(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 11 月 28 日(28.11.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/175878 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 9/02 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *F16J 15/10* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060502

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 5 日(05.04.2013)

(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 2012-118193 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012) JP

(71) 出願人: ＮＯＫ株式会社(NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目１２－１５ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 青柳　彩子(AOYAGI Ayako); 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目３－１　ＮＯＫ株式会社内 Kanagawa (JP). 内田　賢一(UCHIDA Kenichi); 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目３－１　ＮＯＫ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 吉田　俊夫，外(YOSHIDA Toshio et al.); 〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目１－４　エスティメゾン白金台４０１　吉田特許事務所 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, 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**: POLYAMINE-VULCANIZABLE HIGHLY SATURATED NITRILE RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物

(57) **Abstract**: A polyamine-vulcanizable highly saturated nitrile rubber composition having: an α,β-ethylenically unsaturated nitrile monomer unit; a diene monomer unit; an α,β-ethylenically unsaturated dicarboxylic acid monoester monomer unit; and an α,β-ethylenically unsaturated carboxylic ester monomer unit other than that mentioned previously. The polyamine-vulcanizable highly saturated nitrile rubber composition has superior low-temperature resistance in the presence of a polycyclic aromatic compound, and is formed by blending 4–31 parts by weight of an aliphatic carboxylic acid diester of a polyalkylene glycol with 100 parts by weight of a polyamine-vulcanizable highly saturated nitrile rubber that has an iodine number of 120 or less and an α,β-ethylenically unsaturated nitrile monomer unit content of 21.0-23.0% by weight, preferably 21.0-22.5% by weight, more preferably 21.0-22.0% by weight. This polyamine-vulcanizable highly saturated nitrile rubber composition can be used as a vulcanizable molding material for a seal material that is suitable for use even in environments such as those in which the seal material is immersed in a fuel oil that contains a polycyclic aromatic compound.

(57) 要約: α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ジエン系単量体単位、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単位およびそれ以外の α,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を有し、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含量が 21.0～23.0 重量%、好ましくは 21.0～22.5 重量%、より好ましくは 21.0～22.0 重量%で、ヨウ素価が 120 以下であるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム 100 重量部当り、4～31 重量部のポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物を配合してなり、多環芳香族化合物存在下での耐寒性にすぐれたポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。このポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物は、多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬されるような環境下でも好適に用いられるシール材の加硫成形材料として用いられる。

WO 2013/175878 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物に関する。さらに詳しくは、多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬されるような環境下でも好適に用いられるシール材の加硫成形材料等として用いられるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] インテークマニホールドガスケット用途には、耐油性、耐熱性、耐寒性などといった特性が求められるため、フッ素ゴム、NBR、シリコーンゴム等がその加硫成形材料として用いられている。これらの加硫成形材料の内、フッ素ゴムは低温特性およびコストに問題があり、シリコーンゴムは加水分解され易いという問題があり、NBRについては、耐圧縮永久歪特性が悪すぎて、高温環境下でのシール用途には適さないという問題がみられる。

[0003] 燃料油用シール材が用いられる部位に、2個以上のベンゼン環を有する多環芳香族化合物またはその誘導体が侵入し、シール材に悪影響を及ぼすことが分かってきている。

[0004] 従来は、そのような悪影響を及ぼすのは、軽油等の沸点の高い留分を有する燃料を用いているディーゼル燃料自動車のみと考えられていたが、近年ではガソリン燃料自動車等その他の燃料を用いた自動車についても、多環芳香族化合物による悪影響の出ることが分かってきている。その理由としては、燃料製造の際、原油の精製が不十分なものが市場に出廻り販売されている可能性が挙げられる。

[0005] また、多環芳香族化合物は、有機化合物の不完全燃焼の際にも生成することが知られており、ディーゼル燃料自動車からはナフタレン、アセナフテン等を、ガソリン燃料自動車からはフルオランテン、ピレン等をそれぞれ主成分として、様々な多環芳香族化合物が排気ガスとして排出されている(非特許

文献１参照)。すなわち、自動車燃料がシール材が用いられている部位に吹き返すときに、燃焼によって生成した多環芳香族化合物にシール材が曝露されるという可能性も考えられる。

