

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5514741号
(P5514741)

(45) 発行日 平成26年6月4日 (2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日 (2014.4.4)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 236/12 (2006.01) C O 8 F 236/12
C O 8 F 2/22 (2006.01) C O 8 F 2/22
C O 8 F 6/22 (2006.01) C O 8 F 6/22
C O 8 F 8/04 (2006.01) C O 8 F 8/04

請求項の数 9 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2010-544659 (P2010-544659)	(73) 特許権者	505422707
(86) (22) 出願日	平成21年1月16日 (2009.1.16)		ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2011-511112 (P2011-511112A)		ドイツ・50569・ケルン・ケネディブ ラッツ・1
(43) 公表日	平成23年4月7日 (2011.4.7)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/050465		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02009/095317	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成21年8月6日 (2009.8.6)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成22年9月27日 (2010.9.27)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	08150757.6		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成20年1月29日 (2008.1.29)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルチオ末端基を任意に含有してもよく、任意に水素化されていてもよいニトリルゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の α 、 β -不飽和ニトリルと、少なくとも1種の共役ジエンと、任意選択で場合により1種以上のさらなる共重合可能なモノマーの繰り返し単位を含み、ニトリルゴムに対して4～25 ppmの範囲の塩素含有量を有する、ニトリルゴム。

【請求項 2】

2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオおよび/または2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび/または2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび/または2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-チオ末端基を有する、請求項1に記載のニトリルゴム。

【請求項 3】

分子量調節剤の存在下、少なくとも1種の α 、 β -不飽和ニトリルと、少なくとも1種の共役ジエンと、任意選択で場合により1種以上のさらなる共重合可能なモノマーとのエマルジョン重合によってニトリルゴムを製造方法であって、重合時に得られ且つニトリルゴムを含有するラテックスを凝集させ、次に、凝集したニトリルゴムを洗浄する製造方法において、

(i) エマルジョン重合で得られるラテックスが、凝集前に少なくとも6のpHを有し、

(ii) ラテックスの凝集を、沈殿剤として、一価、二価または三価の金属の少なくとも1種の塩（塩化物であってもよい）を用いて行い、

(i i i) ラテックスの凝集を、共沈剤として、任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルの存在下で行い、

(i v) ラテックスの凝集および／または凝集したラテックスの処理を、前記の一価、二価または三価の金属の塩 (i i) が塩化物ではない場合には、塩化物イオンを含有する水を用いて行う、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 4】

得られたニトリルゴムに、次に (i) メタセシス反応のみ、あるいは (i i) メタセシス反応とそれに続く水素化、あるいは (i i i) 水素化のみをほどこす、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の製造方法により得ることができる、任意に水素化されていてもよいニトリルゴム。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の少なくとも 1 種のニトリルゴムあるいは請求項 5 に記載の少なくとも 1 種の任意に水素化されていてもよいニトリルゴムと、少なくとも 1 種の架橋剤と、任意選択で場合によってはさらなる添加剤とを含有する、加硫可能な混合物。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の少なくとも 1 種のニトリルゴムあるいは請求項 5 に記載の少なくとも 1 種の任意に水素化されていてもよいニトリルゴムと、少なくとも 1 種の架橋剤と、任意選択で場合によってはさらなる添加剤とを混合することによる、請求項 6 に記載の加硫可能な混合物を製造する方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の加硫可能な混合物を、成形プロセスで、好ましくは射出成形プロセスにより加硫化する、成形品を製造する方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法によって得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニトリルゴム、それを製造する方法、このニトリルゴムに基づく加硫可能な混合物ならびに、これらの混合物から加硫物を製造するための方法、このようにして得られる加硫物に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の目的で、略して「NBR」とも呼ばれるニトリルゴムは、少なくとも 1 種の α , β -不飽和ニトリルと、少なくとも 1 種の共役ジエンと、任意選択で場合によっては 1 種以上のさらなる共重合可能なモノマーとのコポリマーまたはターポリマーであるゴムである。

【0003】

このようなニトリルゴムならびに、当該ニトリルゴムを製造するための方法は公知である。たとえば、(非特許文献 1) ならびに(非特許文献 2) を参照されたい。

【0004】

ニトリルゴムは、たとえば、自動車部門でのシール、ホース、弁シール、制振素子ならびに、石油採掘現場でのホース、ステータおよびボアホールシール、さらには航空産業や電気産業、機械工学、海洋工学におけるさまざまな構成要素など、極めて広範囲にわたる応用分野で用いられている。異なる使用形態に対応するには、ニトリルゴムに有害作用(ニトリルゴムが接触する構成要素に対する腐蝕など)がないことが重要である。水、水を含む溶媒や燃料、水蒸気ならびに、金属または金属を含む構成要素と接するあるいは接触することになるゴム部品の場合は特にそうである。このような部品には、特に、シール

10

20

30

40

50

、ホース、ダイアフラムがある。対応するゴム製品には、たとえば、Ｏーリングおよびフラットシール、冷却器のホース、サーボ制御ホース、エアコンのホース、断熱ホース、流体軸受用のダイアフラムまたはダイアフラムポンプなどがある。

【０００５】

NBRはエマルジョン重合によって製造されるが、その過程では、まずNBRラテックスが得られる。このラテックスを凝集させ、NBR固体を単離する。この凝集を実施する目的で、極めて広範囲にわたる変形例がある。凝集には通常、塩と酸を使用する。言及のある目的は通常、電解質の量をできるだけ低く維持することである。

【０００６】

凝集には、塩と酸を使用する。金属塩によるラテックスの凝集時、塩化カルシウム、塩化マグネシウムまたは硫酸アルミニウム形態などの多価金属イオンの場合より、塩化ナトリウム形態などの一価金属イオンの場合のほうが、かなり多量の電解質が必要であることが知られている（（非特許文献３））。また、多価金属イオンを使用すると「製品に少なくとも若干は乳化剤が含まれて」しまうことも公知である（（非特許文献４））。（非特許文献５）によれば、「使用する電解質を極めて慎重に再度洗い流す必要があるばかりでなく、最終製品もプロセスバッチの触媒や乳化剤を含まないものでなければならない。たとえ少量でも電解質が残っていると、圧縮成形や射出成形後の部品が濁って曇りが生じ、電気特性が損なわれ、最終製品の吸水性が高くなってしまう」（引用）。当該ニトリルゴムの不純物のタイプと量ならびに、これが他の成分と接触してニトリルゴム成形品の特性に対しておよぼす影響についてのそれ以上の正確な詳細は、示されていない。

【０００７】

（特許文献１）には、エマルジョン状態でのブタジエンとアクリロニトリルのフリーラジカル共重合のための方法が開示されている。この方法は、モノマーとtertドデシルメルカプタンなどの分子量調節剤に合わせてコンピュータをうまく活用した特有の計量プログラムによって制御され、そこでは得られるラテックスを酸媒質中での凝集によって処理して、固体ゴムを製造する。この方法では、凝集に酸を使うため乳化剤として用いる樹脂石鹼および／または脂肪酸石鹼がゴムの中に残る、すなわち、他の方法で場合のように洗い流されてしまうことがないのが大きな利点のひとつであるとされている。そこでは、NBRの特性が優れているという利点に加えて、その方法に伴う費用面での改善と、洗い流された乳化剤による廃水汚染問題の回避が特に強調されている。また、得られるアクリロニトリルを１０～３０重量％含有するブタジエン－アクリロニトリルコポリマーが、弾力があって低温特性に優れ、耐膨潤性が増して加工性の点でも有利であると述べられている。ニトリルゴムの加硫速度と加硫後のNBRの特性プロファイルに影響し得る指標については、この特許の教示内容には記載されていない。これらのニトリルゴムの不純物のタイプと量に関する詳細は示されていない。（特許文献１）では、これらのニトリルゴムを用いて製造される加硫物の金属腐食性に関する詳細は示されていない。

【０００８】

（特許文献２）によれば、マグネシウム塩を用いてアミンの存在下で凝集を実施する。たとえば、ジエチレントリアミンと塩化マグネシウムの組み合わせを使用する。

【０００９】

（特許文献３）には、メチルセルロースと、水溶性アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムまたは亜鉛塩とによって、ゴムの水性分散液からゴムを沈殿可能であることが開示されている。好ましいのは、水溶性の塩として塩化ナトリウムを用いることである。乳化剤、触媒残渣などの外来成分を実質的にまったく含まない凝塊が得られることが、この方法の利点のひとつであると述べられている。これらの異物は凝塊を分離する際に水と一緒に除去されるため、残渣があってもさらに水を用いることで完全に洗い流される。このように製造されるゴムの加硫挙動に関する情報は記載されていない。（特許文献４）では、メチルセルロースの代わりに、（ゴムに対して）０．１～１０重量％の水溶性C₂～C₄アルキルセルロースまたはヒドロキシアルキルセルロースを助剤として（ゴムに対して）０．０２～１０重量％の水溶性アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムま

たは亜鉛塩と併用して、ゴムラテックスの電解質凝集を実施する。ここでも、好ましいのは、水溶性の塩として塩化ナトリウムを用いることである。凝塊を機械的に分離し、任意に水洗し、残った水を除去する。ここでも、異物は、(特許文献3)の場合と同様に、凝塊を分離する際に基本的には水と一緒に完全に除去され、残渣があっても水でさらに洗う際に完全に洗い流されると述べられている。これらのニトリルゴムにおける不純物の残留量に関する詳細は示されていない。さらに、(特許文献3)と(特許文献4)のどちらにも、いくつかの不純物がこれらのニトリルゴムを用いて製造される加硫物の金属腐食特性に対しておよぼす影響に関する詳細は示されていない。

【0010】

(特許文献5)(Goodyear)には、保存安定性が改善され(70℃/28日)、全加硫速度が高い(TC90)ニトリルゴムラテックスを処理するための方法が記載されている。ラテックスの凝集には、塩と酸、特に硫酸との混合物を使用する。この方法は、クラムを洗浄するにあたって狭いpH範囲を維持することが特徴であり、洗浄水のpHは5~8、好ましくは5.5~7.5、特に好ましくは6~7の範囲である。水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウムを用いてpHを調節するが、水酸化ナトリウムの使用が好ましい。ニトリルゴムを安定させるために、アルキル化アリールホスファイトを主成分とし、特に立体障害フェノールと併用したアルキル化アリールホスファイトの劣化抑制剤を用いる。洗浄後、残りの水分含有量が7~10重量%になるまでゴムクラムをスクリー装置で脱水し、続いて熱を加えて乾燥させる。

【0011】

(特許文献6)では、0.02~0.25重量%の水溶性カルシウム塩を用いる場合、より少量の(ヒドロキシ)アルキルセルロースによって、ゴムの水性分散液からゴムを沈殿させ、単離することができる。また、この方法では、乳化剤、触媒残渣などの外来成分を基本的にまったく含まない極めて純度の高い凝塊が得られるという利点もあると述べられている。これらの異物は凝塊を分離する際に水と一緒に除去するため、残渣があっても水で洗い流すことができる。また、凝集にカルシウム塩を用いることにより単離後のゴムの特性が悪影響を受けないとされている。むしろ、加硫特性が損なわれず、十分に満足のいくゴムが得られると述べられている。同公報の記載によれば、これは驚くべきことである。カルシウムまたはアルミニウムイオンなどの多価金属イオンによって分散液からポリマーを沈殿させると、ゴム特性の劣化が頻繁に認められるためである。この点については、(非特許文献6)が実例として提示されている。対照的に、(特許文献6)のゴムには、たとえば初期加硫および/または全加硫の速度低下または悪化がまったく認められない。これらのニトリルゴムにおける不純物の残留量に関する詳細は示されていない。(特許文献6)でも同様に、当該不純物による考え得る影響について何ら情報は示されていない。

【0012】

上述した特許の場合と同様に、(特許文献7)の目的も、ラテックスの凝集に必要な電解質の量を大幅に低減することにある。(特許文献7)の教示内容によれば、これは、ラテックスの電解質凝集時、植物ベースのタンパク質状物質または多糖(スターチなど)のいずれかと、必要に応じて無機凝集剤(coagulate)ならびに助剤としての水溶性ポリアミン化合物を用いることで達成される。無機凝集剤(coagulate)として好ましいのは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩である。特定の添加剤を用いると、ラテックスの定量的凝集用の塩の量を減らすことが可能になる。これらのニトリルゴムにおける不純物の残留量に関する詳細は示されていない。さらに、これらのニトリルゴムを主成分とする加硫物中の当該不純物による影響に関する詳細は示されていない。

【0013】

(特許文献8)によれば、金属塩を用いてスチレンーブタジエンゴムのラテックスを凝集させるのではなく、硫酸とゼラチンとの組み合わせ(「グルー」)を用いて実施する。この場合、水性媒質のpHが6未満の値になるように硫酸の量と濃度を選択する。ラテックスの凝集時に容易に濾別可能かつ容易に洗浄可能な非干渉性の離散的ゴムクラムを形成

できると都合がよいとも述べられている。(特許文献8)の教示内容に基づいて得られるスチレン-ブタジエンゴムは、ゼラチンを添加することなく塩で凝集させたゴムよりも吸水性が低く、低灰分で高電気抵抗である。

【0014】

(特許文献8)には、硫酸とゼラチンとを用いる凝集が、ゴムの保存安定性、加硫速度、加硫特性、特にモジュラスに対して、どのように影響するのかについては開示されておらず、対応する加硫物の金属腐食性についての疑問に関する開示もされていない。

【0015】

(特許文献9)では、実験データに基づいて、塩化ナトリウムまたは塩化カルシウムなどの無機塩を用いる従来技術によるニトリルゴムラテックスの凝集では、ナトリウム、カリウムおよびカルシウムの含有量が極めて高くなり、ならびにかなりの量の乳化剤もニトリルゴムに残留する旨が記載ならびに実証されている。これは望ましくないものであり、(特許文献9)によれば、極めて純粋なニトリルゴムを得る目的で、ニトリルゴムラテックスの凝集時に、無機塩に代えて水溶性のカチオンポリマーを使用する。前記水溶性のカチオンポリマーは、たとえば、エピクロロヒドリンとジメチルアミンとを主成分とするものである。そこから得られる加硫物は、水中での保管時の膨潤性が低めで、電気抵抗は高めである。当該特許明細書に記載されたような特性の改善が得られるのは、純粋な質において、生成物中の残留カチオン量が最小限なのが理由である。観察される現象に関して、それ以上の説明はなされていない。

