアルキル基であり； R^{10} は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基であり； R^1 と R^8 は、互いに結合して環を形成していてもよく； R^4 と R^{10} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

[8] [1] ~ [7]のいずれかに記載の共重合体ゴムと、架橋剤とを含有するゴム組成物。

[9] 架橋促進剤をさらに含有する[8]に記載のゴム組成物。

[10] 充填剤をさらに含有する[8]または[9]に記載のゴム組成物。

[11] [8] ~ [10]のいずれかに記載のゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

[12] ホース材、シール材、チューブ材、ベルト材またはブーツ材である[11]に記載のゴム架橋物。

が水素原子である場合、 R^2 は、 OR^8 で表される基であり； R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成していてもよく； R^4 と R^5 は、互いに結合して環を形成していてもよい。）

- [0012] 一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体に由来の単位は、本発明の共重合体ゴム中において、架橋性の単量体単位として作用するものである。架橋性の単量体単位として作用する機構は、必ずしも明らかではないが、架橋時に、一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体に由来の単位中にカルボキシル基が生じ、これが架橋点として作用すると推測される。また、架橋のための加熱を行わない限り、一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体に由来の単位中におけるカルボキシル基の発生は大幅に抑制されるので、本発明の共重合体ゴムは、意図せぬ架橋によるムーニー粘度上昇が有効に抑制されている。本発明の共重合体ゴムは、架橋性の単量体単位として、一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体に由来の単位を含有することにより、良好なスコーチ安定性を有しながら、二次架橋を行うことなく、十分な機械特性を有するゴム架橋物を与えることができる。
- [0013] 一般式（1）において、 $-COO-C(-R^1)(-R^2)(-R^3)$ で表される基の、炭素原子への結合形式は、シス結合であってもよく、トランス結合であってもよいが、トランス結合であることが好ましい。すなわち、一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体は、フマル酸ジエステル構造（トランス結合型）またはマレイン酸ジエステル構造（シス結合型）を備え、フマル酸ジエステル構造（トランス結合型）を備えることが好ましい。
- [0014] 一般式（1）において、 $R^1 \sim R^6$ は、直鎖状であってよく、分岐鎖状であってよく、環状構造を有していてもよい。
- [0015] 一般式（1）において、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基であれば特に限定されないが、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、メチル基またはエチル基であることが好ましく、メ

チル基であることがより好ましい。また、 R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成している場合、 R^1 は、メチレン基であることが好ましい。

[0016] 一般式(1)において、 R^2 は、 R^7 または OR^8 で表される基である。ここで、 R^7 は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基であり、 R^8 は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基である。

[0017] ポリアルキレングリコール基としては、ポリエチレングリコール基、ポリプロピレングリコール基、エチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体鎖からなる基などが挙げられる。 R^8 の一態様としてのポリアルキレングリコール基における、アルキレングリコール単位の繰り返し数は、1~3であることが好ましい。

[0018] 置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などの炭素数1~10のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；フェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、炭素数6~10のアリール基；などが挙げられる。

[0019] R^2 としては、 OR^8 で表される基が好ましい。 R^2 の一態様としての OR^8 で表される基において、 R^8 は、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、炭素数1~8の直鎖アルキル基、炭素数3~8の分岐アルキル基、または炭素数2~8の直鎖ポリアルキレングリコール基であることが好ましく、炭素数1~8の直鎖アルキル基または炭素数3~8の分岐アルキル基であることがより好ましく、炭素数2~6の直鎖アルキル基または炭素数4~8の分岐アルキル基であることがさらに好ましく、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、または2-エチルヘキシル基であることが特に好ましい。

[0020] また、 R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成している場合、当該環($-R^1-C^*-R^2-$ で表される鎖の両末端が互いに結合してなる環であり、ここで、 C^* は、 R^1 、 R^2 、 R^3 および酸素原子に結合している炭素原子である)は、

酸素原子を有していてもよい5員環または6員環であることが好ましく、酸素原子を有する5員環または6員環であることが好ましい。5員環の具体例としては、 $-(CH_2)_2-C^*-O-CH_2-$ または $-(CH_2)_2-C^*-(CH_2)_2-$ で表される鎖の両末端が互いに結合してなる5員環、および、これらの鎖中の1以上の水素原子が、アルキル基等の置換基により置換されてなる5員環が挙げられる。6員環の具体例としては、 $-(CH_2)_3-C^*-O-CH_2-$ または $-(CH_2)_3-C^*-(CH_2)_2-$ で表される鎖の両末端が互いに結合してなる6員環、および、これらの鎖中の1以上の水素原子が、アルキル基等の置換基により置換されてなる6員環が挙げられる。中でも、 $-(CH_2)_2-C^*-O-CH_2-$ または $-(CH_2)_3-C^*-O-CH_2-$ で表される鎖の両末端が互いに結合してなる環が好ましい。

[0021] 一般式(1)において、 R^3 は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であれば特に限定されないが、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。なお、一般式(1)において、 R^3 が水素原子である場合、 R^2 は、 OR^8 で表される基である。

[0022] 一般式(1)において、 R^4 は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であれば特に限定されないが、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。また、 R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成している場合、 R^4 は、メチレン基であることが好ましい。

[0023] 一般式(1)において、 R^5 は、水素原子、 R^7 または OR^8 で表される基である。ここで、 R^7 および OR^8 は、 R^2 としての R^7 および OR^8 と同様である。

[0024] R^5 は、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、 R^7 で表される基であることが好ましく、炭素数1~8の直鎖アルキル基であることがより好ましく、炭素数1~4の直鎖アルキル基であることがさらに好ましく、メチル基またはn-プロピル基であることが特

基を有してもよい炭素数 1～8 のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基であり； R^1 と R^8 は、互いに結合して環を形成していてもよく； R^4 と R^{10} は、互いに結合して環を形成していてもよい。）

[0028] 一般式 (2) および一般式 (3) において、 $-COO-C(-R^1)(-OR^8)(-R^3)$ で表される基の、炭素原子への結合形式は、シス結合であってもよく、トランス結合であってもよいが、トランス結合であることが好ましい。すなわち、一般式 (1) で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体は、フマル酸ジエステル構造 (トランス結合型) またはマレイン酸ジエステル構造 (シス結合型) を備え、フマル酸ジエステル構造 (トランス結合型) を備えることが好ましい。

[0029] 一般式 (2) および一般式 (3) において、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、および $R^8 \sim R^{10}$ は、直鎖状であってよく、分岐鎖状であってよく、環状構造を有していてもよい。

[0030] 一般式 (2) および一般式 (3) において、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、および R^8 は、それぞれ独立に、前記一般式 (1) における基と同様であり、好適な基も同様である。

[0031] 一般式 (2) において、 R^9 は、置換基を有してもよい炭素数 1～17 のアルキル基であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数 1～16 のアルキル基である。置換基としては、上述したものが挙げられる。一般式 (2) における R^9 は、一般式 (1) における $-C(-R^4)(-R^5)(-R^6)$ で表される基に対応する。

[0032] R^9 は、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、炭素数 1～8 の直鎖アルキル基または炭素数 3～8 のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数 2～6 の直鎖アルキル基または炭素数 4～8 のシクロアルキル基であることがより好ましく、炭素数 2～4 の直鎖アルキル基または炭素数 5～7 のシクロアルキル基であることがさらに好ましく、エチル基、 n -ブチル基またはシクロヘキシル基であることが特に好ましい。

[0033] 一般式(3)において、 R^{10} は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基である。置換基としては、上述したものが挙げられる。一般式(3)における R^{10} は、一般式(3)における R^8 と同様である。

[0034] R^{10} は、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる観点から、炭素数1~8の直鎖アルキル基、炭素数3~8の分岐アルキル基、または炭素数2~8の直鎖ポリアルキレングリコール基であることが好ましく、炭素数1~8の直鎖アルキル基または炭素数3~8の分岐アルキル基であることがより好ましく、炭素数2~6の直鎖アルキル基または炭素数4~8の分岐アルキル基であることがさらに好ましく、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、または2-エチルヘキシル基であることが特に好ましい。また、 R^4 と R^{10} が互いに結合して環を形成している場合、当該環($-R^4-C^*-OR^{10}-$ で表される鎖の両末端が結合してなる環であり、ここで、 C^* は、 R^4 、 OR^{10} 、 R^6 および酸素原子に結合している炭素原子である)は、酸素原子を有していてもよい5員環または6員環であることが好ましく、酸素原子を有する5員環または6員環であることが好ましい。当該環の具体例としては、 R^1 と R^2 が互いに結合してなる環として上述したものが挙げられ、中でも、 $-(CH_2)_2-C^*-O-CH_2-$ または $-(CH_2)_3-C^*-O-CH_2-$ で表される鎖の両末端が互いに結合してなる環が好ましい。