[0006] さらに、燃料の潤滑性を上げるために、多環芳香族化合物、例えばナフタレン、アセナフテン、フルオレンまたはこれらのアルキル置換体等の二環芳香族化合物、アントラセン、フェナントレンまたはこれらのアルキル置換体等の三環以上の芳香族化合物を燃料油中に添加する技術も知られており(特許文献１～２参照)、添加物として含有されている可能性もある。

[0007] このように、燃料の種類に関わらず、燃料油用シール材は多環芳香族化合物に曝される可能性が大きいといえる。

[0008] 水素化NBRは、耐油性、低温特性およびコストのバランス性にすぐれ、そのため通常の燃料油用途のシール材としては好適に用いられてきた。しかるに、水素化NBRは、燃料油中の多環芳香族化合物との接触によりそれの耐寒性(低温特性)が損われるという問題がみられる。水素化NBRにみられるこのような問題を解決するために、水素化NBR中のアクリロニトリル含量を低下させるという方法がある。しかしながら、アクリロニトリル含量の少ない水素化NBRは、耐油性が悪いため、燃料油に多く曝露されるような部位での使用に適さず、一方アクリロニトリル含量の高い水素化NBRは、多環芳香族化合物による硬化が大きく、シール性能の著しい低下が避けられない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平１１－５００６７号公報

特許文献2：特開平９－４０９７５号公報

特許文献3：特開２００８－１７９６７１号公報

特許文献4：特開２０１０－１０６１１３号公報

特許文献5：WO ２００５／１０３１４３

特許文献6：WO ２００８／０３８４６５

非特許文献

[0010] 非特許文献1：環境保健クライテリア２０２号（１９９８年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬されるような環境下でも好適に用いられるシール材の加硫成形材料等として用いられるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] かかる本発明の目的は、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ジエン系単量体単位、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単位およびそれ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を有し、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含量が21.0～23.0重量%、好ましくは21.0～22.5重量%、より好ましくは21.0～22.0重量%で、ヨウ素価が120以下であるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム100重量部当り、4～31重量部のポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物を配合してなり、多環芳香族化合物存在下での耐寒性にすぐれたポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物によって達成される。

発明の効果

[0013] 本発明に係るポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物は、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ジエン系単量体単位および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単位に加えて、それ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を有するポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムが多環芳香族化合物含有燃料油用シール材の加硫成形材料として用いられたとき、多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬後においてもすぐれた低温特性を示し、また燃料油の膨潤が実用レベルにとどまるニトリルゴム製シール材料が形成されるので、シール材がインテークマニホールドガスケット等として用いられたとき、シール材としてのシール性能の低下などを効果的に防止することができる。

発明を実施するための形態

[0014] α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ジエン系単量体単位、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単位および任意成分としてのそれ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を有し、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含量が10～60重量%、好ましくは15～55重量%、特に好ましくは20～50重量%、例えば34重量%で、ヨウ素価が120以下であるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムは、例えば特許文献３～４に記載されている。

[0015] α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位は、ニトリル基を有するα,β-エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されず、例えばアクリロニトリル、そのα-位がクロロ基、ブロモ基であるα-ハロゲノアクリロニトリル、そのα-位がアルキル基であるメタクリロニトリル等が挙げられ、好ましくはアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルが用いられる。

[0016] このα,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位は、本発明ではポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム中21.0～23.0重量%、好ましくは21.0～22.5重量%、より好ましくは21.0～22.0重量%とされる。また、後記可塑剤配合割合において、用いられるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム中のニトリル含量が、その耐多環芳香族化合物含有燃料油性(多環芳香族化合物存在下での耐寒性)の改善効果を左右する傾向がみられるので、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の割合はこのように規定される。

[0017] ジエン系単量体単位は、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、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等のC_4～C_{12}の共役または非共役のジエン単量体、好ましくは共役ジエン単量体、より好ましくは1,3-ブタジエンから導かれる。

[0018] これらのジエン系単量体単位は、任意成分としてのエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のC_2～C_{12}のα-オレフィン系単量体単位と共に用いることができる。