【0016】

(特許文献10)の目的は、高純度のニトリルゴムを提供することにある。このニトリルゴムを製造するには、乳化剤としての脂肪酸および／または樹脂酸塩の存在下でエマルジョン重合を実施した後、pH値6以下の酸を添加し、任意に沈殿剤を添加してラテックスを凝集させる。酸としては、所望のpH値を設定できるようにする、あらゆる鉱酸および有機酸を用いることができる。追加の沈殿剤としては、たとえば、無機酸のアルカリ金属塩を用いることができる。さらに、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース、カルボキシ化セルロース、カチオン性およびアニオン性ポリ電解質またはこれらの混合物などの沈殿助剤の添加もできることに触れられてはいるが、実験では示されていない。ここで形成される脂肪酸および樹脂酸は、後の工程でアルカリ金属水酸化物の水溶液によって洗い流され、最終的には残留含水量が20%未満になるまでポリマーを剪断する。これによって、残留乳化剤含有量ならびに、カチオン含有量(ナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウム含有量)が極めて少ないニトリルゴムが得られる。2つの実施例に記載のニトリルゴムの塩化物含有量は、90ppmと111ppmである。(特許文献10)には、ニトリルゴムの所望の生成について何の情報もない。特に、(特許文献10)には、どんな要因が関連の加硫物の加硫速度と特性プロファイル、特にその金属腐食性に影響するのかが示されていない。

【0017】

(特許文献11)、(特許文献12)、(特許文献13)には各々、不飽和ニトリルおよび共役ジエンを主成分とするニトリルゴムが記載されている。いずれのニトリルゴムも、10~60重量%の不飽和ニトリルを含有し、Mooney粘度が15~150の範囲であるか、(特許文献11)によれば、15~65の範囲であり、いずれもモノマー単位100モルあたり少なくとも0.03モルのC₁₂~C₁₆アルキルチオ基を有する。このアルキルチオ基は、少なくとも3つの第三炭素原子と、この第三炭素原子のうちの少なくとも1つに直接結合された硫黄原子とを有する。

【0018】

ニトリルゴムはいずれの場合も、「連鎖移動剤」として機能し分子量調節剤として対応の構造を有するC₁₂~C₁₆アルキルチオールが存在下で製造され、こうしてC₁₂~C₁₆アルキルチオールが末端基としてポリマー鎖に取り込まれる。

【0019】

(特許文献13)のニトリルゴムの場合、コポリマー中の不飽和ニトリルの組成分布幅

10

20

30

40

50

「 ΔAN 」(AN =アクリロニトリル)が3~20の範囲であると述べられている。これらを製造するための方法は、重合開始時には全モノマー量の30~80重量%しか使用せず、重合転化率が20~70重量%に達した時点でのみモノマーの残量を供給するという点で、(特許文献11)の方法とは異なる。

【0020】

(特許文献12)のニトリルゴムの場合、数平均分子量 M_n が35000未満の低分子量画分を3~20重量%含有すると述べられている。これを製造するための方法は、重合前にはモノマー混合物に10~95重量%のアルキルチオールしか混合せず、重合転化率が20~70重量%に達してからアルキルチオールの残量を供給する点で、(特許文献11)の方法とは異なる。

【0021】

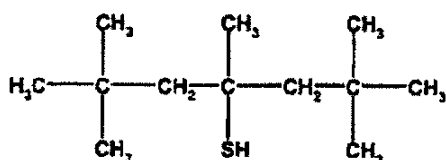
ラテックスの凝集に関しては、上記3つの特許出願(特許文献11)、(特許文献12)、(特許文献13)にはいずれも、どのような凝集剤でも使用できると述べられている。無機凝集剤として、塩化カルシウムおよび塩化アルミニウムが記載されており、用いられる。(特許文献12)および(特許文献13)によれば、好ましい一実施形態は、実質的にハロゲンを含まず、非イオン系界面活性助剤の存在下にて、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムなどのハロゲンを含まない金属塩を用いるラテックス凝集によって得られるニトリルゴムにある。実質的にハロゲンを含まないニトリルゴムを得るために好ましいのは、硫酸アルミニウムまたは硫酸マグネシウムを用いて凝集することだとされている。実施例でこのようにして製造されるニトリルゴムは、ハロゲン含有量が3 ppm以下である。この種のニトリルゴムで塩化物が3 ppmであれば、低金属腐食性の加硫物が得られることが分かっている。塩化物含有量がより高いニトリルゴムの製造と、それを用いて製造される加硫物の金属腐食性については、何ら言及されていない。

【0022】

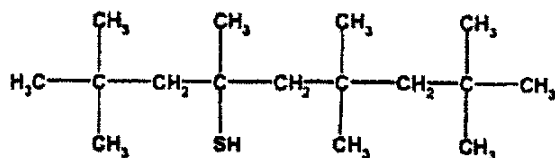
(特許文献11)、(特許文献13)、(特許文献12)によれば、ニトリルゴム製造用の分子量調節剤としての化合物2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールおよび2, 2, 4, 6, 6, 8, 8-ヘプタメチルノナン-4-チオールの形でのアルキルチオールを用いることが重要である。ここでは、従来の公知tert-ドデシルメルカプタンを調節剤として用いると、特性の点で劣るニトリルゴムが得られることが、明確に指摘されている。

【化1】

2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン
-4-チオール



2, 2, 4, 6, 6, 8, 8-ヘプタメチルノナン
-4-チオール



【0023】

(特許文献11)、(特許文献13)、(特許文献12)に基づいて製造されるニトリルゴムは、好都合な特性プロファイルすなわちゴム混合物の加工性の良さをもち、加工時に低金型汚染性を可能にすると述べられている。得られる加硫物は、低温耐性と耐油性の組み合わせが良好で、機械的特性も優れていると述べられている。また、重合転化率が75%を超え、好ましくは80%を超える高さであるため、ニトリルゴムの製造時に高い生産性を実現でき、特に射出成形用NBRの場合に、硫黄または過酸化物を用いる加硫時の

加硫速度が高いとも述べられている。また、ニトリルゴムの初期加硫時間が短く、架橋密度は高いことも示されている。(特許文献11)、(特許文献13)、(特許文献12)に基づいて製造されるニトリルゴムの高速加硫の証拠として、初期加硫時間(「スコーチ時間」として公知の(「T₅」として測定))が示されているが、これは単に初期加硫速度を測定したものにすぎない。

【0024】

この点について、(特許文献11)には、特に、NBRに最小限の量の乳化剤および沈殿剤しか残らないように、乳化剤および沈殿剤の使用量を最小限に抑えるなど高加硫速度を設定するための多くの方法がすでに提案されている旨が示されている。

【0025】

(特許文献14)には、機械的特性が良好で、特にモジュラス300値が高い、高速に加硫化されるニトリルゴムが記載されている。これは、一般式(I)によるイオン指数(「II」)が7~26ppm×mol/gの範囲である。イオン指数は以下のように定義される。

【数1】

$$\text{イオン指数} = \frac{3c(\text{Ca}^{2+})}{40 \text{ g/モル}} - \left[\frac{c(\text{Na}^+)}{23 \text{ g/モル}} + \frac{c(\text{K}^+)}{39 \text{ g/モル}} \right] \quad (\text{I})$$

式中、 $c(\text{Ca}^{2+})$ 、 $c(\text{Na}^+)$ 、及び $c(\text{K}^+)$ は、ニトリルゴム中のカルシウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンの濃度をppmで示す。実施例に記載された、当該発明によって製造されるニトリルゴムは、Caイオン含有量が325~620ppmの範囲であり、Mgイオン含有量が14~22ppmの範囲である。実施例中の当該発明によらない例中のニトリルゴムは、Caイオン含有量が540~1290ppmの範囲、Mgイオン含有量が2~34ppmの範囲である。このような高速に加硫されるニトリルゴムを得るには、一価金属塩と任意に最大5重量%の二価金属塩の存在下で凝集させ、凝集と以後の洗浄時の温度を少なくとも50℃にする。(特許文献14)には、これらのニトリルゴムから製造される加硫物の考え得る金属腐食性に関する詳細な記述は含まれていない。

【0026】

(特許文献15)には、特に、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオおよび/または2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび/または2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび/または2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-チオ末端基を含有し、カルシウムイオン含有量がニトリルゴムに対して少なくとも150ppm、好ましくは ≥ 200 ppmであり、塩素含有量がニトリルゴムに対して少なくとも40ppmである、保存安定性の高いニトリルゴムが記載されている。当該発明による実施例で製造されるニトリルゴムのCaイオン含有量は171~1930ppmであり、Mg含有量は2~265ppmである。当該発明によらない比較例のCaイオン含有量は2~25ppmであり、Mgイオン含有量が225~350ppmである。このような保存安定性の高いニトリルゴムは、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムまたはリチウムを主成分とする少なくとも1種の塩の存在下でラテックスを凝集させ、凝集または洗浄をCa塩またはCaイオン含有洗浄水の存在下かつCl含有塩の存在下で実施すると得られる。当該発明による実施例の塩素含有量は、49~970ppmの範囲にあり、当該発明ではない比較例では25~39ppmの範囲にある。しかしながら、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムまたは硫酸カリウムアルミニウムなどの塩化物を含まない沈殿剤を用いて凝集を実施した後、脱イオン水で洗浄する場合に限っては、さらに低い塩素含有量の25~30ppmも得られる。(特許文献15)には、この種のNBR加硫物の金属腐食性については何も記載されてい

10

20

30

40

50

い。

【0027】

(特許文献16)には、一般式(II)

【数2】

$$II = 3 \left[\frac{c(Ca^{2+})}{40 \text{ g/モル}} + \frac{c(Mg^{2+})}{24 \text{ g/モル}} \right] - \left[\frac{c(Na^+)}{23 \text{ g/モル}} + \frac{c(K^+)}{39 \text{ g/モル}} \right] \quad (II)$$

(式中、 $c(Ca^{2+})$ 、 $c(Mg^{2+})$ 、 $c(Na^+)$ 、及び $c(K^+)$ は、ニトリル
 ゴム中のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオ
 ンの濃度をppmで示す)によるイオン指数(「II」)が0~60ppm×mol/g
 の範囲、好ましくは10~25ppm×mol/gの範囲であり、Mgイオン含有量がニ
 トリルゴムに対して50~250ppmである別の高速加硫ニトリルゴムが記載されてい
 る。当該発明によって製造されるニトリルゴムの例では、Caイオン含有量 $c(Ca^{2+})$
 が163~575ppmの範囲であり、Mgイオン含有量 $c(Mg^{2+})$ が57~64
 ppmの範囲である。当該発明によらないニトリルゴムの例では、Caイオン含有量 $c(Ca^{2+})$
 が345~1290ppmの範囲であり、Mgイオン含有量 $c(Mg^{2+})$ が2~440ppmの範囲である。特定の指標に準じてラテックスを凝集させると、そのよ
 うなニトリルゴムが得られ、マグネシウム塩を用いる凝集の前にはラテックスを45℃未
 満の温度に設定する。(特許文献16)には、この方法で得られるニトリルゴムの塩素含
 有量ならびに、そこから製造される加硫物の金属腐食性に関する詳細は、何ら含まれてい
 ない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【特許文献1】旧東独特許出願公開第154 702号明細書

【特許文献2】特公昭48-027902号(特願昭44-032322号)公報

【特許文献3】独特許出願公開第23 32 096A号明細書

【特許文献4】独特許出願公開第24 25 441A号明細書

【特許文献5】米国特許第5, 708, 132号明細書

【特許文献6】独特許出願公開第27 51 786A号明細書

【特許文献7】独特許出願公開第30 43 688A号明細書

【特許文献8】米国特許第2, 487, 263A号明細書

【特許文献9】米国特許第4, 920, 176A号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第1 369 436A号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第0 692 496A号明細書

【特許文献12】欧州特許出願公開第0 779 301A号明細書

【特許文献13】欧州特許出願公開第0 779 300A号明細書

【特許文献14】独特許出願公開第102007024011号明細書

【特許文献15】独特許出願公開第102007024008号明細書

【特許文献16】独特許出願公開第102007024010号明細書

【非特許文献】

【0029】

【非特許文献1】W. Hofmann, Rubber Chem. Technol.
 36 (1963) 1

【非特許文献2】Ullmann's Encyclopedia of Indust
 rial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft,
 Weinheim, 1993, pp. 255~261

【非特許文献3】Kolloid-Z. 154, 154 (1957)

【非特許文献4】Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, p. 484

【非特許文献5】Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, p. 479

【非特許文献6】Houben-Weyl (1961), Methoden der Org. Chemie, Makromolekulare Stoffe 1, pp. 484/485

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

合成ゴムに基づくシーリング材に対する高い需要のため、本発明の目的は、ニトリルゴム（その加硫物の腐食性が極めて低く、よって、あらゆるタイプのシールの製造に適している）を提供すること、ならびに当該ニトリルゴムを高い信頼性で製造するための新規の方法を開発することであり、この方法は、微粒子のないラテックスの定量的沈殿が起こるように（すなわち透明な漿液を得るため）少量の沈殿剤を用いてのニトリルゴムラテックスの凝集を可能にする。同時に、ここでは過剰に大きなゴムクラム（ラテックスまたは沈殿剤を含まない）が形成されず、生成物中に残る乳化剤残留物が少ない（ラテックス漿液中および廃水中の高COD負荷に相当する）ことを目指していた。また、ニトリルゴムが

20

【0031】

驚くべきことに、ニトリルゴムがある特定の塩素含有量を有する場合に、良好な保存安定性と、同時に高加硫速度（ $t_{90} - t_{10}$ ）と、非常に良好な加硫特性と、低い金属腐食性とを有するニトリルゴムが得られることを発見した。