[0035] なお、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を適宜組み合わせて用いることができる。たとえば、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体は、 $R^4R^5R^6COOCHC=CHCOOH$ で表されるブテンジオン酸モノエステルと、 $R^{1'}=CR^2R^3$ (ただし、 $R^{1'}$ は、反応後に R^1 となる基)で表される不飽和化合物とを反応させることにより製造することができる。

[0036] 本発明の共重合体ゴムにおける、一般式(1)で表されるブテンジオン酸

ジエステル構造含有単量体の単位の含有割合は、好ましくは0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～7重量%であり、さらに好ましくは1～5重量%である。一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体の単位の含有割合を上記範囲内とすることにより、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる。

[0037] <ラジカル重合性単量体>

ラジカル重合性単量体としては、ラジカル重合性を有し、かつ、上記した一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体と共重合可能な単量体であればよく、特に限定されないが、たとえば、(メタ)アクリル酸エステル単量体〔アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体の意。以下、(メタ)アクリル酸メチルなど同様。〕、(メタ)アクリロニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、(メタ)アクリルアミド単量体、酢酸ビニル単量体、エチレン単量体等が挙げられる。

[0038] ラジカル重合性単量体は、(メタ)アクリル酸エステル単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、(メタ)アクリルアミド単量体、酢酸ビニル単量体、およびエチレン単量体から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル単量体を含むことがより好ましい。

[0039] なお、本発明の共重合体ゴムは、たとえば、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有するアクリルゴム；(メタ)アクリロニトリル単量体単位を含有するニトリルゴム；芳香族ビニル単量体単位としてのスチレン単位および共役ジエン単量体としてのブタジエン単位を含有するスチレン-ブタジエンゴム；共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエンゴム；などであってよい。中でも、本発明の共重合体ゴムは、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有するアクリルゴムであることが好ましい。

[0040] 本発明の共重合体ゴムが、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有するアクリルゴムである場合において、(メタ)アクリル酸エステル単量体

単位を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、特に限定されないが、たとえば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、および（メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステル単量体などを挙げることができる。

[0041] （メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、特に限定されないが、炭素数1～8のアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（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n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、および（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、および（メタ）アクリル酸n-ブチルが好ましく、アクリル酸エチルおよびアクリル酸n-ブチルが特に好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0042] 一実施形態において、本発明の共重合体ゴムは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位として、アクリル酸エチル単位と、アクリル酸n-ブチル単位の両方を含んでもよい。この場合における、両単量体単位の含有割合の重量比率 [アクリル酸エチル単位の含有割合：アクリル酸n-ブチル単位の含有割合] は、好ましくは1：99～99：1であり、より好ましくは5：95～90：10であり、さらに好ましくは10：90～80：20である。

[0043] （メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステル単量体としては、特に限定されないが、炭素数2～12のアルコシアルキルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルがより好ましく、炭素数2～8のアルコシアルキルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルがより好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-プロポキシエチル、（メタ）アクリル

酸 2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸 3-メトキシプロピル、および(メタ)アクリル酸 4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸 2-エトキシエチル、および(メタ)アクリル酸 2-メトキシエチルが好ましく、アクリル酸 2-エトキシエチル、およびアクリル酸 2-メトキシエチルが特に好ましい。これらは 1 種単独で、または 2 種以上を併せて使用することができる。

[0044] 本発明の共重合体ゴムがアクリルゴムである場合において、全単量体単位中における、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、好ましくは 50~99.9 重量%であり、より好ましくは 70~99.5 重量%、さらに好ましくは 90~99.5 重量%、特に好ましくは 93~99.5 重量%、最も好ましくは 95~99 重量%である。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることにより、得られるゴム架橋物の機械特性を一層高めることができる。

[0045] なお、本発明の共重合体ゴムがアクリルゴムである場合において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の含有割合と、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位の含有割合の重量比率 [(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の含有割合 : (メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位の含有割合] は、好ましくは 10 : 90~100 : 0 であり、より好ましくは 20 : 80~100 : 0 である。

[0046] 本発明の共重合体ゴムが、アクリルゴムである場合、本発明の共重合体ゴムは、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体および(メタ)アクリル酸エステル単量体に加えて、これらと共重合可能なその他の単量体とを共重合してなるものであってよい。共重合可能な他の単量体としては、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体以外のエステル単量体、共役ジエン単量体、非共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体などの α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、(メタ)アクリルアミド単量体などのアクリルアミド系単量体、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。

- [0047] 一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体以外のエステル単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、および、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体以外の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。なお、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体以外のエステル単量体は、通常、非架橋性の単量体である。
- [0048] 共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、およびピペリレンなどが挙げられる。非共役ジエン単量体としては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、および(メタ)アクリル酸2-ジシクロペンタジエニルエチルなどが挙げられる。
- [0049] 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、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。
- [0050] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。
- [0051] アクリルアミド系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。
- [0052] その他のオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。
- [0053] 共重合可能な他の単量体は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。本発明の共重合体ゴムを構成する単量体単位中における、共重合可能な他の単量体の単位の含有割合は、好ましくは0~30重量%であり、より好ましくは0~20重量%、さらに好ましくは0~10重量%である。
- [0054] また、共重合可能なその他の単量体としては、カルボキシル基含有単量体が挙げられる。カルボキシル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカル

ボン酸、および α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸などが挙げられる。

[0055] 本発明の共重合体ゴムを構成する全単量体単位中における、カルボキシル基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0~1重量%、より好ましくは0~0.5重量%、さらに好ましくは0~0.2重量%、特に好ましくは0~0.1重量%である。カルボキシル基含有単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることにより、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができる。

[0056] 本発明の共重合体ゴムの重量平均分子量(M_w)は、特に限定されないが、好ましくは50,000~5,000,000、より好ましくは100,000~4,000,000、さらに好ましくは150,000~3,500,000である。アクリルゴムの重量平均分子量は、たとえば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによって、ポリスチレン換算の値として測定することができる。

[0057] 本発明の共重合体ゴムのポリマームーニー粘度(ML1+4、100℃)は、好ましくは10~150、より好ましくは15~80、さらに好ましくは20~70である。

[0058] 本発明の共重合体ゴムのガラス転移温度は、好ましくは0℃以下、より好ましくは-70~-5℃、さらに好ましくは-50~-15℃である。

[0059] <共重合体ゴムの製造方法>

本発明の共重合体ゴムは、上記の各単量体を重合することにより得ることができる。重合反応の形態としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、および溶液重合法のいずれも用いることができるが、重合反応の制御の容易性などの点から、乳化重合法によるのが好ましい。すなわち、本発明の共重合体ゴムの製造方法としては、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体とラジカル重合性単量体成分と含む単量体成分を、重合触媒の存在下で乳化重合する方法が好適である。

[0060] 乳化重合に用いる単量体成分としては、上記の各単量体を挙げることができ、好適な単量体も上記の通りである。また、各単量体の使用量は、上記の

組成範囲となるように適宜選択すればよい。

- [0061] 乳化剤としては、特に限定されず、たとえば、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤などを挙げることができる。
- [0062] ノニオン性乳化剤としては、特に限定されず、たとえば、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル；などを挙げることができる。これらの中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルが好ましく、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ニルエーテルがより好ましい。ノニオン性乳化剤の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定によるポリスチレン換算での重量平均分子量）は、特に限定されないが、通常300～50,000、好ましくは500～30,000、より好ましくは1,000～15,000の範囲である。これらのノニオン性乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0063] アニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸の塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステルナトリウムなどのリン酸エステル塩、好ましくは疎水基の炭素数が6以上のアルコールのリン酸エステルナトリウムなどの高級アルコール燐酸エステル塩；アルキルスルホコハク酸塩などを挙げることができる。これらのアニオン性乳化剤の中でも、リン酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩が好ましく、高級アルコール燐酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩がより好ましく、高級アルコール燐酸エステル塩がさらに好ましい。これらのアニオン性乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合