[0019] ジエン系単量体単位またはそれとα-オレフィン系単量体単位とは、ポリア

ミン加硫性ニトリルゴム中20～78.8重量%、好ましくは30～78.7重量%、より好ましくは40～78.4重量%とされる。これよりも少ない割合でジエン系単量体単位などが用いられると、ゴム加硫物のゴム弾性が低下するおそれがあり、一方多すぎると、耐熱性や耐化学的安定性が損なわれる可能性がある。

[0020] 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単位としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等のC_1～C_{10}、好ましくはC_2～C_6のモノアルキルエステル、C_5～C_{12}、好ましくはC_6～C_{10}のモノシクロアルキルエステル、C_6～C_{12}、好ましくはC_7～C_{10}のモノ(アルキル置換シクロアルキル)エステル等が挙げられ、より好ましくはマレイン酸、フマル酸またはシトラコン酸のモノプロピルエステルまたはモノn-ブチルエステルが挙げられ、特に好ましくはマレイン酸モノn-ブチルエステルが用いられる。

[0021] これらの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単位は、ポリアミン加硫性ニトリルゴム中0.1～20重量%、より好ましくは0.2～15重量%、特に好ましくは0.5～10重量%とされる。これよりも少ない割合で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単位が用いられると、アミン加硫に必要なカルボキシル基が不足するようになり、加硫物の引張り応力が低下するようになり、一方これよりも多い割合で用いられると、加硫性ニトリルゴム組成物のスコーチ安定性の悪化、加硫物の耐疲労性の低下などを起こすようになる。

[0022] 本発明においては、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単位と共に、さらにそれ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を有するポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムが用いられ、かかる単量体単位としてはC_1～C_8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位およびC_2～C_8のアルコキシアルキル基を有する(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および前記のα,β-エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルに対応するジエステル単量体単位の少なくとも一種を挙げることができる。かかる単量体単位の存在は、多環芳香族化合物含有燃料油中浸漬後の耐寒性(TR-10値によって示される低温特性)

を有効に発揮させる。

[0023] これらのα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位は、ポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム中30重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは0.1～10重量%の割合で用いられる。

[0024] これらの各単量体単位よりなるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムとしては、そのヨウ素価が120以下、好ましくは80以下、さらに好ましくは25以下、特に好ましくは15以下のものが用いられる。水添による飽和度の低下を示すヨウ素価が、これ以上のものを用いると、加硫物の耐オゾン性が損なわれるようになる。

[0025] 以上の各単量体単位、すなわちα,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ジエン系単量体単位、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単位およびそれ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を必須の単量体単位として有し、ヨウ素価が120以下であるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムは、略号〔XHNBR〕で示され、さらに他のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を共重合させないものも略号〔XHNBR〕で示され、実際には市販品をそのまま用いることができる。例えば、前者の4元共重合体よりなるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムとしては、日本ゼオン製品Zetpol 3700、Zetpol 3610等が、また後者の3元共重合体よりなるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムとしては、同社製品Zetpol 2510等がそのまま用いられる。

[0026] これらのポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムは、特許文献５に記載される如きポリアミン化合物加硫剤によって加硫される。多価アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、そのカーバメート、ベンゾエートまたはシンナムアルデヒド付加物、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ジアミン、4,4′-メチレンビスシクロヘキシルアミンまたはそのシンナムアルデヒド付加物、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン、4,4′-メチレンジアニリン、p,p′-エチレンジアニリン、m-またはp-フェニレンジアミン、3,4′-ジアミノジフェニルエーテル、4,4′-ジアミノジフェニ

ルエーテル、4,4′-ジアミノジフェニルスルホン、4,4′-(m-またはp-フェニ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、2,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、4,4′-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミンが挙げられ、好ましくは芳香族ジアミン、さらに好ましくはp-位置換体芳香族ジアミンが用いられる。これらの多価アミン化合物加硫剤は、XHNBR4元系ポリマー100重量部当り約0.1～5重量部、好ましくは約0.2～4重量部の割合で用いられ、これよりも少ない割合で用いられると加硫が不分となり、十分な耐圧縮永久歪特性が得られない。