【課題を解決するための手段】

【0032】

したがって、本発明は、少なくとも1種の α 、 β -不飽和ニトリルと、少なくとも1種の共役ジエンと、任意選択により場合によっては1種以上のさらなる共重合可能なモノマーとの繰り返し単位を含み、ニトリルゴムに対して4~25 ppm、好ましくは5~23 ppmの範囲の塩素含有量を有するニトリルゴムを提供する。

30

【0033】

このようなニトリルゴムは、従来技術からこれまでに公知になっていない。

【0034】

本発明のニトリルゴムの塩素含有量：

本発明のニトリルゴムの塩素含有量は、DIN EN 14582に基づく方法で、以下のようにして測定される。方法A：対象のニトリルゴム試料を、Parr圧力容器中で、過酸化ナトリウムおよび硝酸カリウムの溶融物中で消化させる。得られる溶融物を亜硫酸塩溶液と混合し、硫酸で酸性化する。得られた溶液中で、形成された塩化物を、硝酸銀溶液を用いる電位差滴定によって測定し、塩素として算出する。

40

【0035】

本発明のニトリルゴムの保存安定性

本発明のニトリルゴムは、有利なことに非常に良好な保存安定性を有する。

【0036】

本発明の目的のためには、ゴムの保存安定性とは、比較的長期間にわたる、特にまた高温における、非常に一定な分子量またはMooney粘度をいう。

【0037】

保存安定性は通常、未加硫のニトリルゴムを所定の期間にわたって高温で保管（温風保

50

管とも呼ばれる) し、高温でのこの保管前後のMooney粘度の差を測定することによって決定される。ニトリルゴムのMooney粘度は、通常、温風保管下では上昇するので、保存安定性の特性解析は、保管後のMooney粘度から保管前のMooney粘度を引いた差によって行う。

【0038】

したがって、保存安定性「SS」は、式(II)で与えられる。

$$SS = MV2 - MV1 \quad (II)$$

式中、

MV1は、ニトリルゴムのMooney粘度の値であり、

MV2は、100℃で48時間保管後の同じニトリルゴムのMooney粘度の値である。

10

【0039】

Mooney粘度(ML1+4(100℃))の値の測定は、いずれの場合も、剪断ディスク型粘度計を使用してDIN 53523/3またはASTM D 1646に準拠して100℃で行われる。

【0040】

通常の空気に比して酸素量が増加しない対流乾燥オープン中、100℃で本発明のニトリルゴムを48時間保管すると好都合であることが見いだされている。

【0041】

保存安定性SSが5Mooney単位以下の場合、ニトリルゴムは貯蔵時に十分安定である。SSは、好ましくは5Mooney単位未満であり、特に好ましくは4Mooney単位以下である。

20

【0042】

本発明のニトリルゴム中の低濃度の不純物：

優れた保存安定性に加えて、本発明のニトリルゴムはまた、不純物(特に重合で使った乳化剤の不純物)をわずかしき含まず、このことは、ラテックスの凝集時に生じるラテックス漿液と洗浄水に対する高いCOD値に反映される。

【0043】

ニトリルゴム中に残留する乳化剤の量は、ラテックスの凝集後の水性相中に存在する可溶性有機成分の測定によって間接的に測定される。このために用いる指標は、DIN 38409、パート41、H 41-1およびH 41-2に準拠したラテックス漿液のCOD(化学的酸素要求量)である。CODの測定において、硫酸銀触媒の存在下、硫酸で強酸性化した重クロム酸カリウムを用いて、有機成分を定量的に酸化させる。未反応の重クロム酸カリウムの量を、次に鉄(II)イオンで逆滴定する。CODは、DIN規格においては、mg 酸素/リットル溶液、またはg 酸素/リットル溶液で示される。様々な固形分濃度または様々な体積の沈殿剤を有するラテックスを用いる実験の比較可能性を向上させるために、漿液のCODをニトリルゴムの質量で割る。この場合、CODはg 酸素/kg NBRの単位を有する。この値は、以下のようにして得られる。

30

【数3】

$$COD_{NBR} = \frac{COD_{serum} \times (m_{serum} + m_{pr})}{m_{NBR}}$$

$$COD_{NBR} = \frac{COD_{serum} \times (1 - SC/100 + m_{pr})}{SC/100}$$

40

式中、

COD_{NBR} : NBR 1 kg に対する COD (g 酸素 / kg NBR) (NBR 1 kg 当り

50

の酸素 (g))

COD_{serum} : 漿液のCOD (実験的に測定) $[g_{\text{酸素}} / kg_{\text{serum}}]$ (漿液 1 kg 当りの酸素 (g))

m_{serum} : ラテックス 1 kg 中の漿液の質量 $[kg]$

m_{pr} : 使用する沈殿剤の質量 $[kg / kg_{\text{latex}}]$ (ラテックス 1 kg 当りの kg 量)

m_{NBR} : ラテックス 1 kg 中のニトリルゴムの質量 $[kg]$

SC : ラテックスの固体含有量 (重量%)

【0044】

CODは、ラテックスの凝集後にラテックス漿液中に存在する低分子量成分、特に重合に用いられた乳化剤の量の指標である。同じラテックスから始める凝集実験においてNBRを基準にしたCODが高くなればなるほど、そのニトリルゴム中の乳化剤及びその他の不純物の含有量はより少なくなる。

【0045】

ニトリルゴムラテックス:

本発明のニトリルゴムの元となるニトリルゴムラテックスは、一般に、エマルション重合によって得られる。それは、少なくとも1種の α 、 β -不飽和ニトリルと、少なくとも1種の共役ジエンと、任意選択により場合によっては1種以上のさらなる共重合可能なモノマーとの繰り返し単位を有するニトリルゴムのラテックスである。

【0046】

共役ジエンは、どのような性質を有することもできる。好ましいのは、($C_4 \sim C_6$)-共役ジエンを用いることである。特に好ましいのは、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、ピペリレン、1, 3-ペンタジエン、またはこれらの混合物である。特に、1, 3-ブタジエンまたはイソプレンまたはこれらの混合物が用いられる。特に極めて好ましいのは1, 3-ブタジエンである。

【0047】

α 、 β -不飽和ニトリルとしては、任意の公知の α 、 β -不飽和ニトリルを用いることができる。好ましいのは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、1-クロロアクリロニトリル、エタクリロニトリル、またはこれらの混合物などの、($C_3 \sim C_5$)- α 、 β -不飽和ニトリルである。特に好ましいのは、アクリロニトリルである。

【0048】

したがって、特に好ましいニトリルゴムは、アクリロニトリルと1, 3-ブタジエンとのコポリマーである。

【0049】

共役ジエンと α 、 β -不飽和ニトリルとは別に、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸、そのエステルまたはアミドなどの、当業者に公知である1種以上のさらなる共重合可能なモノマーを追加して用いることができる。

【0050】

α 、 β -不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸としては、たとえば、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、及びイタコン酸を用いることができる。好ましいのは、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、及びイタコン酸である。このようなニトリルゴムはまた慣例で、カルボキシ化ニトリルゴムまたは省略して「XNBR」と略される。

【0051】

α 、 β -不飽和カルボン酸のエステルとしては、たとえば、アルキルエステル、アルコキシアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル、またはこれらの混合物が用いられる。

【0052】

α 、 β -不飽和カルボン酸の特に好ましいアルキルエステルは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n

10

20

30

40

50

ーブチル、(メタ)アクリル酸 ϵ -ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、及び(メタ)アクリル酸ラウリルである。特に、アクリル酸 n -ブチルが用いられる。

【0053】

α 、 β -不飽和カルボン酸の特に好ましいアルコキシアルキルエステルは、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、及び(メタ)アクリル酸メトキシエチルである。特に、アクリル酸メトキシエチルが用いられる。

【0054】

α 、 β -不飽和カルボン酸の特に好ましいヒドロキシアルキルエステルは、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、及び(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルである。

10

【0055】

使用可能な α 、 β -不飽和カルボン酸のさらなるエステルは、たとえば、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、エポキシ(メタ)アクリレート、及びウレタン(メタ)アクリレートである。

【0056】

さらに可能なモノマーは、スチレン、 α -メチルスチレン、及びビニルピリジンなどのビニル芳香族である。

【0057】

20

本発明のニトリルゴム中の共役ジエンおよび α 、 β -不飽和ニトリルの比率は、広範囲にわたって可変である。共役ジエンまたは複数の共役ジエンの合計の比率は、通常、ポリマー全体に対して20~95重量%の範囲、好ましくは40~90重量%の範囲、特に好ましくは60~85重量%の範囲である。 α 、 β -不飽和ニトリルまたは複数の α 、 β -不飽和ニトリルの合計の比率は、通常、ポリマー全体に対して5~80重量%、好ましくは10~60重量%、特に好ましくは15~40重量%である。モノマーの比率は、いずれの場合も、合計で100重量%になる。

【0058】

追加のモノマーは、ポリマー全体に対して0~40重量%、好ましくは0.1~40重量%、特に好ましくは1~30重量%の量で存在し得る。この場合、共役ジエンおよび/または α 、 β -不飽和ニトリルの対応する比率が、これらの追加のモノマーの比率で置き換わり、全モノマーの比率が引き続き合計で100重量%になる。

30

【0059】

(メタ)アクリル酸のエステルを追加のモノマーとして用いる場合は、それらは通常は1~25重量%の量で用いられる。

【0060】

α 、 β -不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸を追加のモノマーとして用いる場合は、それらは通常は10重量%未満の量で用いられる。

【0061】

本発明のニトリルゴムの窒素含有量は、DIN 53 625に準拠したKjeldahl法によって測定する。極性コモノマーの含有量に起因して、ニトリルゴムは、通常、20℃でメチルエチルケトンに85重量%以上程度可溶である。

40

【0062】

ニトリルゴムは、10~150、好ましくは20~100Mooney単位のMooney粘度(ML 1+4 (100℃))を有する。Mooney粘度(ML 1+4 (100℃))は、DIN 53 523/3またはASTM D 1646に準拠して、剪断ディスク型粘度計を使用して、100℃で測定される。

【0063】

ニトリルゴムのガラス転移温度は、-70℃~+10℃の範囲であり、好ましくは範囲-60℃~0℃の範囲である。

50

【0064】

好ましいのは、アクリロニトリル、1, 3-ブタジエン、及び任意選択により場合によっては1種以上のさらなる共重合可能なモノマーの繰り返し単位を含む本発明によるニトリルゴムである。同様に、好ましいのは、アクリロニトリル、1, 3-ブタジエン、及び1種以上の α , β -不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸、そのエステルまたはアミドの繰り返し単位、特に、 α , β -不飽和カルボン酸のアルキルエステルの繰り返し単位を有するニトリルゴムであり、特に好ましいのは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、または(メタ)アクリル酸ラウリルの繰り返し単位を有するニトリルゴムである。

10

【0065】

本発明はさらに、分子量調節剤の存在下で、少なくとも1種の α , β -不飽和ニトリルと、少なくとも1種の共役ジエンと、任意選択により場合によっては1種以上のさらなる共重合可能なモノマーとのエマルジョン重合によってニトリルゴムを製造する方法であって、重合時に得られ、かつニトリルゴムを含有するラテックスを凝集させ、凝集したニトリルゴムを次に洗浄する製造方法において、

(i) エマルジョン重合で得られるラテックスが、凝集前に少なくとも6のpHを有し、

(ii) 沈殿剤として、一価、二価または三価の金属の少なくとも1種の塩(塩化物であってもよい)を用いてラテックスの凝集を行い、

20

(iii) このラテックスの凝集を、共沈剤として、任意選択により部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルの存在下で行い、

(iv) 一価、二価または三価の金属の塩(ii)が塩化物ではない場合は、ラテックスの凝集および/または凝集したラテックスの処理を、塩化物イオンを含有する水を用いて行うことを特徴とする製造方法をさらに提供する。

【0066】

この方法は、必要な特定の塩素含有量を有する本発明のニトリルゴムを確実に提供する。さらに、ニトリルゴムラテックスの凝集に必要な塩の量をかなり低減できることを可能にするという利点を有する。

30

【0067】

ニトリルゴムは、本発明の方法においてエマルジョン重合によって製造される。

【0068】

エマルジョン重合は、乳化剤を用いて行われる。広範囲にわたる乳化剤が公知であり、この目的のために当業者が利用可能である。乳化剤としては、たとえば、アニオン性乳化剤または荷電していない乳化剤を用いることができる。アニオン性乳化剤、特に水溶性塩の形態のアニオン性乳化剤を用いることが好ましい。

【0069】

アニオン性乳化剤としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パルストリン酸、レボピマル酸を含有する樹脂酸混合物の二量体化、不均化、水素化、及び変性によって得られる変性樹脂酸を用いることができる。特に好ましい変性樹脂酸は、不均化樹脂酸である(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Volume 31, pp. 345~355)。

40

【0070】

アニオン性乳化剤として脂肪酸を用いることもできる。これらは、1分子あたり6~22個の炭素原子を含む。これらは完全に飽和していることもでき、分子内に1つ以上の二重結合を有することもできる。脂肪酸の例は、カプロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸である。カルボン酸は、通常、ヒマシ油、綿実油、落花生油、亜麻仁油、ココナッツ油、パーム核油、オリー

50

ブ油、なたね油、ダイズ油、魚油、牛脂などの原材料が明確な油脂類に基づくものである（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Volume 13, pp. 75～108）。好ましいカルボン酸は、ココナツ脂肪酸由来および牛脂由来であり、部分的または完全に水素化されている。

【0071】

変性樹脂酸または脂肪酸に基づくこのようなカルボン酸は、水溶性リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩として用いられる。ナトリウム塩およびカリウム塩が好ましい。

【0072】

さらなるアニオン性乳化剤は、有機基に結合されたスルホン酸塩、硫酸塩、及びリン酸塩である。可能な有機基は、脂肪族基、芳香族基、アルキル化芳香族、縮合芳香族およびメチレン架橋芳香族であり、メチレン架橋芳香族ならびに縮合芳香族はさらにアルキル化されていることができる。アルキル鎖の長さは、6～25個の炭素原子である。芳香族に結合されたアルキル鎖の長さは3～12個の炭素原子である。