わせて用いることができる。

- [0064] カチオン性乳化剤としては、たとえば、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライドなどを挙げることができる。
- [0065] これら乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができるが、中でも、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤がより好ましい。
- [0066] 乳化剤の使用量は、重合に用いる単量体成分100重量部に対する、用いる乳化剤の総量で、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは1～3重量部の範囲である。
- [0067] 一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体およびラジカル重合性単量体を含む、重合に用いる単量体成分を、水と乳化剤とを用いて乳化させる方法としては、特に限定されないが、単量体成分と、水と、乳化剤とを混合する方法が好ましく、単量体成分と、水と、乳化剤とをホモナイザーやディスクタービンなどの攪拌機などを用いて攪拌する方法がより好ましい。なお、単量体乳化液には、必要に応じて、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤などの重合副資材を含有させてもよい。
- [0068] 重合開始剤としては、特に限定されず、乳化重合で通常使用されるものを制限なく用いることができる。重合開始剤としては、たとえば、過酸化物、アゾ化合物、過酸化物と還元剤とからなるレドックス系重合開始剤を用いることが好ましい。
- [0069] 過酸化物としては、無機系過酸化物、有機系過酸化物のいずれを用いてもよい。
- [0070] 無機系過酸化物としては、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどが挙げられる。これらの中でも、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムが好ましく、過硫酸カリウムが特に好ましい。
- [0071] 有機系過酸化物としては、たとえば、2,2-ジ(4,4-ジ-tert-

チルパーオキシ) シクロヘキシル) プロパン、 1-ジ- (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、 1, 1-ジ- (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、 4, 4-ジ- (t-ブチルパーオキシ) 吉草酸 n-ブチル、 2, 2-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ブタン、 t-ブチルヒドロパーオキシド、 クメンヒドロパーオキシド、 ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、 パラメンタンヒドロパーオキシド、 ベンゾイルパーオキシド、 1, 1, 3, 3-テトラエチルブチルヒドロパーオキシド、 t-ブチルクミルパーオキシド、 ジ- t-ブチルパーオキシド、 ジ- t-ヘキシルパーオキシド、 ジ (2-t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、 ジクミルパーオキシド、 ジイソブチリルパーオキシド、 ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル) パーオキシド、 ジラウロイルパーオキシド、 ジコハク酸パーオキシド、 ジベンゾイルパーオキシド、 ジ (3-メチルベンゾイル) パーオキシド、 ベンゾイル (3-メチルベンゾイル) パーオキシド、 ジイソブチリルパーオキシジカーボネート、 ジ- n-プロピルパーオキシジカーボネート、 ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、 ジ- sec-ブチルパーオキシジカーボネート、 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、 t-ヘキシルパーオキシピバレート、 t-ブチルパーオキシネオデカネート、 t-ヘキシルパーオキシピバレート、 t-ブチルパーオキシピバレート、 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、 t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、 t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、 t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、 t-ブチルパーオキシアセテート、 t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、 t-ブチルパーオキシベンゾエート、 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキ

サンなどが挙げられる。これらの中でも、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドが好ましい。

[0072] アゾ化合物としては、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン、2, 2'-アゾビス(プロパン-2-カルボアミジン)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロパンアミド]、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)、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]プロパンアミド}などが挙げられる。

[0073] これらの過酸化物およびアゾ化合物は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。初期重合工程における過酸化物およびアゾ化合物の使用量は、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、好ましくは0.001~0.5重量部、より好ましくは0.002~0.4重量部、さらに好ましくは0.003~0.3重量部である。

[0074] 過酸化物と組み合わせて用いられる還元剤としては、乳化重合のレドックス触媒として使用されるものであれば制限なく用いることができる。還元剤としては、少なくとも2種の還元剤を用いることが好ましく、中でも、還元状態にある金属イオン化合物と、それ以外の還元剤との組み合わせが好適である。

[0075] 還元状態にある金属イオン化合物としては、特に限定されないが、たとえば、硫酸第一鉄、ヘキサメチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム、ナフテン酸第一銅などが挙げられる。これらの中でも、硫酸第一鉄が好ましい。

[0076] 還元状態にある金属イオン化合物は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。初期重合工程における還元状態にある金属イオン化合物の使用量は、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、好まし

くは0.0005~0.0030重量部、より好ましくは0.0007~0.0025重量部、さらに好ましくは0.0010~0.0020重量部である。

[0077] 還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤としては、特に限定されないが、たとえば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウムなどのアスコルビン酸またはその塩；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウムなどのエリソルビン酸またはその塩；ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムなどのスルフィン酸塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムの亜硫酸塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸水素カリウムなどのピロ亜硫酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムなどのチオ硫酸塩；亜燐酸、亜燐酸ナトリウム、亜燐酸カリウム、亜燐酸水素ナトリウム、亜燐酸水素カリウムの亜燐酸またはその塩；ピロ亜燐酸、ピロ亜燐酸ナトリウム、ピロ亜燐酸カリウム、ピロ亜燐酸水素ナトリウム、ピロ亜燐酸水素カリウムなどのピロ亜燐酸またはその塩；などが挙げられる。これらの中でも、アスコルビン酸またはその塩、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムが好ましい。

[0078] 還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。初期重合工程における還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤の使用量は、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、好ましくは0.005~0.080重量部、より好ましくは0.010~0.060重量部、さらに好ましくは0.020~0.040重量部である。

[0079] 還元状態にある金属イオン化合物と、還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤との好ましい組み合わせとしては、硫酸第一鉄と、アスコルビン酸もしくはその塩および／またはホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムとの組み合わせが挙げられ、硫酸第一鉄と、アスコルビン酸塩および／ま

たはホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムとの組み合わせがより好ましく、硫酸第一鉄と、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムとの組み合わせが特に好ましい。

[0080] 乳化重合における水の使用量は、水の使用量は、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、好ましくは5～500重量部、より好ましくは10～300重量部、さらに好ましくは20～200重量部である。

[0081] また、乳化重合に際しては、必要に応じて、分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素補足剤などの重合副資材を使用することができる。

[0082] 乳化重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法で行ってもよいが、半回分式が好ましい。

[0083] 重合温度や重合時間は、特に限定されず、使用する重合触媒の種類等に応じて適宜選択すればよいが、重合温度は、好ましくは0～100℃、より好ましくは5～80℃、さらに好ましくは10～50℃である。また、重合時間は、好ましくは0.5～100時間、より好ましくは1～10時間である。また、重合転化率は、特に限定されないが、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上である。

[0084] また、重合反応を停止する際には、重合停止剤を用いることができる。重合停止剤としては、たとえば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ヒドロキノンなどが挙げられる。重合停止剤の使用量は、特に限定されないが、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、好ましくは0.1～2重量部である。

[0085] 次いで、得られた乳化重合液に凝固剤を接触させることで、凝固を行い、含水クラムを生成させる。

[0086] 凝固剤としては、特に限定されないが、たとえば、1～3価の金属塩が挙げられる。1～3価の金属塩は、水に溶解させた場合に1～3価の金属イオンとなる金属を含む塩であり、特に限定されないが、たとえば、塩酸、硝酸および硫酸等から選ばれる無機酸や酢酸等の有機酸と、ナトリウム、カリウ

ム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウムおよびスズ等から選ばれる金属との塩が挙げられる。また、これらの金属の水酸化物なども用いることもできる。

[0087] 1～3価の金属塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化チタン、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化アルミニウム、塩化スズなどの金属塩化物；硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛、硝酸チタン、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、硝酸スズなどの硝酸塩；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸チタン、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸アルミニウム、硫酸スズなどの硫酸塩；等が挙げられる。これらのなかでも、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸ナトリウムが好ましい。その中でも1価または2価の金属塩が好ましく、2価の金属塩がより好ましく、マグネシウム塩がより好ましく、無機マグネシウム塩がさらに好ましく、硫酸マグネシウムが特に好ましい。また、これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

[0088] 凝固剤の使用量は、重合に用いた単量体成分100重量部に対し、好ましくは0.01～100重量部、より好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは1～30重量部である。凝固剤の使用量を上記範囲とすることにより、共重合体ゴムの凝固を十分なものとしながら、得られる共重合体ゴムの耐水性に優れたものとすることができる。

[0089] なお、乳化重合液と、凝固剤とを接触させる方法としては、特に限定されないが、たとえば、凝固剤を含有する水溶液を攪拌しながら、攪拌されている凝固剤を含有する水溶液中に、乳化重合液を添加する方法や、乳化重合液を攪拌しながら、攪拌されている乳化重合液中に、凝固剤を含有する水溶液を添加する方法などが挙げられる。あるいは、攪拌を行わずに、単に、乳化

重合液を、凝固剤を含有する水溶液に添加する方法や、凝固剤を含有する水溶液を、乳化重合液に添加する方法を採用してもよい。これらの中でも、凝固剤を含有する水溶液を攪拌しながら、攪拌されている凝固剤を含有する水溶液中に、乳化重合液を添加する方法が好ましく、このような方法を採用して凝固操作を行うことで、凝固により生成する含水クラムの粒径を、比較的均一な範囲に制御することができ、これにより、生成した含水クラムの洗浄効率を高めることができる。