[0027] XHNBR4元系ポリマーの耐圧縮永久歪特性を改善するために、ジアミン化合物加硫剤と共に1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7(塩)または1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノネン(塩)加硫促進剤を併用する方法、さらにこの加硫系に加えてメルカプトベンツイミダゾール類を併用する方法、芳香族ジアミン化合物加硫剤とグアニジン化合物加硫助剤を併用する方法、さらにこの加硫系にベンゾチアゾリルスルフェンアミド系化合物加硫促進剤を併用する方法なども、適宜採用される。

[0028] XHNBR4元系ポリマーには、可塑剤として一般式

$R^1COO(C_nH_{2n}O)_mCOR^2$

R^1、R^2：それぞれ独立してC_1～C_{14}のアルキル基またはアルケニル基

n：2～4の整数

m：2～30の整数

で表わされるポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物が添加される。

[0029] かかるポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物は、特許文献６に記載されており、次のような化合物が例示されている。化合物名の後には、それに対応する市販品商品名がカッコ書きされている。なお、ポリエチレングリコールはPEGと、ポリプロピレングリコールはPPGと、またポリテトラメチレングリコールはPTMGと、それぞれ略記されている。

PEG(MW200)ジヘプタノエート

PEG(MW300)ジ-2-エチルヘキサノエート(アデカ製品RS700)

PEG(MW600)ジ-2-エチルヘキサノエート(同社製品RS735)

PEG(MW1000)ジデカノエート

PEG(MW300)ジデカノエート

PEG(MW600)ヘプタノエート／ドデカノエート(等量混合物)

PPG(MW400)ジヘプタノエート

PTMG(MW600)ジ-2-エチルヘキサノエート

PEG／PPG等量混合物(MW600)ジヘプタノエート

[0030] 特許文献６には、ポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物は、これをスルホン酸アミド化合物の金属塩と共に結晶化促進剤としてポリエステル樹脂に配合して用いると記載されている。

[0031] 次いでに、特許文献３～４と本発明との違いについて触れておくと、これらの特許文献の一般的な記載ではXHNBR4元系ポリマーへの言及はみられるが、これらの各実施例ではいずれもXHNBR3元系ポリマーが用いられており、また可塑剤としてポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物を用いることについての言及もみられない。また、特許文献３ではXHNBR3元系ポリマーについて燃料油C浸漬試験も行われているが、多環芳香族化合物含有燃料油について行われている訳ではなく、その測定も膨潤試験として行われているだけである。

[0032] ポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物は、XHNBR4元系ポリマー 100重量部当り4～31重量部、好ましくは4～30重量部、さらに好ましくは9～30重量部の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、本発

明の目的とする耐多環芳香族化合物含有燃料油性の改善効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられても、耐多環芳香族化合物含有燃料油性の改善効果が得られない。

[0033] このXHNBR4元系ポリマー中のニトリル含量は、2種以上のNBR系ポリマーを用い、そのときのNBR系ポリマーブレンド物中のニトリル含量であってもよい。2種以上のNBR系ポリマーとしては、共にXHNBR4元系ポリマーのブレンド物だけではなく、XHNBR4元系ポリマーと他のNBR系ポリマー、例えばXHNBR3元系ポリマー等とのブレンド物であってもよい。この場合には、XHNBR3元系ポリマーのブレンド割合は30重量%以下とされる。

[0034] XHNBR4元系ポリマー組成物の調製は、以上の各成分に加え、NBR系ポリマーの場合に普通に採用される他の配合剤、例えばカーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤または充填剤、潤滑剤、加工助剤等を適宜添加し、密閉式混練機、ロール等を用いて混練することによって行われ、それのポリアミン化合物による加硫は、ポリアミン加硫性NBRの加硫条件に従って、約100～200℃、好ましくは約130～200℃、さらに好ましくは約150～200℃で、約30秒間～5時間、好ましくは約3～10分間程度のプレス加硫および必要に応じて行われる約150～200℃、約0.5～24時間のオーブン加硫(二次加硫)によって行われる。