【0073】

上記の硫酸塩、スルホン酸塩、及びリン酸塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩として用いられる。ナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩が好ましい。

【0074】

そのようなスルホン酸塩、硫酸塩、リン酸塩の例は、ラウリル硫酸Na、アルキルスルホン酸Na、アルキルアリールスルホン酸Na、メチレン架橋アリールスルホネートのNa塩、アルキル化ナフタレンスルホネートのNa塩、及びメチレン架橋ナフタレンスルホネートのNa塩であり、これはオリゴマー化されることができ、オリゴマー化の程度は2～10の範囲である。アルキル化ナフタレンスルホン酸およびメチレン架橋された（かつ任意選択でアルキル化されていてもよい）ナフタレンスルホン酸は、通常、分子内に1個より多いスルホン酸基（2～3個のスルホン酸基）を含み得る異性体の混合物として存在する。特に好ましいのは、ラウリル硫酸Na、炭素原子数12～18個のアルキルスルホン酸Na混合物、アルキルアリールスルホン酸Na、ジイソブチレンナフタレンスルホン酸Na、メチレン架橋ポリナフタレンスルホン酸塩混合物、及びメチレン架橋アリールスルホン酸塩混合物である。

【0075】

荷電していない乳化剤は、十分に酸性の水素を有する化合物に対するエチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加生成物に由来する。これらの化合物には、たとえば、フェノール、アルキル化フェノール、アルキル化アミンが包含される。エポキシドの平均重合度は2～20の範囲である。荷電していない乳化剤の例は、8、10、12個のエチレンオキシド単位を含むエトキシ化ノニルフェノールである。荷電していない乳化剤は、通常、単独では用いられず、アニオン性乳化剤と組み合わせて用いられる。

【0076】

好ましいのは、不均化されたアピエチン酸および部分的に水素化された牛脂脂肪酸ならびにこれらの混合物のNa塩およびK塩、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸Na、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ならびに、アルキル化およびメチレン架橋ナフタレンスルホン酸である。

【0077】

乳化剤は、モノマー混合物100重量部あたり0.2～1.5重量部、好ましくは0.5～1.2.5重量部、特に好ましくは1.0～1.0重量部の量で用いられる。

【0078】

エマルション重合は、上述した乳化剤を用いて実施される。重合後、いくつかの不安定性ゆえに、早すぎる自己凝集をしやすいラテックスが得られた場合は、上述した乳化剤をラテックスの後安定化に用いることもできる。これは、特に、蒸気での処理による未反応

10

20

30

40

50

モノマーの除去前あるいはラテックスの貯蔵前に必要になる可能性がある。

【0079】

形成されるニトリルゴムの分子量を調節するために、少なくとも1種の分子量調節剤を使用する。

【0080】

調節剤は、通常、モノマー混合物100重量部あたり0.01～3.5重量部、好ましくは0.05～2.5重量部の量で用いられる。

【0081】

分子量を設定するために、メルカプタン含有カルボン酸、メルカプタン含有アルコール、キサントゲンジスルフィド、チウラムジスルフィド、ハロゲン化炭化水素、分岐鎖芳香族または脂肪族炭化水素、ならびに、直鎖または分枝鎖のメルカプタンを用いることができる。これらの化合物は通常、1～20個の炭素原子を有する(Rubber Chemistry and Technology (1976), 49(3), 610～49 (Uraneck, C. A.): 「Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization」ならびにD. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd London, 1975, pp. 329～381を参照されたい)。

【0082】

メルカプタン含有アルコールおよびメルカプタン含有カルボン酸の例は、モノチオエチレングリコールおよびメルカプトプロピオン酸である。

【0083】

キサントゲンジスルフィドの例は、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、及びジイソプロピルキサントゲンジスルフィドである。

【0084】

チウラムジスルフィドの例は、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、及びテトラブチルチウラムジスルフィドである。

【0085】

ハロゲン化炭化水素の例は、四塩化炭素、クロロホルム、ヨウ化メチル、ジヨードメタン、ジフルオロジヨードメタン、1,4-ジヨードブタン、1,6-ジヨードヘキサン、臭化エチル、ヨウ化エチル、1,2-ジブロモテトラフルオロエタン、ブロモトリフルオロエテン、ブロモジフルオロエテンである。

【0086】

分岐鎖炭化水素の例は、Hフリーラジカルをそこから容易に分離可能なものがある。例は、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ペンタフェニルエタン、トリフェニルメタン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、ジペンテン、ならびに、テルペン、例えば、リモネン、 α -ピネン、 β -ピネン、 α -カロテン、及び β -カロテンである。

【0087】

直鎖または分枝鎖のメルカプタンの例は、 n -ヘキシルメルカプタン、あるいは、そうでなければ12～16個の炭素原子と少なくとも3個の三級炭素原子を有し、これらの三級炭素原子のうちの1つに硫黄が結合されているメルカプタンである。これらのメルカプタンが好ましく、個々にまたは混合物で使用できる。好適なメルカプタンは、たとえば、オリゴマー化したプロペン、特に四量体プロペン、あるいは、オリゴマー化イソブテン、特に三量体イソブテンへの硫化水素の付加化合物であり、これらは文献中ではtert-ドデシルメルカプタン(「t-DDM」)といわれることが多い。

【0088】

そのようなアルキルチオールまたはアルキルチオールの(異性体)混合物は、市販されているか、あるいは、文献に十分に記載されている方法を用いて当業者が調製することができる(たとえば、特開平07-316126号公報、同07-316127号公報、同

10

20

30

40

50

07-316128号公報ならびに、英国特許出願公開第823, 823号明細書および同第823, 824号明細書を参照されたい)。

【0089】

上記の定義に含まれるアルキルチオールのは、2, 2, 4, 6, 6, 8, 8-ペンタメチルヘプタン-4-チオールである。

【0090】

- 2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール、
- 2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオール、
- 2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオール、
- 2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-チオール

を含むC₁₂-メルカプタンの混合物を使用してもよく、これは、その調製方法と一緒に、独国特許出願公開第10 2007 024009号明細書に記載されている。この特定の混合物は、硫化水素とトリイソブテンとを連続プロセスで0℃～-60℃の範囲の温度にて反応させることで得ることができ、この連続プロセスでは、

- (a) 反応前に硫化水素を乾燥させ、
- (b) 用いるトリイソブテンは70ppm以下の含水量を有し、
- (c) 三フッ化ホウ素を、用いるトリイソブテンに基づいて1.5重量%以下の量で触媒として使用し、
- (d) 三フッ化ホウ素との錯体を形成する化合物の非存在下にて反応を行い、
- (e) 反応後に反応混合物を水性アルカリ溶液と接触させて触媒を除去する。

【0091】

個々のアルキルチオールおよび／またはこれらの混合物は、通常、モノマー混合物100重量部あたり0.05～3重量部、好ましくは0.1～1.5重量部の量で用いられる。

【0092】

分子量調節剤または分子量調節剤混合物を、重合開始時に又は重合時に分割して導入するが、好ましいのは、調節剤混合物の全成分または個々の成分を、重合時に分割して添加することである。

【0093】

その機能ゆえに、分子量調節剤は、ある程度は末端基の形でニトリルゴム中に存在する。したがって、たとえば、アルキルチオールまたはアルキルチオールの混合物を用いる場合、ニトリルゴムは一定量のアルキルチオール末端基を有する。上述したC₁₂-メルカプタンの特定の混合物を用いる場合、これらの末端基は、調節剤混合物中に存在するチオールの対応するチオール末端基、すなわち、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオおよび／または2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび／または2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび／または2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-チオ末端基である。この種類のニトリルゴムは、好ましくは2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオ、2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオ、2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-2-チオおよび2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-チオ末端基を有する。

【0094】

エマルション重合の開始は、典型的には、分解されてフリーラジカルに分解する重合開始剤（フリーラジカル重合開始剤）を用いて行われる。そのような開始剤には、-O-O-単位（ペルオキシ化合物）または-N=N-単位（アゾ化合物）を含有する化合物が含まれる。

【0095】

ペルオキシ化合物には、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸塩、ペルオキシニリン酸塩、ヒドロペルオキシド類、過酸、過酸エステル、過酸無水物、及び2つの有機基を有する過酸化物が含まれる。ペルオキシ二硫酸およびペルオキシニリン酸の好適な塩には、ナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩がある。好適なヒドロペルオキシドは、たとえば

、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシドである。2つの有機基を有する好適な過酸化物は、過酸化ジベンゾイル、過酸化ビス-2,4-ジクロロベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過酸化ジクミル、過安息香酸*t*-ブチル、過酢酸*t*-ブチルなどである。好適なアゾ化合物は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、及びアゾビスシクロヘキサニトリルである。

【0096】

過酸化水素、ヒドロペルオキシド、過酸、過酸エステル、ペルオキシ二硫酸塩およびペルオキシニリン酸塩も還元剤と組み合わせて用いられる。好適な還元剤は、スルフェン酸塩、スルフィン酸塩、スルホキシル酸塩、亜ジチオン酸塩、亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩、二亜硫酸塩、糖、尿素、チオ尿素、キサントゲン酸塩、チオキサントゲン酸塩、ヒドラジニウム塩、アミン、アミン誘導体（アニリン、ジメチルアニリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンなど）である。酸化剤および還元剤からなる開始剤システムは、酸化還元系（レドックスシステム）といわれる。酸化還元系を用いる場合は、好適な錯化剤、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、またはニリン酸四カリウムと組み合わせて、遷移金属（例えば、鉄、コバルトまたはニッケル）の塩も頻繁に用いられる。

10

【0097】

好ましい酸化還元系は、1) トリエタノールアミンと組み合わせたペルオキシ二硫酸カリウム、2) メタ重亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) と組み合わせたペルオキシニリン酸アンモニウム、3) 硫酸 $\text{Fe}(\text{II})$ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、エチレンジアミノ酢酸ナトリウムおよびリン酸三ナトリウムと組み合わせた *p*-メタンヒドロペルオキシド／ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、4) 硫酸 $\text{Fe}(\text{II})$ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、エチレンジアミノ酢酸ナトリウム、ニリン酸四カリウムと組み合わせたクメンヒドロペルオキシド／ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムである。

20

【0098】

酸化剤の量は、モノマー100重量部あたり0.001～1重量部である。還元剤のモル量は、使用する酸化剤のモル量に対して50%～500%の範囲である。

【0099】

錯化剤のモル量は、用いる遷移金属の量に対する量であり、通常はこれと等モルである。

30

【0100】

重合を行うために、開始剤システムの全成分または個々の成分を、重合開始時または重合中に導入する。

【0101】

重合中に、活性化剤システムの全成分または個々の成分を分割して添加するのが好ましい。この逐次添加によって、反応速度を制御できるようになる。

【0102】

重合時間は、5時間から15時間の範囲であり、モノマー混合物のアクリロニトリル含有量及び重合温度に本質的に左右される。

【0103】

重合温度は、0～30℃の範囲、好ましくは5～25℃の範囲である。

40

【0104】

50～90%の範囲、好ましくは65～85%の範囲の転化に達した後、重合を停止させる。

【0105】

この目的で、反応混合物に停止剤を添加する。好適な停止剤は、たとえば、ジチオカルバミン酸ジメチル、亜硝酸Na、ジチオカルバミン酸ジメチルと亜硝酸Naの混合物、ヒドラジンおよびヒドロキシルアミン、ならびにそこから誘導される塩、たとえば硫酸ヒドラジニウムおよび硫酸ヒドロキシルアンモニウム、ジエチルヒドロキシルアミン、ジイソプロピルヒドロキシルアミン、ヒドロキノンの水溶性塩、亜ジチオン酸ナトリウム、フェ

50

ニル- α -ナフチルアミン、芳香族フェノール、例えば、tert-ブチルカテコールまたはフェノチアジンなどである。

【0106】

エマルション重合に用いられる水の量は、モノマー混合物100重量部あたり、水が100～900重量部の範囲、好ましくは120～500重量部の範囲、特に好ましくは150～400重量部の範囲である。

【0107】

重合時に粘度を下げるため、pHを調整するために、またpH緩衝剤として、エマルション重合において、水性相に塩を添加することができる。代表的な塩は、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの形での一価金属の塩である。好ましいのは、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、および塩化カリウムである。これらの電解質の量は、モノマー混合物100重量部あたり0～1重量部の範囲、好ましくは0～0.5重量部である。

【0108】

重合は、バッチ式で実施してもよいし、攪拌容器（複数）のカスケードにて連続的に実施してもよい。

【0109】

均一な重合過程を実現するために、開始剤システムの一部だけを使用し重合を始め、残りは重合中に供給する。重合は、通常、開始剤の総量の10～80重量%、好ましくは30～50重量%を用いて開始される。重合開始後に開始剤システムの個々の成分を導入することもできる。

【0110】

化学的に均一な生成物を製造する場合、組成が共沸性のブタジエン/アクリロニトリル比を外れる場合には、さらにアクリロニトリルまたはブタジエンを導入する。さらなる導入は、好ましくは、アクリロニトリル含有量が10～34のNBRグレードの場合、ならびに40～50重量%のアクリロニトリルを含有するグレードの場合の事例である（W.

Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1）。さらなる導入は、たとえば、旧東独国特許出願公開第154 702号明細書に記載されるように、好ましくはコンピュータ制御下でコンピュータプログラムに基づいて実施される。

【0111】

未反応のモノマーおよび揮発性物質成分を除去するには、停止後のラテックスを水蒸気蒸留する。ここで、70℃～150℃の範囲の温度を用い、100℃未満の温度で圧力を減圧する。

【0112】

揮発性物質成分の除去前に、乳化剤によってラテックスを後安定化（after-stabilized）させることができる。この目的で、上述した乳化剤をニトリルゴム100重量部あたり0.1～2.5重量%、好ましくは0.5～2.0重量%の量で用いると有利である。

【0113】

ラテックスの凝集前または凝集時、1種以上の劣化抑制剤をラテックスに添加することができる。フェノール性、アミンおよび他の劣化抑制剤がこの目的で好適である。

【0114】

好適なフェノール性劣化抑制剤は、アルキル化フェノール、スチレン化フェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールなどの立体障害フェノール（ヒンダードフェノール）、エステル基を含有する立体障害フェノール、チオエーテルを含有する立体障害フェノール、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）（BPH）ならびに、立体障害チオビスフェノールである。

【0115】

ゴムの変色が重要ではない場合、ジアリール-p-フェニレンジアミン（DTPD）、オクチル化ジフェニルアミン（ODPA）、フェニール- α -ナフチルアミン（PAN）、フェニール- β -ナフチルアミン（PBN）（好ましくはフェニレンジアミンを主成分とするもの）の混合物などのアミン劣化抑制剤も使用する。フェニレンジアミンの例は、N-イソプロピル-N'-フェニール-p-フェニレンジアミン、N-1,3-ジメチルブチル-N'-フェニール-p-フェニレンジアミン（6PPD）、N-1,4-ジメチルペンチル-N'-フェニール-p-フェニレンジアミン（7PPD）、N,N'-ビス-1,4-(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン（77PD）などである。

【0116】

他の劣化抑制剤として、ホスファイト類、例えば、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、重合体化2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン（TMQ）、2-メルカプトベンズイミダゾール（MBI）、メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール（MMBI）、ジンクメチルメルカプトベンズイミダゾール（ZMMBI）などがあげられる。ホスファイト類は、通常、フェノール劣化抑制剤と組み合わせて用いられる。TMQ、MBI、およびMMBIは、過酸化物で加硫されるNBRグレードに対して特に用いられる。

【0117】

ラテックスの凝集：

凝集のためには、ラテックスを少なくとも6のpH、好ましくは6を超えるpHで用いる。所望する場合は、このpHは、塩基、好ましくはアンモニアおよび／または水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを添加して設定される。本発明の方法によるラテックス凝集のためには、酸を使用しない。

【0118】

1. 沈殿剤：一価、二価または三価の金属の塩

ラテックス凝集用の沈殿剤として、一価、二価または三価の金属の少なくとも1種の塩を用いる。

【0119】

これらの塩で用いるアニオンは、一般に、一価または二価のアニオンである。好ましいのはハロゲン化物であり、特に好ましいのは塩化物である。また、硝酸塩、硫酸塩、炭酸水素、炭酸塩、ギ酸塩、及び酢酸塩を用いることもできる。

【0120】

凝集は、好ましくは、アルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、及びリチウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の塩を用いて行われる。

【0121】

好適な例には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム（カリウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム（ナトリウムミョウバン）、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、及びギ酸カルシウムが含まれる。

【0122】

この塩は、一般に、濃度が0.33重量%～30重量%の溶液の形態で用いられる。

【0123】

沈殿剤として2種類以上の塩を用いる場合、混合水溶液として使用してもよいし、別々の水溶液の形態であってもよい。

【0124】

塩溶液を調製するためには、脱イオン水（略して「DW」ともいう）を用いるか、そうでなければ非脱イオン水（略して「BW」ともいう）を用いることができる。非脱イオン水は、塩化物イオンを含有する。

【0125】

ラテックス凝集に必要な塩の総量は、ニトリルゴム100重量%に対して、塩が0.1%～20重量%、好ましくは0.2～15重量%、さらに好ましくは0.5%～10重量%である。

【0126】

共沈剤：任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニル

本発明の方法では、一価、二価または三価の金属塩に加えて、共沈剤として、任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルを用いることが重要である。

【0127】

本発明に基づいて使用するための任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルは、分子量（または水溶液の粘度）が異なり、かつエステル化の度合いが異なるグレードを含んでいてもよい（Ullmann's Encyclopedia of the Technischen Chemie, 4th edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach Florida-Basel (1980), pp. 374～378を参照されたい）。

【0128】

使用するための任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルの粘度は、DIN 53015に基づいて、20℃で蒸留水中にて4%強度の溶液で測定され、0.5～200cPの範囲、好ましくは1～100cPの範囲、特に好ましくは3～70cPの範囲にある。

【0129】

使用対象となる、任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルのエステル数は、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4th edition, Volume 2, Analytische Methoden, Georg-Thieme-Verlag (1953) pp. 514～115に基づいて測定され、0～240の範囲にあり、すなわちこのグレードは加水分解されていないグレードであってもよいし、又は部分的に加水分解されたグレードまたは完全に加水分解されたグレードであってもよい。

【0130】

任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルは、一般に、濃度がニトリルゴムに対して0.1重量%～10重量%の範囲、好ましくは0.5重量%～5重量%の範囲にある水溶液の形態で用いられる。

【0131】

さらなる沈殿助剤の非存在下で、特に、たとえば、C₁～C₄アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、植物由来のタンパク質物質または多糖（スターチなど）、あるいは水溶性ポリアミン化合物、ならびにゼラチンの非存在下で、所望の成果で本発明の方法を実施することが容易にできることに注意されたい。重要なのは、ポリ酢酸ビニルを用いることである。

【0132】

凝集に用いるラテックスは、1重量%～40重量%の範囲、好ましくは5重量%～35重量%の範囲、特に好ましくは10重量%～30重量%の範囲、極めて特に好ましくは、10重量%～20重量%の範囲の固形分濃度を有することが有利である。

【0133】

ラテックスの凝集は、連続的に実施してもよいし、不連続的に実施してもよい。好ましいのは連続凝集であり、これはノズルを用いて実施される。

【0134】

ラテックスの凝集は、10～100℃の温度範囲で行われる。好ましくは、ラテックスの凝集は、20～90℃の範囲の温度でなされる。

【0135】

以下に示す全変形例で、凝集のために必要な物質と溶液のすべてを混合した後、反応混合物の温度を上昇させることが有用である。

【0136】

沈殿剤ならびに共沈剤としてのポリ酢酸ビニルをNBRラテックスに添加する順序は重要ではない。以下の手順が可能性として挙げられる。

【0137】

1) ニトリルゴムラテックスに対する、定量的ラテックス凝集のためには不十分な量で水性塩溶液を添加すること、且つ任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルの水溶液を続いて添加。ポリ酢酸ビニル溶液を、室温で、あるいはラテックス／塩混合物を加熱した後で添加することができる。ラテックス／塩混合物を50℃より高い温度、好ましくは60℃より高い温度、特に好ましくは80℃より高い温度まで加熱した後で、ポリ酢酸ビニル溶液を添加することが好ましい。

10

【0138】

2) ニトリルゴムラテックスに対する、任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルの水溶液の添加、ならびにその後の水性塩溶液の添加。電解質溶液よりも前にラテックスへポリ酢酸ビニル溶液を添加することは、好ましくは40℃未満の温度で行う。

【0139】

3) ニトリルゴムラテックスに対する、任意選択で完全または部分的に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルの水溶液と塩／複数種の塩の水溶液の同時添加。塩とポリ酢酸ビニルの同時添加は、好ましくは40℃未満の温度で行い、沈殿剤混合物の添加後に反応混合物を50℃より高い温度、好ましくは60℃より高い温度まで加熱する。

20

【0140】

用いる沈殿剤が二価金属の塩、特に塩化マグネシウムである場合は、好ましいのは上述した変形例1である。第1のステップでは、 $MgCl_2$ 水溶液をNBRラテックスに添加し、 $MgCl_2$ の量は、定量的ラテックス凝集に必要な塩の量の約1/10～9/10、好ましくは1/4～1/5であり、第2のステップでは、任意選択で部分的または完全に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルを、高めの温度でのみ、好ましくは60℃より高い温度、特に好ましくは90℃より高い温度で添加する。

30

【0141】

凝集したニトリルゴムの洗浄：

凝集後、ニトリルゴムは、通常、クラムの形で存在する。よって、凝集したNBRの洗浄をクラム洗浄ともいう。この凝集後のクラムを洗浄するためには、脱イオン水（「DW」と称することもある）または脱イオン化されていない水（「BW」と称することもある水）のいずれかを用いることができる。脱イオン化されていない水は、カルシウムイオンを含有する。

【0142】

洗浄は15～90℃の範囲の温度で行われ、好ましくは20～80℃の範囲で行われる。

40

【0143】

洗浄水の量は、ニトリルゴム100重量部あたり0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部、および特に好ましくは1～5重量部である。

【0144】

ゴムクラムに対しては、ゴムクラムを個々の洗浄段階で部分的に脱水する多段洗浄をおこなうことが好ましい。個々の洗浄段階の間でのクラムの残留含水量は、5～50重量%の範囲、好ましくは7～25重量%の範囲である。洗浄段階数は通常1～7、好ましくは1～3である。洗浄は、バッチ式または連続的に行う。好ましいのは、多段の連続プロセスを用いることであり、水を節約するには向流洗浄が好ましい。

【0145】

50

脱水と乾燥

洗浄終了後、ニトリルゴムクラムを脱水することが有用であることが分かっている。これは、通常、二段階で行われる。第1段階では、ゴムクラムを機械的に予備脱水する。第2段階では、残りの水を蒸発させる。予備脱水と乾燥はいずれも、好ましくは連続的に行う。機械的な予備脱水のための好適な装置は、ストレーナのスリットまたはスクリーから水を側面に沿って絞り出すストレーナスクリーであり、この中で機械的脱水が生成物流に対して行われる（We l d i n gの原理）。

【0146】

予備脱水をうけたニトリルゴムの乾燥は、流動床乾燥機またはプレート乾燥機で行う。乾燥時の温度は80～150℃の範囲である。好ましいのは、温度プログラムによる乾燥であり、この場合の温度は、乾燥プロセスの終わりに向けて低下される。

10

【0147】

本明細書に記載の特定の塩素含有量を有する本発明のニトリルゴムは、驚くべきことに、欧州特許出願公開第0 779 300 A号明細書および同第0 779 301 A号明細書に記載のハロゲンを含まないニトリルゴムの場合よりもニトリルゴムの塩素含有量が高いにもかかわらず、極めて低い金属腐食性を有する加硫物をもたらす。さらにそれらは、最大5 M o o n e y単位の所望する高い保存安定性 S Sを有する。高い保存安定性は、ニトリルゴムの乾燥時という早い時期にもプラスの効果を有するが、なぜなら、そうでないと、この乾燥時にある程度の望ましくないゴムの老化が起こるからである。高い保存安定性は、上述した標的M o o n e y粘度の設定を助ける。結果として、規格外のニトリルゴムの量が低減される。さらに、高い保存安定性は、長期保存または搬送時のM o o n e y粘度の変化による苦情が低減をもたらす。本発明のゴムは、加硫可能な混合物の再現性のある製造に適している。したがって、加硫によってそれから得られる成形品も、再現性のある機械的および物理的特性プロファイルを示す。良好な保存安定性に加えて、本発明のニトリルゴムは、所望する高加硫速度（初期加硫時間マイナス全加硫時間の差）を有し、得られる加硫物は、極めて良好なモジュラスを有する。

20

【0148】

したがって、本発明は、本発明による少なくとも1種のニトリルゴムと、少なくとも1種の架橋剤と、任意選択で場合によってはさらなる添加剤とを含有する加硫可能な混合物を製造するための本発明のニトリルゴムの使用も提供する。

30

【0149】

これらの加硫可能な混合物は、本発明による少なくとも1種のニトリルゴムと、少なくとも1種の架橋剤と、任意選択で場合によってはさらなる添加剤とを混合することによって製造される。

【0150】

架橋剤としては、例えば過酸化物架橋剤、例えば、過酸化ビス（2，4-ジクロロベンジル）、過酸化ジベンゾイル、過酸化ビス（4-クロロベンゾイル）、1，1-ビス（t-ブチルペルオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、過安息香酸 t e r t -ブチル、2，2-ビス（t-ブチルペルオキシ）ブテン、吉草酸4，4-ジ-t e r t -ブチルペルオキシノニル、過酸化ジクミル、2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン、過酸化 t e r t -ブチルクミル、1，3-ビス（t-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、過酸化ジ-t-ブチル、2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサ-3-インを用いることができる。

40

【0151】

これらの過酸化物架橋剤のみならず、それによって架橋収率を高めることのできる別の添加剤も用いると有利なことがある。このタイプの好適な添加剤は、たとえば、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリアリル、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、トリメリット酸トリアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブタンジオール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ジアクリル酸 Z n、ジメタクリル酸 Z n、1，2-ポリブタジエン、またはN，N'-m-フェニレンジマレイミド

50

である。

【0152】

架橋剤（1種又は複数種）の総量は、通常、ニトリルゴムに対して1～20phrの範囲、好ましくは1.5～15phrの範囲、特に好ましくは2～10phrの範囲である。

【0153】

可溶性または不溶性の形態の元素硫黄、あるいは硫黄供与体を架橋剤として用いることもできる。

【0154】

可能な硫黄供与体は、たとえば、ジモルホリルジスルフィド（DTDM）、2-モルホリノジチオベンゾチアゾール（MBSS）、カプロラクタムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（DPTT）、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）である。

10

【0155】

本発明のニトリルゴムの硫黄加硫でも、それによって架橋収率を高められるさらなる添加剤を用いることができる。しかしながら、架橋は原則として、硫黄または硫黄供与体を単独で用いても実施できる。

【0156】

逆に、上述した添加剤の存在下のみで、すなわち、元素硫黄または硫黄供与体を添加することなく、本発明のニトリルゴムを架橋させることもできる。

20

【0157】

それによって架橋収率を高められる好適な添加剤は、たとえば、ジチオカルバメート、チウラム、チアゾール、スルフェンアミド、キサントゲン酸塩、グアニジン誘導体、カプロラクタム、及びチオ尿素誘導体である。

【0158】

ジチオカルバメートとしては、たとえば、ジメチルジチオカルバミン酸アンモニウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（SDEC）、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム（SDBC）、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZDMC）、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZDEC）、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZDBC）、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛（ZEP C）、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛（ZBEC）、ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛（Z5MC）、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル、及びジイソニルジチオカルバミン酸亜鉛を用いることができる。

30

【0159】

チウラムとしては、たとえば、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラメチルチウラムモノスルフィド（TMTM）、ジメチルジフェニルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、及びテトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）を用いることができる。