[0090] 凝固剤を含有する水溶液中のマグネシウム塩の濃度は、特に限定されないが、凝固により生成する含水クラムの粒径をより好適に制御するという観点より、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%である。

[0091] 凝固剤を含有する水溶液の温度（すなわち、凝固温度）は、特に限定されないが、凝固により生成する含水クラムの粒径をより好適に制御するという観点より、好ましくは40℃以上であり、より好ましくは40～90℃、さらに好ましくは50～85℃である。

[0092] なお、凝固剤を含有する水溶液を攪拌する際における攪拌方法としては、特に限定されないが、攪拌翼により攪拌を行う攪拌装置を用いる方法が挙げられ、この場合には、攪拌槽中に凝固剤を含有する水溶液を含有させて、攪拌槽中にて、攪拌翼によって、凝固剤を含有する水溶液を攪拌しながら、乳化重合液を添加する方法を採用することが好ましい。

[0093] さらに、凝固に用いる乳化重合液の固形分濃度は、特に限定されず、乳化重合により得られた状態のまま用いてもよいが、凝固により生成する含水クラムの粒径をより好適に制御するという観点より、固形分濃度を5～50重量%の範囲に調整することが好ましく、10～45重量%の範囲に調整することがより好ましく、20～40重量%の範囲に調整することが特に好ましい。

[0094] 次いで、凝固操作により得られた含水クラムに対して、洗浄を行うことが好ましい。洗浄方法としては、特に限定されないが、たとえば、凝固操作に

より得られた含水クラムを、水で水洗する方法が挙げられ、好適には、凝固操作により得られた含水クラムを、水と混合する方法などが挙げられる。水洗時の温度としては、特に限定されないが、好ましくは5～60℃、より好ましくは10～50℃であり、混合時間は1～60分、より好ましくは2～30分である。

[0095] また、水洗を行う際に、含水クラムと混合する、水の量は、特に限定されないが、水洗効率をより高めるという観点より、重合に用いた単量体成分100重量部に対して、50重量部以上となる量とすることが好ましく、より好ましくは50～15000重量部となる量、さらに好ましくは100～10000重量部となる量、特に好ましくは500～5000重量部となる量である。

[0096] 水洗時間は、特に限定されないが、好ましくは1～120分であり、より好ましくは2～60分、さらに好ましくは3～30分である。

[0097] また、水洗回数は、特に限定されず、好ましくは1～10回であり、より好ましくは1～5回、さらに好ましくは1～3回である。なお、本発明において、水洗回数とは、含水クラムに対し水を添加し、次いで、所定時間混合を行った後、含水クラムと、水洗に使用した水とを分離する操作を、1回の水洗とした場合における回数である。すなわち、たとえば、水洗回数2回とは、含水クラムに対し水を添加し、次いで、所定時間混合を行った後、含水クラムと、水洗に使用した水とを分離する操作を行い、これに続いて、さらに、含水クラムに対し水を添加し、次いで、所定時間混合を行った後、含水クラムと、水洗に使用した水とを分離する操作を行うことを意味する。なお、水洗回数を2回以上とする場合における、水洗に使用する水の温度、水の量、および水洗時間は、同じとしてもよいし、あるいは、異なるものとしてもよい。

[0098] また、本発明においては、水洗を行った後、さらに洗浄液として酸を使用した酸洗浄を行ってもよい。酸洗浄を行った後には、さらに水洗を行うことが好ましく、水洗の条件としては上述した条件と同様とすればよい。

[0099] また、洗浄を行った含水クラムに対し、乾燥を行ってもよい。含水クラムの乾燥方法は、特に限定されず、定法に従えばよいが、たとえば、熱風乾燥機、減圧乾燥機、エキスパンダー乾燥機、ニーダー型乾燥機、スクリュウ型押出機などの乾燥機を用いて乾燥する方法などが挙げられる。

[0100] また、含水クラムの乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは80～250℃、より好ましくは100～200℃、さらに好ましくは110～180℃である。

[0101] 本発明の共重合体ゴムは、たとえば、以上のようにして製造することができる。なお、本発明において、共重合体ゴムは、クラムの状態で得てもよいし、ベール化されたゴム、すなわち、ゴムベール（所定の形状の塊とされた共重合体ゴム）として得てもよい。

[0102] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、上記の本発明の共重合体ゴムと、架橋剤とを含有する。

[0103] 架橋剤としては、特に限定されないが、たとえば、ジアミン化合物などの多価アミン化合物、およびその炭酸塩；硫黄；硫黄供与体；トリアジンチオール化合物；多価エポキシ化合物；有機カルボン酸アンモニウム塩；有機過酸化化物；ジチオカルバミン酸金属塩；多価カルボン酸；四級オニウム塩；イミダゾール化合物；イソシアヌル酸化合物；などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの架橋剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0104] 多価アミン化合物、およびその炭酸塩としては、特に限定されないが、炭素数4～30の多価アミン化合物、およびその炭酸塩が好ましい。このような多価アミン化合物、およびその炭酸塩の例としては、脂肪族多価アミン化合物、およびその炭酸塩、ならびに芳香族多価アミン化合物などが挙げられる。

[0105] 脂肪族多価アミン化合物、およびその炭酸塩としては、特に限定されないが、たとえば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメ

ート、およびN, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミンなどが挙げられる。

[0106] 芳香族多価アミン化合物としては、特に限定されないが、たとえば、4, 4' -メチレンジアニリン、p-フェレンジアミン、m-フェレンジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - (m-フェレンジイソプロピリデン) ジアニリン、4, 4' - (p-フェレンジイソプロピリデン) ジアニリン、2, 2'-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、および1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどが挙げられる。これらの中でも、2, 2'-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパンが好ましい。

[0107] 架橋剤としては、これらの中でも、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができ、かつ、得られるゴム架橋物の機械特性を一層高めることができる観点から、多価アミン化合物、およびその炭酸塩が好ましく、脂肪族多価アミン化合物、およびその炭酸塩がより好ましく、ヘキサメチレンジアミンカーバメートがさらに好ましい。

[0108] 本発明のゴム組成物における、架橋剤の含有量は、本発明の共重合体ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部であり、より好ましくは0.2~5重量部である。架橋剤の含有量を上記範囲とすることにより、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができ、かつ、得られるゴム架橋物の機械特性を一層高めることができる。

[0109] 本発明のゴム組成物は、上記の本発明の共重合体ゴム以外のゴムを含有してもよい。本発明の共重合体ゴム以外のゴムとしては、特に限定されないが、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体の単位を含有しないゴム(アクリルゴム、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、オレフィン系エラストマー、スチレン系

エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなど）が挙げられる。これらは、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0110] 本発明のゴム組成物における、本発明の共重合体ゴムの含有量は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、本発明のゴム組成物中のゴム成分100重量部中、好ましくは70重量部以上であり、より好ましくは90重量部以上、さらに好ましくは95重量部以上、特に好ましくは100重量部（すなわち、本発明のゴム組成物のゴム成分が、実質的に本発明の共重合体ゴムのみからなる態様）である。

[0111] 本発明のゴム組成物は、さらに架橋促進剤を含有していることが好ましい。架橋促進剤としては、特に限定されないが、架橋剤が多価アミン化合物またはその炭酸塩である場合には、グアニジン化合物、ジアザビシクロアルケン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、第三級ホスフィン化合物、脂肪族一価二級アミン化合物、および脂肪族一価三級アミン化合物などを用いることができる。これらのなかでも、グアニジン化合物、ジアザビシクロアルケン化合物、および脂肪族一価二級アミン化合物が好ましく、グアニジン化合物およびジアザビシクロアルケン化合物が特に好ましい。これらの架橋促進剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0112] グアニジン化合物の具体例としては、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジンなどが挙げられる。ジアザビシクロアルケン化合物の具体例としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンダー7-セン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノ-5-ネンなどが挙げられる。イミダゾール化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩の具体例としては、テトラ*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリ*n*-ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。第三級ホスフィン化合物の

具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィンなどが挙げられる。

[0113] 脂肪族一価二級アミン化合物は、アンモニアの水素原子の二つを脂肪族炭化水素基で置換した化合物である。水素原子と置換する脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～30のものである。脂肪族一価二級アミン化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジセチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、およびジオクタデシルアミンなどが挙げられる。

[0114] 脂肪族一価三級アミン化合物は、アンモニアの三つの水素原子全てを脂肪族炭化水素基で置換した化合物である。水素原子と置換する脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～30のものである。脂肪族一価三級アミン化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、トリエイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*t*-ブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウンデシルアミン、およびトリドデシルアミンなどが挙げられる。