[0035] 補強剤または充填剤としては、生産時の視認性良化を目的とする色付けのために、ホワイトカーボンが好んで用いられる。ホワイトカーボンとしては、シリカ、クレー、けい藻土、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、けい酸カルシウム、無色の各種金属酸化物、マイカ等の少なくとも一種が、ゴム酸性を損なわれない範囲、例えばXHNBR4元系ポリマー100重量部当り約10～200重量部、好ましくは約10～150重量部の割合で用いられる。これらの内、比表面積(BET法)が約30～110m^2／g、好ましくは約30～60m^2／gのシリカが好んで用いられる。

実施例

[0036] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0037] 比較例1

XHNBR4元系ポリマー(日本ゼオン製品Zetpol 3700；CN含量24%)	100重量部
シリカ(東ソー・シリカ製品Nipsil E75；比表面積30～60m^2/g)	70 〃
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル	1 〃
(東邦化学製品フォスファノールRL-210；加工助剤)	
ヘキサメチレンジアミンカーバメート(加硫剤)	3.6 〃
1,3-ジ-o-トリルグアニジン(加硫促進剤)	1.75 〃
PEG(MW：300)ジ-2-エチルヘキサノエート(アデカ製品RS700)	30 〃
4,4′-(α,α′-ジメチルベンゾイル)ジフェニルアミン(老化防止剤)	2 〃

以上の各成分の内、加硫剤および加硫促進剤以外の各成分をニーダで混練した後オープンロールに移し、そこに加硫剤および加硫促進剤を加えて混練した後、180℃、10分間のプレス加硫および180℃、5時間のオーブン加硫(二次加硫)を行い、得られた試験片状の加硫物について、次の各項目の測定を行った。

〔試験A〕耐多環芳香族化合物含有燃料油浸漬後低温性試験(TR試験)：

イソオクタン：エタノール＝74：26(体積比率)混合液に対してフェナントレン8重量%を添加した試験液に、試験片状加硫物を60℃、70時間浸漬した後、100℃で24時間乾燥させたものを室温条件下で24時間放置したものについて、TR-10(℃)値を測定し、その値が-25℃以下のものを◎、-24～-23℃のものを○、-22～-21℃のものを△、-20℃以上のものを×と評価

〔試験B〕耐燃料油膨潤試験：

Fuel B：EtOH＝74：26(体積比率)混合液に、試験片状加硫物を60℃、70時間浸漬した後の体積変化率を測定

なお、Fuel Bは、イソオクタン：トルエン＝7：3(体積比率)混合液である

測定された体積変化率が+64%以下のものを◎、+65～+69%のものを○、+70～+74%のものを△、+75%以上のものを×として評価した

〔試験C〕低温弾性回復試験(TR試験)：

TR-10(℃)値を測定し、その値が-30℃以下のものを◎、-25～-29℃のもの

を○、-25℃を超えるものを×として評価した

常態物性：

硬さ(タイプAデュロメータ硬さ、最大値)、引張強さ、切断時伸びを測定

圧縮永久歪：

Oリング(G25)について、120℃、70時間放置後の値を測定

[0038] なお、上記各種試験において、試料の作製および測定方法は、加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムに関するJIS規格に基づくものとする

ISO 23529に対応するJIS K6250 2006：ゴム-物理試験方法通則

ISO 48に対応するJIS K6253 1997：硬さの求め方

ISO 1817に対応するJIS K6258 2003：耐液性の求め方

ISO 812に対応するJIS K6261 2006：低温特性の求め方

ISO 37に対応するJIS K6251 2010：引張特性の求め方

ISO 815に対応するJIS K6262 2006：常温、高温および低温における圧縮永久歪の求め方

ISO 3601-1に対応するJIS B2401 2012：Oリング

[0039] 実施例１～６、比較例２～９

比較例１において、4元系XHNBRであるZetpol 3700と共にまたはそれに代り、

Zetpol 3610：XHNBR4元系ポリマー(CN含量21%)

Zetpol 2510：XHNBR3元系ポリマー(CN含量36%)