【0160】

チアゾールとしては、たとえば、2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）、ジベンズチアジルジスルフィド（MBTS）、亜鉛メルカプトベンゾチアゾール（ZMBT）、及び銅-2-メルカプトベンゾチアゾールを用いることができる。

40

【0161】

スルフェンアミド誘導体としては、たとえば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（CBS）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（TBBS）、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（DCBS）、2-モルホリノチオベンゾチアゾール（MBS）、N-オキシジエチレンチオカルバミル-N-tert-ブチルスルフェンアミド、及びオキシジエチレンチオカルバミル-N-オキシエチレンスルフェンアミドを用いることができる。

【0162】

50

キサントゲン酸塩としては、たとえば、ジブチルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルジブチルキサントゲン酸亜鉛、及びジブチルキサントゲン酸亜鉛を用いることができる。

【0163】

グアニジン誘導体としては、たとえば、ジフェニルグアニジン（DPG）、ジ-*o*-トリルグアニジン（DOTG）、及び-*o*-トリルビグアニド（OTBG）を用いることができる。

【0164】

ジチオリン酸塩としては、たとえば、ジアルキジチオリン酸亜鉛（アルキルラジカル鎖長： $C_2 \sim C_{16}$ ）、ジアルキルジチオリン酸銅（アルキルラジカル鎖長： $C_2 \sim C_{16}$ ）、及びジチオホスホリルポリスルフィドを用いることができる。

10

【0165】

カプロラクタムとしては、たとえば、ジチオ-ビス-カプロラクタムを用いることができる。

【0166】

チオ尿素誘導体としては、たとえば、N, N'-ジフェニルチオ尿素（DPTU）、ジエチルチオ尿素（DETU）、及びエチレンチオ尿素（ETU）を用いることができる。

【0167】

さらなる好適な添加剤は、たとえば、ジアミンジイソシアン酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラミン、1, 3-ビス（シトラコンイミドメチル）ベンゼン、及び環状ジスルファンである。

20

【0168】

上述した添加剤と架橋剤はいずれも、個々にまたは混合物で使用できる。好ましいのは、以下の物質すなわち、硫黄、2-メルカプトベンゾチアゾール、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジアルキジチオリン酸亜鉛、ジモルホルルジスルフィド、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、及びジチオビスカプロラクタムをニトリルゴムの架橋に用いることである。

【0169】

架橋剤および上述した添加剤は各々、約0.05～10 phr、好ましくは0.1～8 phr、特に0.5～5 phr（単回添加、いずれの場合も活性物質基準）の量で使用できる。

30

【0170】

本発明による硫黄架橋においては、架橋剤ならびに上述した添加剤に加えて、さらなる無機または有機物質を用いると有用なこともある。このようなさらなる物質の例は、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、飽和または不飽和有機脂肪酸およびその亜鉛塩、ポリアルコール、トリエタノールアミンなどのアミノアルコールならびに、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルエチルアミン、およびポリエーテルアミンなどのアミン類である。

40

【0171】

また、初期加硫阻害剤を用いることもできる。これには、シクロヘキシルチオフタルイミド（CTP）、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン（DNPT）、無水フタル酸（PTA）、及びジフェニルニトロソアミンが含まれる。好ましいものは、シクロヘキシルチオフタルイミド（CTP）である。

【0172】

架橋剤の添加とは別に、本発明のニトリルゴムを別の常用ゴム添加剤と混合することもできる。

【0173】

これには、たとえば、当業者に十分公知の一般的な物質、たとえば、フィラー、フィラ

50

ー活性化剤、オゾン保護剤、劣化抑制剤、酸化防止剤、加工助剤、エキстенダー油、可塑剤、強化材、及び離型剤が含まれる。

【0174】

フィラーとしては、たとえば、カーボンブラック、シリカ、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、珪藻土、タルク、カオリン、ベントナイト、カーボンナノチューブ、Teflon(登録商標)(後者は好ましくは粉末状)またはケイ酸塩を用いることができる。

【0175】

可能なフィラー活性化剤は、特に、有機シラン、例えば、ビニルトリメチルオキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、または(オクタデシル)メチルジメトキシシランである。別のフィラー活性化剤は、たとえば、74~10000 g/molの分子量を有する、トリエタノールアミンおよびエチレングリコールなどの界面活性物質である。フィラー活性化剤の量は、通常、ニトリルゴム100 phrに対して0~10 phrである。

【0176】

劣化抑制剤として、ラテックスの凝集に関して本出願で上述したものを、加硫可能な混合物に添加することができる。これは、通常、ニトリルゴム100 phrに対して約0~5 phr、好ましくは0.5~3 phrの量で用いられる。

【0177】

可能な離型剤は、たとえば、飽和および部分的に不飽和の脂肪酸および油酸ならびにその誘導体(脂肪酸エステル、脂肪酸塩、脂肪アルコール、脂肪酸アミドなど)であり、これらは、好ましくは混合物の成分として用いられ、型の表面に塗布可能な製品でもある(たとえば、低分子量シリコーン化合物をベースにする製品、フルオロポリマーを主成分とする製品、フェノール樹脂を主成分とする製品など)。

【0178】

混合物の成分として用いられる場合、離型剤は、ニトリルゴム100 phrに対して約0~10 phr、好ましくは0.5~5 phrの量で用いられる。

【0179】

コード、織布帛、脂肪族および芳香族ポリアミドからなる繊維(Nylon(登録商標)、Aramid(登録商標))、ポリエステル、天然繊維製品などによる強化と同様に、米国特許第4,826,721A号明細書の教示内容に従って、ガラスからなる強度キャリア(繊維)を用いて強化することもできる。

【0180】

本発明はさらに、本発明による少なくとも1種のニトリルゴムに基づく成形品を製造するための方法であって、上述した加硫可能な混合物を、成形プロセスで、好ましくは射出成形を用いて加硫化することの特徴とする方法を提供する。

【0181】

同様に、本発明は、上述した加硫プロセスによって得られる成形部品を提供する。

【0182】

この方法は、多数の成形品、特にシール、キャップ、ホースまたはダイアフラムを製造することを可能にする。本発明のニトリルゴムは、O-リングシール、フラットシール、波形シーリングリング、シーリングスリーブ、シーリングキャップ、油冷却器のホース、サーボ制御ホース、エアコンのホース、断熱ホース、及び、流体軸受用のダイアフラムまたはダイアフラムポンプなどを製造するために特に適している。

【0183】

本発明のニトリルゴムをベースにする成形品の直接製造に代えて、(i)メタセシス反応または(ii)メタセシス反応とその後の水素化、または(iii)水素化のみ、のいずれかによって、本発明のニトリルゴムを製造することもできる。これらのメタセシス反応および水素化反応はいずれも当業者に十分に公知であり、文献に記載されている。

【0184】

メタセシスは、たとえば、国際公開第02/100941A号パンフレットおよび同第02/100905A号パンフレットによって公知である。

【0185】

水素化は、均一または不均一水素化触媒を用いて実施できる。また、水素化を*in situ*すなわち、適切な場合は、メタセシス分解が先に行われており且つ分解したニトリルゴムを単離する必要がないその同じ反応容器中で行うこともできる。水素化触媒は、単に反応容器に添加される。

【0186】

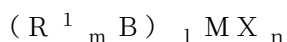
使用する触媒は、通常は、ロジウム、ルテニウムまたはチタンに基づくものであるが、白金、イリジウム、パラジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、または銅を、金属として、あるいは好ましくは金属化合物の形で用いることもできる（たとえば、米国特許第3,700,637A号明細書、独国特許出願公開第2539132A号明細書、欧州特許出願公開第0134023A号明細書、独国特許出願公開第3541689A号明細書、同開第3540918A号明細書、欧州特許出願公開第0298386A号明細書、独国特許出願公開第3529252A号明細書、同第3433392A号明細書、米国特許第4,464,515A号明細書、同第4,503,196A号明細書を参照されたい）。

【0187】

均一相での水素化に適した触媒および溶媒については後述するが、独国特許出願公開第2539132A号明細書ならびに欧州特許出願公開第0471250A号明細書からも公知である。

【0188】

選択的水素化は、たとえば、ロジウム含有触媒またはルテニウム含有触媒の存在下で達成できる。たとえば、一般式



で表される触媒を用いることができる。式中、Mはルテニウムまたはロジウムであり、 R^1 基は同一または異なっており、各々、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アララルキル基であり、Bは、リン、ヒ素、硫黄またはスルホキシド基 $S=O$ であり、Xは水素またはアニオン、好ましくはハロゲン、特に好ましくは塩素または臭素であり、1は、2、3または4であり、mは2または3であり、nは、1、2または3、好ましくは1または3である。好ましい触媒は、塩化トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(III)、塩化トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(III)、及び塩化トリス(ジメチルスルホキシド)ロジウム(III)であり、式 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ の水素化テトラキス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ならびに、トリフェニルホスフィンが完全にまたは部分的にトリシクロヘキシルホスフィンで置き換えられた対応する化合物である。触媒は少量で使用できる。ポリマーの重量に対して0.01~1重量%の範囲の量、好ましくは0.03~0.5重量%の範囲、特に好ましくは0.1~0.3重量%の範囲が適している。

【0189】

通常は、触媒を、式 $R^1_m B$ (式中、 R^1 、m、Bは上記触媒について上述したとおりである)のリガンドである助触媒と併用すると有用である。好ましいのは、mが3であり、Bがリンであり、 R^1 基は同一であっても異なってもよい。好ましいのは、トリアルキル、トリシクロアルキル、トリアリール、トリアラルキル、ジアリールモノアルキル、ジアリールモノシクロアルキル、ジアルキルモノアリール、ジアルキルモノシクロアルキル、ジシクロアルキルモノアリール、またはジシクロアルキルモノアリールの基を有す

る助触媒である。

【0190】

助触媒の例は、たとえば、米国特許第4,631,315A号に見いだせる。好ましい助触媒のひとつが、トリフェニルホスフィンである。助触媒は、好ましくは水素化されるニトリルゴムの重量に対して0.3～5重量%の範囲、好ましくは0.5～4重量%の範囲の量で用いられる。ロジウム含有触媒と助触媒との重量比が1:3～1:55の範囲であることも好ましく、1:5～1:45の範囲にあることが特に好ましい。水素化されるニトリルゴム100重量部に対して、0.1～33重量部、好ましくは0.5～20重量部、極めて特に好ましくは1～5重量部、特に2より多く5未満の重量部の助触媒を用いると有用である。

10

【0191】

この水素化のための実用的な方法は、米国特許第6,683,136A号明細書から当業者に十分に公知である。これは通常、水素化されるニトリルゴムをトルエンまたはモノクロロベンゼンなどの溶媒中にて、100～150℃の範囲の温度、50～150バールの範囲の圧力で、2～10時間、水素で処理することによって行われる。

【0192】

本発明の目的で、水素化とは、出発原料ニトリルゴム中に存在する二重結合の少なくとも50%、好ましくは70～100%、特に好ましくは80～100%の反応である。

【0193】

不均一触媒を用いる場合、通常は、たとえば、炭素、シリカ、炭酸カルシウム、または硫酸バリウム上に担持されるパラジウムをベースにした担持触媒である。

20

【0194】

本発明のニトリルゴムのメタセシスおよび／または水素化反応によって得られる任意選択で水素化されていてもよいニトリルゴムを、本発明のニトリルゴムを加硫可能な組成物に導入する場合と同様の方法で導入し、加硫物の製造ならびに当該加硫物に基づく成形物に用いることができる。これらの任意選択で水素化されていてもよいニトリルゴムは、Mooney粘度(ML 1+4 (100℃))が1～50、好ましくは1～40、Mooney単位である。Mooney粘度(ML 1+4 (100℃))は、剪断ディスク型粘度計によって、DIN 53523/3またはASTM D 1646に準拠して100℃で測定される。

30

【実施例】

【0195】

実施例

I 塩素含有量

本発明のニトリルゴムの塩素含有量は、DIN EN 14582に基づく方法によって以下のようにして測定する。方法A: Parr圧力容器中で、過酸化ナトリウムおよび硝酸カリウムの熔融物中で、ニトリルゴム試料を消化する。得られる熔融物に亜硫酸塩溶液を添加し、この混合物を硫酸で酸性化する。得られた溶液中に形成された塩化物を、硝酸銀溶液を用いる電位差滴定によって測定し、塩素として算出する。

【0196】

40

II 保存安定性

100℃での48時間温風保管の前後のMooney粘度によって、乾燥NBRゴムをキャラクタライズする。すなわち、乾燥後すぐ(すなわち温風保管前)に一度と、続いて100℃で48時間の温風老化後にも、直接Mooney粘度を測定した。

【0197】

III 初期加硫挙動および加硫速度

剪断ディスク型粘度計によって、DIN 53523に準じて120℃で初期加硫挙動(Mooneyスコッチ)を測定する。この測定には小型ローター(S)を用いる。「MS 5 (120℃)」は、Mooney値が最小値から5Mooney単位分だけ上昇するまでの分単位での時間である。

50

【0198】

160℃にて、DIN 53 529、パート3に準じて、Monsanto製レオメータ(MDR 2000E)を使用して、差 $t_{90} - t_{10}$ として加硫速度を測定する。ここで、 t_{10} および t_{90} は、それぞれ最終加硫の10%および90%に達する加硫時間である。

【0199】

IV 機械的特性

加硫物について、DIN 53 504に準拠してゴムの機械的特性(さまざまな伸び率での応力、最大抗張力、破断点伸びなど)を測定する。

【0200】

10

V 金属腐食性

2枚のアルミニウム板の間にNBRシーリングリングをクランプ留めし、そのようにクランプ留めしたシーリングリングを70℃及び大気相対湿度80%で6週間保管した2枚のアルミニウム板の表面品質を評価することによって、金属腐食性を光学的に測定した。

【0201】

以下の実施例または表中で略記「RT」を用いる場合、これは20℃+/-2℃の温度である。

【0202】

以下の実施例では、28.1重量%のアクロニトリル含有量(ラテックスB)と33.2重量%のアクロニトリル含有量(ラテックスA)を有する2種のニトリルゴムラテックスを用い、以下の手法で調製した。