[0115] 本発明のゴム組成物における、架橋促進剤の含有量は、本発明の共重合体ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部であり、より好ましくは0.5～7.5重量部、特に好ましくは1～5重量部である。架橋促進剤の含有量を上記範囲とすることにより、スコーチ安定性と架橋速度とを、一層高いレベルで両立することができ、かつ、得られるゴム架橋物の機械特性を一層高めることができる。

[0116] 本発明のゴム組成物は、補強性充填剤および非補強性充填剤などの充填剤

を含有することが好ましい。

- [0117] 補強性充填剤としては、たとえば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどのカーボンブラック；湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどのシリカ；などが挙げられる。また、非補強性充填剤としては、石英粉末、ケイソウ土などのクレイ、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。充填剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。
- [0118] 本発明のゴム組成物中における、充填剤の含有量は、特に限定されないが、本発明の共重合体ゴムを含むゴム成分100重量部に対して、好ましくは1~200重量部、より好ましくは10~150重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。
- [0119] 本発明のゴム組成物は、必要に応じて老化防止剤を含有してもよい。老化防止剤としては、特に限定されないが、両ヒンダードフェノール系老化防止剤、セミヒンダードフェノール系老化防止剤、レスヒンダードフェノール系老化防止剤、ヒンダード基を有しないフェノール系老化防止剤などのフェノール系老化防止剤；亜リン酸エステル系老化防止剤；硫黄エステル系老化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、 p -（ p -トルエンスルホニルアミド）-ジフェニルアミン、4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、 N,N -ジフェニル- p -フェニレンジアミン、 N -イソプロピル- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物などの二級アミン系老化防止剤；イミダゾール系老化防止剤；キノリン系老化防止剤；ハイドロキノ系老化防止剤；などが挙げられる。老化防止剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。
- [0120] 本発明のゴム組成物中における、老化防止剤の含有量は、特に限定されないが、本発明の共重合体ゴムを含むゴム成分100重量部に対して、好ましく

は0.01～15重量部、より好ましくは0.05～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部である。

[0121] また、本発明のゴム組成物は、上記各成分以外に、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、たとえば、光安定剤；スコーチ防止剤；可塑剤；加工助剤；粘着剤；滑剤；潤滑剤；難燃剤；防黴剤；帯電防止剤；着色剤；架橋遅延剤；などが挙げられる。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。

[0122] 本発明のゴム組成物は、上述した本発明の共重合体ゴムを含むゴム成分に、架橋剤、およびその他必要に応じて用いられる各種配合剤を配合し、オープンロール、バンバリーミキサー、各種ニーダーなどで混合、混練し、次いで、混練ロールを用いて、さらに混練することなどにより調製される。

[0123] 各成分の配合順序は、特に限定されないが、熱で反応や分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応や分解しやすい成分である架橋剤などを、反応や分解が起こらない温度で短時間に混合することが好ましい。

[0124] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上記の本発明のゴム組成物を架橋してなるものである。

[0125] 本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム組成物を用い、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、および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、ゴム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。なお、成形温度は、通常、10～140℃、好ましくは25～120℃である。

[0126] 架橋温度は、通常、150～190℃、好ましくは160～180℃であり、架橋時間は、通常、2～60分間、好ましくは3～40分間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、および熱風加熱な

どのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

[0127] 本発明のゴム架橋物の製造方法においては、必ずしも二次架橋を行う必要はないが、二次架橋を行ってもよい。二次架橋は、通常、130～220℃の加熱空気環境下で、1～48時間行われる。

[0128] 本発明のゴム架橋物は、生産性、省エネルギー、カーボンニュートラルの観点から、本発明のゴム組成物の一次架橋物であることが好ましい。たとえば、本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム組成物を、温度150℃～190℃で、2～60分間加熱架橋してなる一次架橋物であることが好ましい。

[0129] 本発明のゴム架橋物は、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、ベアリングシース、メカニカルシール、ウエルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧縮機器用シールなどのシール材；シリンダブロックとシリンダヘッドとの連結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連結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ヘッドあるいはトランスミッションケースとの連結部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板及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た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；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；チューブ材・ホース材；ベルト材；ブーツ材；シート類；等として好適に用いられる。

[0130] また、本発明のゴム架橋物は、自動車用途に用いられる押し出し成形型品および架橋製品として、たとえば、燃料ホース、フィルターネックホース、ベントホース、ベーパーホース、オイルホース等の燃料油系ホース、ターボエアーホース、ミッションコントロールホース等のエアー系ホース、ラジエターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホースなどの各種ホース材に好適に用いられる。

実施例

[0131] 以下、実施例により本発明が詳細に説明されるが、本発明はこれらの実施

例に限定されない。なお、以下の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。なお、各種の物性は以下のように測定した。

[0132] <共重合体ゴムの単量体組成>

共重合体ゴムの単量体組成は、重合反応に用いた各単量体の使用量および重合転化率から算出した。具体的には、各実施例、比較例における乳化重合反応においては、未反応の単量体がいずれも確認できず、重合転化率が略100%であったことから、重合反応に用いた各単量体の使用量を、共重合体ゴムを構成する各単量体単位の含有割合と同一であるとした。

[0133] <ガラス転移温度>

共重合体ゴムについて、示唆操作熱量測定装置 (Differential scanning calorimetry; DSC) を用いて、 -80°C ~ 30°C までを昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて測定し、微分曲線のピークトップからガラス転移温度の測定を行った。

[0134] <ポリマームーニー粘度>

共重合体ゴムについて、JIS K6300-1:2013に従い、ポリマームーニー粘度 (ML1+4, 100°C) の測定を行った。

[0135] <スコーチ安定性試験>

ゴム組成物について、JIS K6300に従い、 125°C の測定条件下でムーネースコーチの測定を行い、ムーニー粘度の最低値 (V_{\min}) を測定した。また、ムーニー粘度が、ムーニー粘度の最低値 (V_{\min}) から5ポイント上昇した時間を、ムーネースコーチ時間 (t_5) として求めた。ムーネースコーチ時間 (t_5) が大きいほど、スコーチ安定性に優れると判断できる。

[0136] <架橋性試験>

ゴム組成物について、ゴム加硫試験機 (商品名「ムービングダイレオメーターMDR」、 α テクノロジーズ社製) を用い、JIS K6300-2に準拠して、 170°C 、20分の条件で架橋性試験を行った。架橋性試験の結果から、トルクの最小値 (ML) (単位は $\text{dN}\cdot\text{m}$)、トルクの最大値 (M

H) (単位は $dN \cdot m$)、および T90 (単位は分) を求めた。なお、T90 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、90% 上昇するのに要する時間を意味し、T90 の値が小さいほど架橋速度が速いと判断できる。

[0137] <ゴム架橋物 (一次架橋物) の常態物性>

JIS K6251 に従い、シート状のゴム架橋物 (一次架橋物) から試験片を切り出し、得られた試験片の引張強度、破断時伸びおよび 100% 伸長時応力を測定した。また、JIS K6253-3 に従い、デュロメータ硬さ試験機 (タイプ A) を用いて、シート状のゴム架橋物 (一次架橋物) の硬さを測定した。

[0138] <ゴム架橋物 (一次架橋物) の空気加熱老化試験>

シート状のアクリルゴム架橋物 (一次架橋物) に対して、JIS K6257 に従い、175℃ の環境下で 72 時間の空気加熱老化試験を行った。次いで、JIS K6251 に従い、空気加熱老化試験後のアクリルゴム架橋物から試験片を切り出し、得られた試験片の引張強度、破断時伸びおよび 100% 伸長時応力を測定した。そして、空気加熱老化試験前の各測定値を基準値 (100%) とした場合の、空気加熱老化試験後の各測定値の増加割合 (%) を算出した。