が用いられ、また可塑剤量も種々変更して用いられた。

[0040] 以上の各実施例および比較例で得られた結果は、用いられたポリマーおよび可塑剤各成分量(単位：重量部)と共に、次の表１～２に示される。

表１

	比1	比2	実1	実2	比3	比4	実3	比5
〔ポリマー成分〕								
Zetpol 3700(4元系)	100	75	50		100	75	50	
Zetpol 3610(4元系)		25	50	100		25	50	

Zetpol 2510(3元系)									100
CN含量	(%)	24	23.25	22.5	21	24	23.25	22.5	36
〔可塑剤〕									
RS700		30	30	30	30	20	20	20	20
〔物性評価結果〕									
試験A									
TR-10	(℃)	-14	-19	-21	-25	-18	-20	-23	-14
〃 評価		×	×	△	◎	×	×	○	×
試験B									
体積変化率	(%)	+44	+50	+55	+65	+50	+55	+59	+45
〃 評価		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
試験C									
TR-10	(℃)	-35	-36	-38	-42	-33	-35	-33	-28
〃 評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
常態物性									
硬さ		73	71	71	67	75	75	74	74
引張強さ	(MPa)	9.2	9.77	9.25	8.78	10.8	10.7	10.7	18
破断時伸び	(%)	190	200	180	180	190	180	190	190
圧縮永久歪									
(20℃、70hr)	(%)	15	18	19	21	17	19	20	19

表２

	実4	実5	比6	比7	実6	比8	比9
〔ポリマー成分〕							
Zetpol 3700(4元系)	50	25	100	75	50	100	
Zetpol 3610(4元系)	50	75		25	50		100
CN含量 (%)	22.5	21.75	24	23.25	22.5	24	21
〔可塑剤〕							

RS700	15	15	10	10	10		
〔物性評価結果〕							
試験A							
TR-10 (℃)	-23	-26	-19	-20	-23	-15	-27
〃 評価	○	◎	×	×	○	×	◎
試験B							
体積変化率 (%)	+63	+68	+56	+61	+65	+61	+83
〃 評価	◎	○	◎	◎	○	◎	×
試験C							
TR-10 (℃)	-33	-34	-28	-29	-31	-23	-28
〃 評価	◎	◎	○	○	◎	×	○
常態物性							
硬さ	76	75	79	79	78	83	81
引張強さ (MPa)	11.2	11.1	12.6	12	11.6	14.3	14.4
破断時伸び (%)	170	180	190	170	140	140	170
圧縮永久歪							
(20℃、70hr)(%)	21	23	17	18	21	16	29

[0041] 表１～２に示された結果から、試験AでのTR-10値が-23℃以下、好ましくは-25℃以下であると共に、試験Bでの体積変化率が+69%以下、好ましくは+64%以下であり、かつ試験CでのTR-10値が-25℃以下、好ましくは-30℃以下である、多環芳香族化合物含有燃料油中浸漬後にすぐれた低温特性を示すポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物が本発明によって提供される。

請求の範囲

[請求項1] α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ジエン系単量体単位、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単位およびそれ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を有し、α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含量が21.0～23.0重量%で、ヨウ素価が120以下であるポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム100重量部当り、4～31重量部のポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物を配合してなり、多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬した後の耐寒性にすぐれたポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。

[請求項2] α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含量が21.0～22.5重量%のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムが用いられた請求項１記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。

[請求項3] α,β-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含量が21.0～22.0重量%のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムが用いられた請求項１記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。

[請求項4] 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単位と共に用いられる、それ以外のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位をポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム中30重量%以下の割合で有する、ポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴムが用いられた請求項１記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。

[請求項5] α,β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位が、C_1～C_8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位、C_2～C_8のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位またはメタクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位およびα,β-エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル単量体単位の少なくとも一種である請求項４記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組

成物。

[請求項6] ポリアルキレングリコールの脂肪族カルボン酸ジエステル化合物として、一般式 $R^1COO(C_nH_{2n}O)_mCOR^2$（ここで、$R^1$、$R^2$はそれぞれ独立して$C_1$～$C_{14}$のアルキル基またはアルケニル基であり、nは2～4の整数、mは2～30の整数である）で表わされる化合物が用いられた請求項１記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。

[請求項7] 多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬されるシール材の加硫成形材料として用いられる請求項１、２、３または４記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物。