20

【0203】

【表 1】

表1: ニトリルゴムラテックスAおよびBを製造するための配合の成分ならびに、重合条件

ラテックス名:	A	B
ブタジエン	65	73
アクリロニトリル	35	27
水の総量	200	190
Erkantol(登録商標) BXG ¹⁾	3.67	3.69
Baykanol(登録商標) PQ ²⁾	1.10	1.10
ココナッツ脂肪酸のK塩	0.73	0.73
KOH	0.05	0.05
t-DDM ³⁾	0.24/0.24	0.24/0.24
ペルオキシ二硫酸カリウム ⁴⁾	0.39/0.20	0.39/0.19
トリス(α -ヒドロキシエチル)アミン ⁵⁾	0.57	0.57
重合温度[°C]	18	17
重合転化率[%]	80	75
重合時間[h]	10	11

¹⁾ イソブチレンオリゴマー残基を含有するモノスルホン酸化およびジスルホン酸化ナフタレンスルホン酸のナトリウム塩(Erkantol(登録商標) BXG)

²⁾ メチレンビスナフタレンスルホン酸塩のナトリウム塩(Baykanol(登録商標) PQ; Lanxess Deutschland GmbH)

³⁾ t-DDM(tert-ドデシルメルカプタン): Lanxess Deutschland GmbH

⁴⁾ Aldrichカタログ番号: 21, 622-4

⁵⁾ Aldrichカタログ番号: T5, 830-0

【0204】

ラテックスAおよびBの調製において、それぞれの場合に、ブタジエンとアクリロニトリルモノマーの全量を反応器に仕込んだ。t-DDMおよびペルオキシ二硫酸カリウムの全量を分けたが、重合開始時の反応器への最初の仕込みに含める分(それぞれの場合で表1に示す第1の部分)と、重合転化率15%で反応器へ計量して入れる分(それぞれの事例で表1に示す第2の部分)である。

【0205】

表1)に示す転化率に到達したら、重合を停止させた。これは、表2)に示す重合阻害剤を用いて行った。

【0206】

【表 2】

表2: 重合の停止

ラテックス名:	A	B
亜ジチオン酸Na ⁶⁾	1.20	—
ジエチルヒドロキシルアミン	—	1.0
水酸化カリウム	1.28	1.28

⁶⁾Aldrichカタログ番号: 15, 795-3

10

【0207】

未反応のモノマーを水蒸気蒸留で除去した後、かつニトリルゴムを基準にして2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (Lanxess Deutschland GmbHから入手したVulkanox (登録商標) KB) 1.0重量部を添加した後、2つのラテックスの特性は以下のとおりであった (表3)。

【0208】

【表 3】

20

表3: ラテックスAおよびBの特性

ラテックス名:	A	B
粒子直径(d_{50})[nm]	28	36
固形分含有量[重量%]	20.3	19.6
pH 値	9.9	9.3
アクリロニトリル含有量[重量%]	33.2	28.1

30

【0209】

後述する実施例シリーズ1、2、3、及び5ではラテックスAを用い、実施例シリーズ4ではラテックスBを用いた。

【0210】

実施例シリーズ1～5において、表4に示す完全にまたは部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル (PVA) グレードを用いた。表記のPolyviolグレードはすべて、Wacker Chemie GmbHから入手可能であり、Mowiolグレードは、たとえば、Kremer Pigmente GmbH & Co. KGから入手できる。

40

【0211】

【表 4】

表4: 使用したポリ酢酸ビニルグレードとその特性

生成物名	加水分解数 ¹⁾ [mg KOH/g PVA]	ポリ酢酸ビニル溶液の粘度 (20℃で 4%強度溶液) ²⁾ [cP]
Polyviol W 30/240	240	30
Polyviol W 25/240	240	25
Polyviol W 25/190	190	25
Polyviol V03/140	140	3
Mowiol 4-88	140	4
Polyviol M05/140	140	5
Polyviol M13/140	140	13
Polyviol W25/140	140	25
Mowiol 26/88	140	40
Polyviol W40/140	140	40
Mowiol 40-88	140	40
Mowiol 4-98	20	4
Polyviol 28/20	20	28
Mowiol 56-98	15	36
Mowiol 28-99	8	28
Mowiol 66-100	4	66

1) Houben Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4th edition, Volume 2, Analytische Methoden, Georg Thieme Verlag (1953)

2) DIN 53015

【0 2 1 2】

実施例シリーズ 1、2、及び 3（表 5、6、7）では、PVA を用いることで、定量的ラテックス凝集に必要な塩の最小量を大幅に低減させることが示されている。実施例シリーズ 4（表 8）では、このようにして製造されたニトリルゴムが高速加硫と良好な加硫特性を示すことが明らかにされている。実施例シリーズ 5（表 9）では、任意選択で完全にまたは部分的に加水分解されていてもよいポリ酢酸ビニルを共沈剤として用いることが、加硫された状態で特定の塩素含有量かつ低金属腐食性を示すニトリルゴムを生み出すこと、が示されている。

【0 2 1 3】

実施例シリーズ 1、2、及び 3 では、定量的ラテックス凝集のために、それぞれの塩量だけでなく、必要に応じて、それぞれの場合でラテックス凝集に必要なさまざまな PVA グレードの最小量を確認した。

【0 2 1 4】

実施例シリーズ 1: $MgCl_2$ および PVA を用いる NBR ラテックス凝集
(最初に 20℃で $MgCl_2$ を添加した後、90℃で PVA を添加)

実施例シリーズ1では、初めに20℃でラテックスA（200g）を塩化マグネシウム沈殿剤の20%強度水溶液と混合し、次に90℃でPVA溶液（脱イオン水中4重量%）と混合した。

【0215】

本発明ではない比較実験（PVAなし）では、定量的ラテックス凝集のために1.31重量%の量の塩化マグネシウムが必要であった。本発明による実施例シリーズ1の実施例の場合は、それぞれの事例において定量的ラテックス凝集には不十分である0.87重量%の $MgCl_2$ を用い、定量的ラテックス凝集に必要な最小量のPVAを決定した。

【0216】

【表5】

10

表5: 実施例シリーズ1

No.	使用したポリ酢酸ビニル	$MgCl_2$ [重量%]	NBRに対するPVA量 [重量%]
比較実験	—	1.31	—
1.1	Polyviol W 30/240	0.87	0.5
1.2	Polyviol W 25/240	0.87	0.5
1.3	Polyviol W 25/190	0.87	0.5
1.4	Polyviol V03/140	0.87	3.5
1.5	Mowiol 4-88	0.87	2.5
1.6	Polyviol M05/140	0.87	1.0
1.7	Polyviol M13/140	0.87	0.5
1.8	Polyviol W25/140	0.87	0.5
1.9	Mowiol 26/88	0.87	0.6
1.10	Polyviol W40/140	0.87	1.5
1.11	Mowiol 40-88	0.87	1.5
1.12	Mowiol 4-98	0.87	2.0
1.13	Polyviol 28/20	0.87	1.0
1.14	Mowiol 56-98	0.87	0.7
1.15	Mowiol 28-99	0.87	0.7
1.16	Mowiol 66-100	0.87	0.7

20

30

40

【0217】

実施例シリーズ2： $MgCl_2$ およびPVAを用いるNBRラテックス凝集（20℃で $MgCl_2$ とPVAを同時添加し、続いて90℃まで加熱）

実施例シリーズ2では、塩化マグネシウム沈殿剤とPVAの両方を含む水溶液を計量してラテックスA（200g）に入れた。このラテックスに20℃で沈殿剤溶液を添加し、 $MgCl_2$ の量を一定に保った。続いて、混合物を攪拌しながら90℃まで加熱した。実施例シリーズ2の実験では、定量的ラテックス凝集に必要なPVAの量を確かめた。これらのPVA量を以下の表に挙げる。

【0218】

【表 6】

表6: 実施例シリーズ2

No.	使用したポリ酢酸ビニ ル	MgCl ₂ [重量%]	NBR に対する PVA の 量 [重量%]
比較実験	—	1.31	—
2.1	Polyviol W 30/240	0.87	1.1
2.2	Polyviol W 25/240	0.87	1.5
2.3	Polyviol W 25/190	0.87	1.5
2.4	Polyviol V03/140	0.87	5.0
2.5	Mowiol 4-88	0.87	3.0
2.6	Polyviol M05/140	0.87	1.0
2.7	Polyviol M13/140	0.87	0.8
2.8	Polyviol W25/140	0.87	0.5
2.9	Mowiol 26/88	0.87	1.1
2.10	Polyviol W40/140	0.87	1.7
2.11	Mowiol 40-88	0.87	1.7
2.12	Mowiol 4-98	0.87	3.0
2.13	Polyviol 28/20	0.87	1.5
2.14	Mowiol 56-98	0.87	1.5
2.15	Mowiol 28-99	0.87	1.0
2.16	Mowiol 66-100	0.87	1.3

【0219】

実施例シリーズ3：PVAを用いるNBRラテックス凝集（PVA水溶液の10週間の保管前後）

実施例シリーズ3では、PVA水溶液の放置時間の影響を示す。このシリーズでの実験は、それぞれの事例でPVA水溶液を10週間保管する前と後で、実施例シリーズ1で説明したようにして実施した。

【0220】

【表 7】

表7: 実施例シリーズ3

No.	使用したポリ酢酸ビニル	加水分解数 [mg KOH/ g PVA]	粘度 (20℃で4%強度の溶液) [cP]	放置時間 [週]	MgCl ₂ [重量%]	NBR に対する PVA 量 [重量%]
3.1	Polyviol W 25/240	240	25	0	0.87	0.5
3.2	Polyviol W 25/240	240	25	10	0.87	1.0
3.3	Polyviol W 25/190	190	25	0	0.87	0.5
3.4	Polyviol W 25/190	190	25	10	0.87	1.0

10

【0221】

表7の結果は、長期間保存せずにPVA溶液を用いるほうが、いくぶん好都合であることを示している。

【0222】

実施例シリーズ4：ニトリルゴムの特性比較

a) MgCl₂ / PVAを用いるラテックス凝集による本発明に準じた処理（実験4.4）または

20

b) 本発明に準じた処理なし（実験C4.1、C4.2、C4.3）

【0223】

実施例シリーズ4では、ニトリルゴムラテックスBを、MgCl₂とPVAを用いて本発明に従って凝集させる（実験4.4）か、そうでなければ本発明によらない実験4.1、4.2、および4.3で、NaCl（C4.1）、塩化マグネシウム（C4.2）を用いて凝集させ、C4.3では独国特許出願公開第23 32 096 A号明細書の教示内容に従って塩化マグネシウム／メチルセルロース（「MC」；Dowから入手したMethocel EXP XZ）を使用した。

【0224】

30

実施例シリーズ4のラテックス凝集では、以下の表に示す量の沈殿剤と共沈剤を使用した。本発明による実験4.4の場合、MgCl₂およびPVA（Mowiol 66-100）を、以下の表に示すように23℃で溶液と一緒に添加した。凝集時に得られるゴムクラムを、それぞれの事例において洗浄し、脱水し、乾燥させた。

【0225】

ラテックス凝集では、それぞれの事例で25kgのラテックスを処理して固体状態にした。このラテックスの凝集は、100リットル容の攪拌可能な開放容器でバッチ式に行った。イオン含有水道水（BW）のみを用いて塩溶液を調製した。塩溶液の濃度ならびに沈殿に用いた塩の量は、それぞれの事例で、結晶水なしで算出した。ラテックス凝集で用いた塩、塩溶液の濃度、NBRゴムに対して使用する塩の量、凝集温度、洗浄温度、及び洗浄時間などを以下の表に挙げておく。

40

【0226】

予備試験にてそれぞれの事例での塩と共沈剤の量を構成し、ラテックス凝集時に生成されるゴムクラムが5mmを超えるサイズを有するようにして、以後のクラム洗浄ではこれを実施しなかった。クラム洗浄用に、100リットル容の凝集容器は、流入と流出を備えている。容器の内部には、洗浄を行う前に流出物が篩（シープ、メッシュサイズ2mm）でブロックされて、凝集したクラムが洗浄時に流れ出ないように、2本のレールを設置した。洗浄は、200 l/hの一定の水スループットで行った。

【0227】

実験では、ラテックス凝集時に得られたラテックス漿液を、洗浄開始前に凝集容器から

50

除去しなかった；換言すると、ラテックス漿液を希釈洗浄によって除去した。クラム洗浄は、非脱イオン水を用いて60℃で5時間行った。洗浄終了後、ゴムクラムを、シーブを用いて取り出し、Weldingスクリーンにて予備脱水し、真空乾燥キャビネット中で70℃にて、残留水分量が1.5重量%未満になるまでバッチ式乾燥させた。

【0228】

【表8】

表8：実施例シリーズ4：ラテックス凝集の条件

No.	ラテックス凝集の条件					
	沈殿剤	NBR に対する塩の量 [重量%]	NBR に対するメチルセルロースの量 [重量%]	NBR に対するPVAの量 [重量%]	塩添加時のラテックス温度 [℃]	加熱後の温度 [℃]
C4.1	NaCl	31.8	—	—	23	90
C4.2	MgCl ₂	2.0	—	—	23	90
C4.3	MgCl ₂ /MC*	1.0	0.8	—	23	90
4.4	MgCl ₂ /PVA**	1.0	—	1.0	23	90

* MCはメチルセルロースを示す

** Mowiol 66-100

【0229】

ラテックス凝集終了後（洗浄開始前）、ラテックス漿液から約200gを取り出し、ポリマー残留物を完全に除去するために、還流下で1/2時間沸騰させ、20μmの篩（シーブ）で濾過した。DIN 38409、パート41またはH 41-1およびH 41-2に準拠して、硫酸銀触媒の存在下にて硫酸媒質中での重クロム酸カリウムの消費量を測定することで、漿液のCOD値（COD_{serum}）を測定した。漿液（COD_{serum}）のCOD値を基準に、凝集したニトリルゴム（COD_{NBR}）1kgに基づいて、明細書に記載の式を用いて漿液中に残っているCODを計算した。