[0139] <ゴム架橋物 (一次架橋物) の圧縮永久歪み>

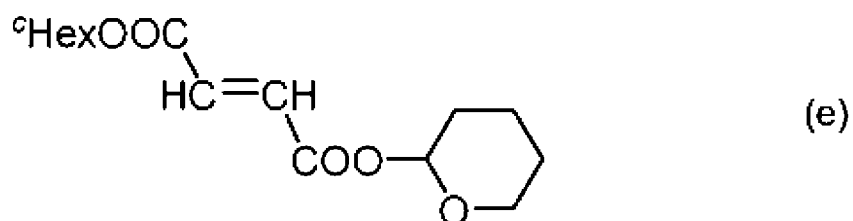
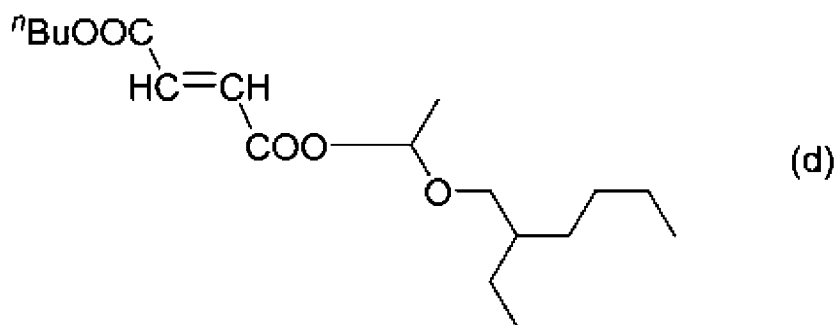
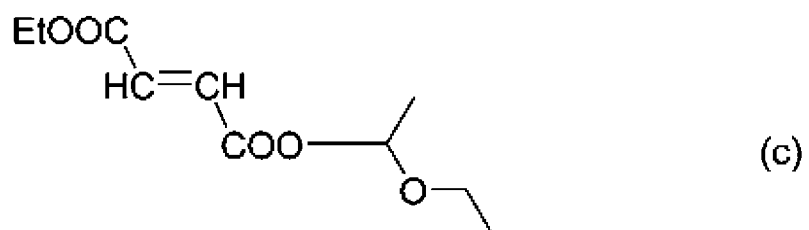
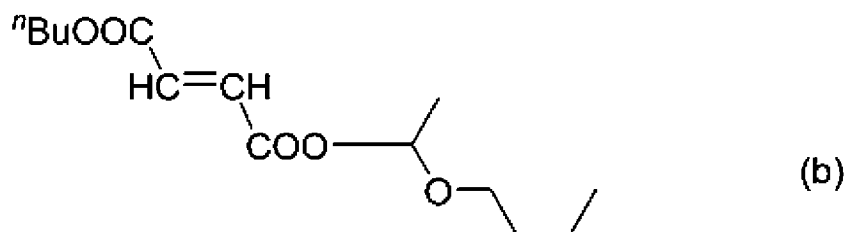
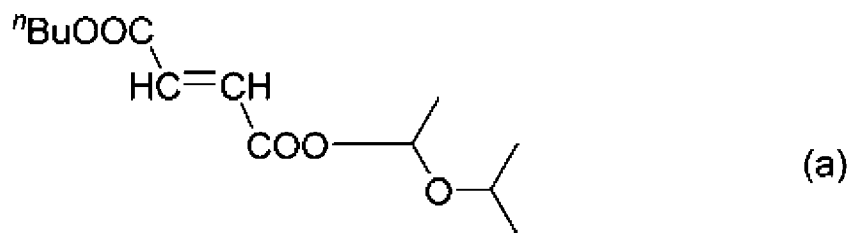
円筒型のゴム架橋物 (一次架橋物) を用いて、JIS K6262 に従い、圧縮率 25%、175℃、72 時間の圧縮条件における圧縮永久歪みを求めた。

[0140] <ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体>

実施例においては、下記式 (a) ~ (e) で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (a) ~ (e) を用いた。ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (a) ~ (e) は、下記の製造例のとおり製造した。

[0141]

[化5]



[0142] <製造例 1 >

(ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (a) の製造)

窒素雰囲気下で、容量 500 mL の三口フラスコにアセトン (富士フィルム和光純薬製品) 61 mL、フマル酸モノ *n*-ブチル (富士フィルム和光純

薬製品) 69 g (400 mmol)、イソプロピルビニルエーテル (富士フィルム和光純薬製品) 66 mL (600 mmol) を加えた後、リン酸2-エチルヘキシル (東京化成工業製品) 0.45 mL (1.6 mmol) を添加し、50℃で6時間攪拌し、室温まで冷却した。続いて1 M水酸化カリウム水溶液 (富士フィルム和光純薬製品) 250 mL × 3回による抽出、水による洗浄を行った。有機相を分離し、無水硫酸マグネシウム (富士フィルム和光純薬製品) を加えて残った水分を乾燥させ、減圧下で溶媒を除去することで、ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (a) の無色透明液体 91 g を得た。

[0143] <製造例 2>

(ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (b) の製造)

窒素雰囲気下で、容量500 mLの三口フラスコにアセトン (富士フィルム和光純薬製品) 61 mL、フマル酸モノn-ブチル (富士フィルム和光純薬製品) 69 g (400 mmol)、n-ブチルビニルエーテル (富士フィルム和光純薬製品) 77 mL (600 mmol) を加えた後、リン酸2-エチルヘキシル (東京化成工業製品) 0.45 mL (1.6 mmol) を添加し、50℃で6時間攪拌し、室温まで冷却した。続いて1 M水酸化カリウム水溶液 (富士フィルム和光純薬製品) 250 mL × 3回による抽出、水による洗浄を行った。有機相を分離し、無水硫酸マグネシウム (富士フィルム和光純薬製品) を加えて残った水分を乾燥させ、減圧下で溶媒を除去することで、ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (b) の無色透明液体 105 g を得た。

[0144] <製造例 3>

(ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体 (c) の製造)

窒素雰囲気下で、容量500 mLの三口フラスコにアセトン (富士フィルム和光純薬製品) 61 mL、フマル酸モノn-エチル (富士フィルム和光純薬製品) 69 g (400 mmol)、エチルビニルエーテル (富士フィルム和光純薬製品) 58 mL (600 mmol) を加えた後、リン酸2-エチルヘ

キシル（東京化成工業製品）0.45 mL（1.6 mmol）を添加し、50℃で6時間攪拌し、室温まで冷却した。続いて1 M水酸化カリウム水溶液（富士フィルム和光純薬製品）250 mL×3回による抽出、水による洗浄を行った。有機相を分離し、無水硫酸マグネシウム（富士フィルム和光純薬製品）を加えて残った水分を乾燥させ、減圧下で溶媒を除去することで、ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体（c）の無色透明液体87 gを得た。

[0145] <製造例4>

（ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体（d）の製造）

窒素雰囲気下で、容量500 mLの三口フラスコにアセトン（富士フィルム和光純薬製品）41 mL、フマル酸モノn-ブチル（富士フィルム和光純薬製品）46 g（270 mmol）、2-エチルヘキシルビニルエーテル（富士フィルム和光純薬製品）43 mL（227 mmol）を加えた後、リン酸2-エチルヘキシル（東京化成工業製品）0.45 mL（1.6 mmol）を添加し、50℃で6時間攪拌し、室温まで冷却した。続いて1 M水酸化カリウム水溶液（富士フィルム和光純薬製品）250 mL×3回による抽出、水による洗浄を行った。有機相を分離し、無水硫酸マグネシウム（富士フィルム和光純薬製品）を加えて残った水分を乾燥させ、減圧下で溶媒を除去することで、ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体（d）の無色透明液体64 gを得た。

[0146] <製造例5>

（ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体（e）の製造）

窒素雰囲気下で、容量500 mLの三口フラスコにアセトン（富士フィルム和光純薬製品）61 mL、フマル酸モノシクロヘキシル（ChemBridge Corporation製品）79 g（400 mmol）、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン（富士フィルム和光純薬製品）55 mL（600 mmol）を加えた後、リン酸2-エチルヘキシル（東京化成工業製品）0.45 mL（1.6 mmol）を添加し、50℃で6時間攪拌し、室温まで冷却した。続いて1 M水酸化カリウム水溶液（富士フィルム和光純薬製品）25

0 mL × 3回による抽出、水による洗浄を行った。有機相を分離し、無水硫酸マグネシウム（富士フィルム和光純薬製品）を加えて残った水分を乾燥させ、減圧下で溶媒を除去することで、ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体（e）の無色透明液体75 gを得た。

[0147] <実施例1>

（共重合体ゴム（A-1）の製造）

ホモミキサーを備えた混合容器に、イオン交換水46.294部、単量体としてのアクリル酸エチル60.0部、アクリル酸n-ブチル38.1部、および上記式（a）で表されるブテンジオン酸ジエステル基含有単量体（a）1.9部、並びに、アニオン性乳化剤としてのトリデシルオキシヘキサ（オキシエチレン）リン酸エステルナトリウム塩1.8部を仕込み、攪拌することで単量体乳化液を得た。