[請求項8] 請求項７記載のポリアミン加硫性高飽和ニトリルゴム組成物を加硫成形して得られた、多環芳香族化合物含有燃料油中に浸漬して用いられるシール材。

[請求項9] インテークマニホールドガスケットとして用いられる請求項８記載のシール材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/060502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L9/02(2006.01)i, *C08K5/17*(2006.01)i, *C08L71/02*(2006.01)i, *C09K3/10*(2006.01)i, *F16J15/10*(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)
C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C09K3/10, F16J15/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2010-024452 A (Lanxess Deutschland GmbH), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0004], [0040], [0073] & US 2010/0029857 A1 & EP 2145920 A1 & CA 2671558 A & CN 101629005 A & KR 10-2010-0008346 A & TW 201020284 A & RU 2009126757 A & CA 2671558 A1	1-9
Y	JP 2012-214535 A (Iwakami Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; paragraphs [0027] to [0029] (Family: none)	1-9

☒ 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 April, 2013 (26.04.13)	14 May, 2013 (14.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/060502

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-317544 A (3M Innovative Properties Co.), 07 November 2003 (07.11.2003), claim 1; paragraph [0016] (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-288303 A (NOK Corp.), 16 October 2001 (16.10.2001), claim 1; paragraph [0011] (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-195881 A (NOK Corp.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; paragraph [0008] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-082161 A (NOK Corp.), 19 March 2003 (19.03.2003), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2007/094158 A1 (NOK Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text & EP 1985657 A1 & KR 10-2008-0100423 A & CN 101384660 A	1-9
A	WO 2007/094447 A1 (NOK Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text & EP 1985658 A1 & KR 10-2008-0100424 A & CN 101384661 A	1-9
A	JP 2000-017118 A (JSR Corp.), 18 January 2000 (18.01.2000), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2008/038465 A1 (ADEKA Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text & US 2010/0113710 A1 & EP 2077298 A1 & CN 101522796 A & KR 10-2009-0075688 A & TW 200819487 A	1-9
A	JP 2003-342422 A (Uchiyama Manufacturing Corp.), 03 December 2003 (03.12.2003), entire text (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/060502

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 9-003246 A (NOK Corp.), 07 January 1997 (07.01.1997), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６０５０２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L9/02(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, F16J15/10(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.　C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C09K3/10, F16J15/10

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y	JP 2010-024452 A (ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハー) 2010.02.04, 特許請求の範囲, 【0004】, 【0040】, 【0073】 & US 2010/0029857 A1 & EP 2145920 A1 & CA 2671558 A & CN 101629005 A & KR 10-2010-0008346 A & TW 201020284 A & RU 2009126757 A & CA 2671558 A1	1-9
Y	JP 2012-214535 A (株式会社イワカミ) 2012.11.08, 特許請求の範囲, 【0027】-【0029】 (ファミリーなし)	1-9

☑　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 ２６．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １４．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　４０５０ 井上　政志 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
Y	JP 2003-317544 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 2003.11.07, 請求項 1, 【0016】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-288303 A (エヌオーケー株式会社) 2001.10.16, 請求項 1, 【0011】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2008-195881 A (ＮＯＫ株式会社) 2008.08.28, 特許請求の範囲, 【0008】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-082161 A (エヌオーケー株式会社) 2003.03.19, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2007/094158 A1 (ＮＯＫ株式会社) 2007.08.23, 全文 EP 1985657 A1 & KR 10-2008-0100423 A & CN 101384660 A	1-9
A	WO 2007/094447 A1 (ＮＯＫ株式会社) 2007.08.23, 全文 EP 1985658 A1 & KR 10-2008-0100424 A & CN 101384661 A	1-9
A	JP 2000-017118 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2008/038465 A1 (株式会社ＡＤＥＫＡ) 2008.04.03, 全文 US 2010/0113710 A1 & EP 2077298 A1 & CN 101522796 A & KR 10-2009-0075688 A & TW 200819487 A	1-9
A	JP 2003-342422 A (内山工業株式会社) 2003.12.03, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-003246 A (エヌオーケー株式会社) 1997.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-9