[0148] 次いで、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水170.853部および上記で得られた単量体乳化液2.962部を投入し、窒素気流下で12℃まで冷却した。次いで、重合反応槽中に、上記で得られた単量体乳化液145.132部、硫酸第一鉄（還元剤）0.00033部、アスコルビン酸ナトリウム（還元剤）0.264部、および2.85重量%の過硫酸カリウム水溶液（重合開始剤）7.72部（過硫酸カリウムの量として0.22部）を、温度12℃に保った状態で3時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応槽内の温度を23℃に保った状態にて、1時間反応を継続し、重合転化率が略100%に達したことを確認し、重合停止剤としてのハイドロキノンを添加して重合反応を停止することで、乳化重合液を得た。

[0149] 次いで、温度計と攪拌装置を備えた凝固槽に、85℃に調整した30重量%の硫酸マグネシウム水溶液60部を投入し、85℃に加温した状態で攪拌翼にて攪拌した。そして、攪拌下、上記にて調製した、乳化重合液100部を、硫酸マグネシウム水溶液中に、連続的に添加することで、重合体を凝固させ濾別することで、含水クラムを得た。

[0150] 次いで、上記にて得られた含水クラムの固形分100部に対し、工業用水

388部を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの水洗を行った。そして、水洗後の含水クラムを110℃の熱風乾燥機で1時間乾燥させることにより、固形状の共重合体ゴム(A-1)を回収率100%にて得た。得られた共重合体ゴム(A-1)のガラス転移温度およびポリマームーニー粘度を、上記方法に従い測定した。結果を表2に示す。

[0151] (ゴム組成物の調製)

ニーダーを用いて、共重合体ゴム(A-1)100部に、カーボンブラック(商品名「シーストSO」、東海カーボン社製)60部、ステアリン酸2部、エステル系ワックス(商品名「グレッグG-8205」、DIC社製)1部、および4,4'-ビス(α , α -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)2部を添加して、50℃で7分間混合した。得られた混合物を50℃のロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカルバメート(商品名「DiaK No. 1」、デュポンダウエラストマー社製、架橋剤)0.5部、および、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン(商品名「ノクセラードT」、大内新興化学工業社製、架橋促進剤)2部を配合して、ロールにて混練することにより、ゴム組成物を得た。そして、得られたゴム組成物を用いて、スコーチ安定性試験、および架橋性試験を、上記方法に従い行った。結果を表2に示す。

[0152] (ゴム架橋物の製造)

ゴム組成物を、170℃、20分間の10MPaのプレスによって成形、架橋し、15cm×15cm×2mmのシート状のアクリルゴム架橋物(一次架橋物)を得た。得られたシート状のゴム架橋物(一次架橋物)を用いて、上記方法に従い、常態物性を測定し、また、空気加熱老化試験を行った。結果を表2に示す。また、ゴム組成物を、170℃、20分間の10MPaのプレスによって成形、架橋し、直径29mm、厚さ12.5mmの円筒型のゴム架橋物(一次架橋物)を作製し、圧縮永久歪みを測定した。結果を表2に示す。

[0153] <実施例 2 ~ 7, 比較例 1 ~ 2>

(共重合体ゴム (A-1) の製造)

各単量体の種類および使用量を、表 1 に記載のとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、共重合体ゴム (A-2) ~ (A-9) を得た。得られた共重合体ゴム (A-2) ~ (A-9) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0154] [表1]

表1

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
共重合体ゴムの単量体組成(重合に用いた単量体の組成)	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)	(A-9)
アクリル酸エチル単位 (重量%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	54.0	7.8	60.0	60.0
アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)	38.1	37.8	38.0	37.3	38.0	42.0	65.0	38.5	38.7
アクリル酸2-メトキシエチル単位 (重量%)	-	-	-	-	-	-	25	-	-
ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体(a)の単位 (重量%)	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-
ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体(b)の単位 (重量%)	-	2.2	-	-	-	4.0	2.2	-	-
ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体(c)の単位 (重量%)	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体(d)の単位 (重量%)	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-
ブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体(e)の単位 (重量%)	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
フマル酸モノブチル単位 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-
フマル酸モノシクロヘキシル単位 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3
ゴム組成物									
共重合体ゴム (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック (部)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ステアリン酸 (部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エステル系ワックス (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4,4'-ジ-(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニールアミン (部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ヘキサメチレンジアミンカルバメート (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,3-ジ- α -トリルグアニジン (部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2

[0155]

[表2]

表2

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
共重合体ゴム	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)	(A-9)
ガラス転移温度 (°C)	-27	-27	-27	-27	-27	-29	-40	-27	-27
ポリマームーニー粘度 (ML1+4,100°C)	38	37	31	24	28	21	28	41	43
ゴム組成物									
スコーチ安定性試験 (125°C)									
ムーニー粘度の最低値 (Vmin)	46	45	41	35	38	33	37	52	53
ムーニースコーチ時間 (t5) (分)	9.1	11.8	12.1	14.1	14.9	10.2	10.5	4.7	4.9
架橋性試験 (170°C, 20分)									
トルクの最小値 (ML) (dN・m)	2.0	2.1	1.8	1.6	1.8	1.5	1.8	2.1	2.2
トルクの最大値 (MH) (dN・m)	7.6	7.6	7.1	6.6	8.0	7.9	7.0	10.3	9.4
T90 (分)	3.0	3.8	4.9	5.7	6.4	3.2	3.5	10.2	9.2
ゴム架橋物									
ゴム架橋物 (一次架橋物) の常態物性									
引張強度 (MPa)	11.7	11.6	11.2	10.3	10.3	11.0	9.2	10.3	10.1
破断時伸び (%)	320	330	340	330	310	290	250	290	330
100%伸長時応力 (MPa)	2.5	2.4	2.4	2.1	2.8	2.7	2.9	3.4	2.8
硬さ (peak) (Duro A)	58	59	60	58	64	58	58	69	68
ゴム架橋物 (一次架橋物) の空気加熱老化試験									
引張強度の増加割合 (%)	-1	2	0	5	6	1	1	4	2
破断時伸びの増加割合 (%)	-14	-14	-15	-16	-10	-10	-17	-19	-17
100%伸長時応力の増加割合 (%)	20	16	18	26	18	13	16	16	21
ゴム架橋物 (一次架橋物) の圧縮永久歪み									
圧縮永久歪み (175°C × 72h) (%)	33	30	34	38	39	28	34	36	46

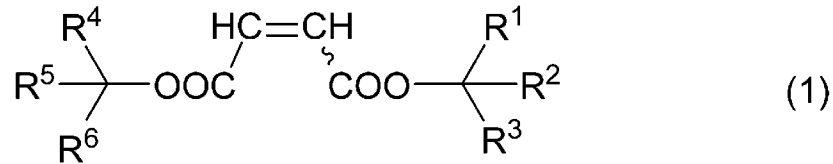
[0156] 表1に示すように、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体と、ラジカル重合性単量体とを共重合してなる共重合体ゴムは、スコーチ時間(t5)が長く、良好なスコーチ安定性を有しながら、二次架橋を行うことなく、十分な機械特性を有するゴム架橋物を与えることができるものであった(実施例1~7)。

[0157] 一方、一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体由来の単位を含まない共重合体ゴムは、スコーチ時間(t5)が短く、スコーチ安定性に劣るものであった(比較例1~2)

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体と、ラジカル重合性単量体とを共重合してなる共重合体ゴム。

[化6]



（一般式（1）において、R¹は、炭素数1～4のアルキル基であり；R²は、R⁷またはOR⁸で表される基であり；R⁷は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基であり；R⁸は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基であり；R³、R⁴およびR⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり；R⁵は、水素原子、R⁷またはOR⁸で表される基であり；R³が水素原子である場合、R²は、OR⁸で表される基であり；R¹とR²は、互いに結合して環を形成していてもよく；R⁴とR⁵は、互いに結合して環を形成していてもよい。）

[請求項2] 前記一般式（1）で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体の単位の含有割合が、0.1～10重量%である請求項1に記載の共重合体ゴム。

[請求項3] 前記ラジカル重合性単量体として、（メタ）アクリル酸エステル単量体、（メタ）アクリロニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、（メタ）アクリルアミド単量体、酢酸ビニル単量体、およびエチレン単量体から選択される少なくとも1種を含む請求項1または2に記載の共重合体ゴム。

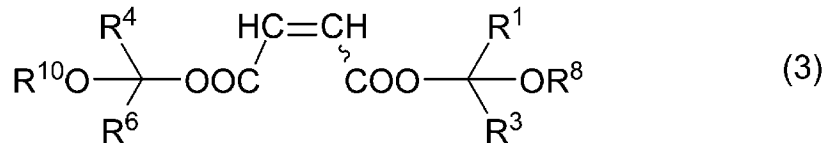
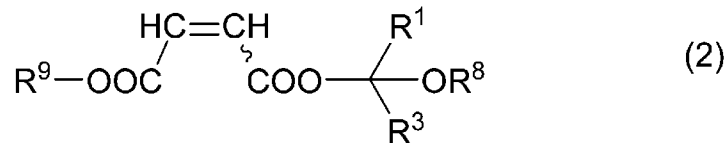
[請求項4] ガラス転移温度が、0℃以下である請求項1～3のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[請求項5] 前記ラジカル重合性単量体として、(メタ)アクリル酸エステル単量体を含む請求項1～4のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[請求項6] ムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃) が、10～150である請求項1～5のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[請求項7] 前記一般式(1)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体が、下記一般式(2)または一般式(3)で表されるブテンジオン酸ジエステル構造含有単量体である請求項1～6のいずれかに記載の共重合体ゴム。

[化7]



(一般式(2)および一般式(3)において、R¹、R³、R⁴、R⁶、およびR⁸は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における基と同様であり；R⁹は、置換基を有してもよい炭素数1～17のアルキル基であり；R¹⁰は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基または置換基を有してもよいポリアルキレングリコール基であり；R¹とR⁸は、互いに結合して環を形成していてもよく；R⁴とR¹⁰は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の共重合体ゴムと、架橋剤とを含有するゴム組成物。

[請求項9] 架橋促進剤をさらに含有する請求項8に記載のゴム組成物。

[請求項10] 充填剤をさらに含有する請求項8または9に記載のゴム組成物。

[請求項11] 請求項8～10のいずれかに記載のゴム組成物を架橋してなるゴム

架橋物。

[請求項12] ホース材、シール材、チューブ材、ベルト材またはブーツ材である
請求項 1 1 に記載のゴム架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08F 222/14</i>(2006.01)i; <i>C08F 210/02</i>(2006.01)i; <i>C08F 212/00</i>(2006.01)i; <i>C08F 218/08</i>(2006.01)i; <i>C08F 220/18</i>(2006.01)i; <i>C08F 220/44</i>(2006.01)i; <i>C08F 220/56</i>(2006.01)i; <i>C08F 222/20</i>(2006.01)i; <i>C08F 236/04</i>(2006.01)i FI: C08F222/14; C08F220/18; C08F220/44; C08F212/00; C08F220/56; C08F236/04; C08F218/08; C08F210/02; C08F222/20</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F222/14; C08F210/02; C08F212/00; C08F218/08; C08F220/18; C08F220/44; C08F220/56; C08F222/20; C08F236/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-032729 A (NOF CORP.) 16 February 2012 (2012-02-16)	1-12
A	WO 2019/003342 A1 (OSAKA SODA CO., LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03)	1-12
A	JP 02-120385 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 08 May 1990 (1990-05-08)	1-12
A	JP 63-035660 A (MORISAWA SHOJI KK) 16 February 1988 (1988-02-16)	1-12
A	JP 2001-222112 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 17 August 2001 (2001-08-17)	1-12
A	JP 2001-222111 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 17 August 2001 (2001-08-17)	1-12
A	JP 06-003826 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 14 January 1994 (1994-01-14)	1-12
A	JP 03-294313 A (NOF CORPORATION) 25 December 1991 (1991-12-25)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 February 2024		Date of mailing of the international search report 12 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046463

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-176909 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 August 1986 (1986-08-08)	1-12
A	JP 2009-084514 A (NIPPON ZEON CO.) 23 April 2009 (2009-04-23)	1-12
A	CN 107663261 A (GUANGZHOU SHINE POLYMER TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 February 2018 (2018-02-06)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046463

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-032729 A	16 February 2012	(Family: none)	
WO 2019/003342 A1	03 January 2019	(Family: none)	
JP 02-120385 A	08 May 1990	(Family: none)	
JP 63-035660 A	16 February 1988	(Family: none)	
JP 2001-222112 A	17 August 2001	(Family: none)	
JP 2001-222111 A	17 August 2001	(Family: none)	
JP 06-003826 A	14 January 1994	US 5587274 A EP 574939 A1 KR 10-0344725 B1	
JP 03-294313 A	25 December 1991	(Family: none)	
JP 61-176909 A	08 August 1986	(Family: none)	
JP 2009-084514 A	23 April 2009	(Family: none)	
CN 107663261 A	06 February 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 222/14(2006.01)i; C08F 210/02(2006.01)i; C08F 212/00(2006.01)i; C08F 218/08(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/44(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 222/20(2006.01)i; C08F 236/04(2006.01)i FI: C08F222/14; C08F220/18; C08F220/44; C08F212/00; C08F220/56; C08F236/04; C08F218/08; C08F210/02; C08F222/20</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F222/14; C08F210/02; C08F212/00; C08F218/08; C08F220/18; C08F220/44; C08F220/56; C08F222/20; C08F236/04</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-032729 A（日油株式会社）16.02.2012（2012 - 02 - 16）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/003342 A1（株式会社大阪ソーダ）03.01.2019（2019 - 01 - 03）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 02-120385 A（東洋インキ製造株式会社）08.05.1990（1990 - 05 - 08）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 63-035660 A（森沢商事株式会社）16.02.1988（1988 - 02 - 16）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-222112 A（富士写真フイルム株式会社）17.08.2001（2001 - 08 - 17）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-222111 A（富士写真フイルム株式会社）17.08.2001（2001 - 08 - 17）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 06-003826 A（日本ペイント株式会社）14.01.1994（1994 - 01 - 14）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 03-294313 A（日本油脂株式会社）25.12.1991（1991 - 12 - 25）</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p> <p>“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抵触するものではなく、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</p>			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 2012-032729 A（日油株式会社）16.02.2012（2012 - 02 - 16）	1-12	A	WO 2019/003342 A1（株式会社大阪ソーダ）03.01.2019（2019 - 01 - 03）	1-12	A	JP 02-120385 A（東洋インキ製造株式会社）08.05.1990（1990 - 05 - 08）	1-12	A	JP 63-035660 A（森沢商事株式会社）16.02.1988（1988 - 02 - 16）	1-12	A	JP 2001-222112 A（富士写真フイルム株式会社）17.08.2001（2001 - 08 - 17）	1-12	A	JP 2001-222111 A（富士写真フイルム株式会社）17.08.2001（2001 - 08 - 17）	1-12	A	JP 06-003826 A（日本ペイント株式会社）14.01.1994（1994 - 01 - 14）	1-12	A	JP 03-294313 A（日本油脂株式会社）25.12.1991（1991 - 12 - 25）	1-12
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 2012-032729 A（日油株式会社）16.02.2012（2012 - 02 - 16）	1-12																											
A	WO 2019/003342 A1（株式会社大阪ソーダ）03.01.2019（2019 - 01 - 03）	1-12																											
A	JP 02-120385 A（東洋インキ製造株式会社）08.05.1990（1990 - 05 - 08）	1-12																											
A	JP 63-035660 A（森沢商事株式会社）16.02.1988（1988 - 02 - 16）	1-12																											
A	JP 2001-222112 A（富士写真フイルム株式会社）17.08.2001（2001 - 08 - 17）	1-12																											
A	JP 2001-222111 A（富士写真フイルム株式会社）17.08.2001（2001 - 08 - 17）	1-12																											
A	JP 06-003826 A（日本ペイント株式会社）14.01.1994（1994 - 01 - 14）	1-12																											
A	JP 03-294313 A（日本油脂株式会社）25.12.1991（1991 - 12 - 25）	1-12																											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.03.2024</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>横山 法緒 4J 6191</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																												

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 61-176909 A (東レ株式会社) 08.08.1986 (1986 - 08 - 08)	1-12
A	JP 2009-084514 A (日本ゼオン株式会社) 23.04.2009 (2009 - 04 - 23)	1-12
A	CN 107663261 A (GUANGZHOU SHINE POLYMER TECHNOLOGY CO., LTD.) 06.02.2018 (2018 - 02 - 06)	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/046463

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-032729 A	16.02.2012	(ファミリーなし)	
WO 2019/003342 A1	03.01.2019	(ファミリーなし)	
JP 02-120385 A	08.05.1990	(ファミリーなし)	
JP 63-035660 A	16.02.1988	(ファミリーなし)	
JP 2001-222112 A	17.08.2001	(ファミリーなし)	
JP 2001-222111 A	17.08.2001	(ファミリーなし)	
JP 06-003826 A	14.01.1994	US 5587274 A EP 574939 A1 KR 10-0344725 B1	
JP 03-294313 A	25.12.1991	(ファミリーなし)	
JP 61-176909 A	08.08.1986	(ファミリーなし)	
JP 2009-084514 A	23.04.2009	(ファミリーなし)	
CN 107663261 A	06.02.2018	(ファミリーなし)	