【0230】

【表9】

表9：実施例シリーズ4

COD値

実施例	沈殿剤	SC(ラテックスB) [重量%]	m _p [g _p /kg _{iatex}]	COD _{serum} [gO ₂ /kg _{serum}]	COD _{NBR} [gO ₂ /kg _{NBR}]
C4.1	NaCl	19.6	0.240	49.0	261
C4.2	MgCl ₂	19.6	0.020	57.2	240
C4.3	MgCl ₂ /MC	19.6	0.322	60.4	232
4.4	MgCl ₂ /PVA	19.6	0.060	60.6	267

【0231】

上記の表から分かるように、ニトリルゴム（COD_{NBR}）に対して、ラテックス漿液に入る低分子量の混入物質の量は、本発明によるラテックス凝集（実施例4.4）の場合のほうが多かった。したがって、本発明の凝集したニトリルゴムのほうが、従来技術に従って凝集させたニトリルゴムよりも純度が高い。

【0232】

乾燥したNBRゴムのMooney粘度を、温風保管の前後にDIN 53 523に準拠して、100℃[ML 1+4(100℃)]で測定した。Mooney値は、Mooney単位(MUと略す)で示す。

【0233】

温風老化(HAA)では、対流乾燥キャビネット中にMooneyシートを100℃で48時間保管した。HAAの後と前のMooney粘度の差(「SS」=MV2-MV1)がNBRゴムの保存安定性の指標である。十分な保存安定性には、温風保管の後と前のMooney粘度の差が5MU以下である必要がある。

【0234】

燃焼時の灰分と残渣をDIN 53568、パート1に準拠して800℃の温度で測定した。

【0235】

【表10】

表10: 実施例シリーズ4

本発明によるニトリルゴム4.4と従来技術(C4.1、C4.2およびC4.3)の保存安定性及び灰分の比較

No.	沈殿剤	灰分 [重量%]	ML 1+4(100℃) [MU]		
			MV1 [MU]	MV2 [MU]	SS [MU]
C4.1	NaCl	0.2	43	48	5
C4.2	MgCl ₂	0.2	43	44	1
C4.3	MgCl ₂ /MC	0.3	43	45	2
4.4	MgCl ₂ /PVA	0.3	43	45	2

【0236】

表10は、本発明によるラテックス凝集の場合、ニトリルゴムの保存安定性が必要とされる程度に良好である(100℃で48時間保管時のMooney粘度の変化が5MU以下)ことを示している。

【0237】

実施例シリーズ4で得られたニトリルゴムに基づいて、1.5リットル容の実験用内部混合機で混合物を製造し、混合物の個々の成分は表記の順序で混合した。混合物の成分はいずれも、ニトリルゴムの100重量部あたりの重量部で関連づけられている。

【0238】

【表 1 1】

表11: 実施例シリーズ4
ゴム混合物の組成

混合物の成分	量(重量部)
実施例シリーズ4で得られるニトリルゴム	100.0
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	5.0
カーボンブラック N 330	40.0
フェノールホルムアルデヒド樹脂(Plastikator(登録商標) FH; Lanxess Deutschland GmbH)	5.0
N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド(Vulkacit(登録商標) CZ; Lanxess Deutschland GmbH)	0.9
硫黄	1.5

10

【0 2 3 9】

D I N 5 3 5 2 9 に準拠して、M o n s a n t o レオメータ M D R 2 0 0 0 E を使用し、レオメータにて 1 6 0 °C で混合物の加硫挙動を測定した。特性加硫時間 t_{10} および t_{90} を、このようにして測定した。

20

【0 2 4 0】

D I N 5 3 5 2 9、パート 3 によれば、

t_{10} : 1 0 % の転化が達成された時間

t_{90} : 9 0 % の転化が達成された時間

【0 2 4 1】

1 2 0 バールの油圧下、3 0 分間のプレス中で 1 6 0 °C で加硫によって、さらなる測定に必要とされる加硫化された試験片を作った。D I N 5 3 5 0 4 に準拠した引張試験によって、加硫物の 3 0 0 % 伸び率での応力 (σ_{300})、引張強度 ($\sigma_{max.}$)、及び破断点伸び (ϵ_b) を測定した。

【0 2 4 2】

30

【表 1 2】

表12: 実施例シリーズ4

本発明によって製造されたニトリルゴム 4. 4 と比較例 4. 1、4. 2 および 4. 3 の加硫特性

No.	沈殿剤	加硫				加硫特性		
		MS (120°C) [分]	t_{10} [秒]	t_{90} [秒]	$t_{90}-t_{10}$ [秒]	σ_{300} [MPa]	$\sigma_{max.}$ [MPa]	ϵ_b [%]
V4.1	NaCl	49	7.5	13.2	5.7	8.1	21.9	565
V4.2	MgCl ₂	52	8.0	13.3	5.3	8.2	23.7	608
V4.3	MgCl ₂ /MC	55	7.9	13.9	6.0	7.7	22.7	622
4.4	MgCl ₂ /PVA	57	7.7	13.2	5.5	8.1	22.9	598

40

【0 2 4 3】

上記から明らかなように、本発明によって調製された N B R 4. 4 が最も長いスコーチ時間 (M S 5) をもち、したがって、最も高い加工信頼性を有する。同時に、加硫速度 ($t_{90}-t_{10}$) は、本発明によって調製した N B R (4. 4) が最も高い。4. 4 のそ

50

の他の加硫特性は、 NaCl (4. 1) および MgCl_2 (4. 2) を用いて凝集させたラテックスの場合に匹敵し、NBR 4. 4 の σ_{300} は、メチルセルロースを用いて凝集させた NBR 4. 3 の場合よりもかなり良好である。

【0244】

実施例シリーズ5：腐食性試験用のニトリルゴムの調製

(5. 1～5. 4：異なる塩とPVAを用いてのNBRラテックス凝集；塩とPVAを別々に添加；塩添加後に反応混合物を80℃を超える温度まで加熱

C5. 5：PVAを使用せず、 MgCl_2 とゼラチンを用いてのNBRラテックス凝集)

ラテックスAを用い、25リットルのラテックスで、実施例シリーズ5で使用する本発明によるニトリルゴムの各々、すなわち、5. 1、5. 2、5. 3、および5. 4を製造した。さらに、塩溶液の添加前に、ラテックスAを脱イオン水で固形分濃度10～15重量%の範囲まで希釈した(表13を参照されたい)。このシリーズの実験のうち本発明による実験では、塩化マグネシウム水溶液、または塩化マグネシウムとPVAの水溶液を別々にラテックスに添加した。塩溶液の濃度は、それぞれの事例で5重量%であった。ラテックスの添加は23℃で行った。反応混合物を80℃を超える温度まで加熱した後、表に示すPVAグレードを希釈水溶液(4重量%)の形態で添加した。

【0245】

ラテックス凝集終了後、ゴムクラムを篩(シーブ)で取り出し、表に示す条件下で洗浄した。

【0246】

洗浄終了後、ゴムクラムをシーブで取り出し、Weldingスクリーユ中で予備脱水し、真空乾燥キャビネット中70℃で残留水分量が1. 5重量%未満になるまでバッチ式乾燥させた。

【0247】

比較例C5. 5では、ラテックス凝集にPVAを用いなかった；代わりに、 MgCl_2 含有量が5重量%のゼラチン含有塩化マグネシウム水溶液を用いた。使用したゼラチンは、酸灰化ゼラチン(10%強度水溶液での粘度：92. 1cP；等電点：8. 7)で、ラテックス凝集前に塩化マグネシウム溶液に溶解させておいた。ラテックス凝集とクラム洗浄の他の境界条件については、実施例シリーズ5について上述したものと同様であった。

【0248】

【表13】

表13：実施例シリーズ5：ラテックス凝集の条件

No.	ラテックス 固形分含 有量 [重量%]	PVA グレード	塩のタイプと NBR に対す る量 [重量%]	NBR に対 する PVA の量 [重量%]	クラム洗浄			塩素含 有量 [ppm]
					水のタ イプ	T [°C]	時間 [h]	
5.1	14.9	Mowiol 66-100	$\text{Mg}_2\text{SO}_4/1.0$	1.0	BW	90	5	5
5.2	10.3	Mowiol 25/140	$\text{MgCl}_2/0.9$	0.6	BW	90	5	12
5.3	12.7	Polyviol W 05/140	$\text{MgCl}_2/0.9$	0.5	BW	90	5	21
5.4	13.7	Mowiol 66-100	$\text{MgCl}_2/0.9$	0.7	BW	80	5	23
C5.5	14.8	---	$\text{MgCl}_2/0.7$ +200 ppm ゼラチン	---	BW	80	5	75

10

20

30

40

50

【0249】

表14に示す混合物を調製することによって、実施例シリーズ5で説明したニトリルゴムの腐蝕特性を試験した。

【0250】

【表14】

表14: 実施例シリーズ5で得られるニトリルゴムの加硫

混合物成分	量(重量部)
実施例シリーズ5で得られるニトリルゴム	100.0
カーボンブラック N 330(Columbian Carbon から入手可能な Statex N 330)	40.0
Rhenogran(登録商標) BPH-80/L(Rheinchemie Rheinau GmbH)	2.5
ステアリン酸(Edenor C 18 98-100)	1.0
ポリエチレングリコール(Polyglycol 4000 S)	3.0
可塑剤(Vulkanol(登録商標) OT; Lanxess Deutschland GmbH)	10
N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド(Vulkacit(登録商標) CZ; Lanxess Deutschland GmbH)	2.0
硫黄	2.0
酸化亜鉛	3.0

【0251】

表14に示す混合物に基づいて、厚さ2mmのシートをプレスし、圧力120バール、160℃で、15分間加硫化した。加硫化後のシートから、シーリングリング（外径：38mm；内径：20mm）を打ち抜いた。

【0252】

腐蝕試験のために、2枚のサンドブラスト処理したアルミニウム板（寸法：50×50×2mm）の間にシーリングリングをクランプ留めし、温度と湿度を調節したキャビネット内にて、相対大気湿度80%且つ70℃で6週間保管した。手作業での操作にはすべて新しい布製手袋を着用し、皮膚からの汗で試料が汚染されるのを防いだ。対照用として、サンドブラスト処理したアルミニウム板を同じ条件下で保管した。

【0253】

アルミニウム板を目視で評価し、評価尺度1～4を用いてシールの腐食性を評価した。

【0254】

使用した評価基準を、単に一例として、以下の図に示す。

【0255】

図1：アルミニウムの表面に、知覚できる変色をまったく確認できない（シーリングリングなしの基準実験）

【0256】

図2：評点2

アルミニウムの表面に、わずかな変色としてシーリングリングの幾何学的形状を確認できる。シーリングリングの外縁が特定の場所でのみ像を残している。内縁は像を残していない。アルミニウムの表面に、堆積物や腐蝕の徴候は認められない。この評点2のシーリングリングは、実用性という点では完全に適している。

【0257】

図3：評点3

アルミニウムの表面に、変色としてシーリングリングの幾何学的形状が像を残している

。シーリングリングの外側の輪郭が完全に像を残している。シーリングリングの内縁の幾何学的形状は確認できるが、連続した輪郭にはなっていない。アルミニウムの表面に、堆積物や腐蝕の徴候は認められない。評点3のシーリングリングは、実用性という点では完全に適している。

【0258】

図4：評点4

アルミニウムの表面でシーリングリングが変色し、シーリングリングの外縁と内縁の両方の連続した輪郭がある。しかしながら、アルミニウムの表面に、堆積物や腐蝕の徴候は認められない。評点4のシーリングリングは、実用性という点では依然として適している。

10

【0259】

図5：評点5

シーリングリングによって、アルミニウム表面に、シーリングリングの内縁と外縁の両方とも連続した輪郭が残っている。アルミニウムの表面の特定の点に堆積物と顕著な腐蝕の徴候がある。実用上、評点5のシーリングリングの適切性には限りがある。

【0260】

実験5. 1～5. 4の本発明によるニトリルゴム試料ならびに、比較実験C5. 5のニトリルゴム試料を同様にして目視評価した。結果を表15に示す。

【0261】

【表15】

20

表15：実施例シリーズ5

ニトリルゴムのシーリング腐食性の評価

No.	使用したポリ酢酸 ビニル	塩のタイプ／量 [重量%]	NBRに対する PVAの量 [重量%]	塩素含有量 [ppm]	シーリング腐 食性
5.1	Mowiol 66-100	Mg ₂ SO ₄ /1.0	1.0	5	1.5
5.2	Mowiol 26/88	MgCl ₂ /0.9	0.6	12	1.5
5.3	Polyviol W 30/240	MgCl ₂ /0.9	0.5	21	2.5
5.4	Mowiol 66-100	MgCl ₂ /0.9	0.7	23	2
C5.5	—	MgCl ₂ /0.7 + 200 ppm ゼラチン	—	75	5

30

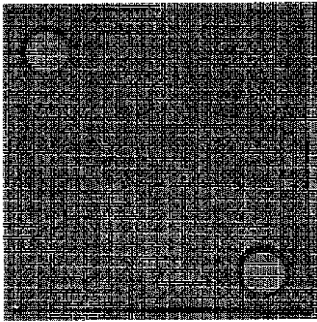
【0262】

表15は、塩素含有量が5～23 ppmの実施例シリーズ5の本発明によって調製されたニトリルゴム（5. 1～5. 4）に基づく、有意に知覚可能な金属腐食性のない加硫物が得られることを示している。実施例シリーズ5の本発明によるニトリルゴムはすべて、低金属腐食性のシーリングリングの製造に適している。これとは対照的に、塩素含有量が高すぎる本発明によらないニトリルゴム（C5. 5）を用いると、かなり金属腐食性のあるシーリングリングが得られる。

40

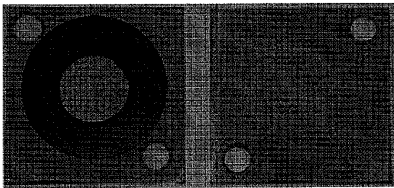
【図 1】

Figur 1/5:



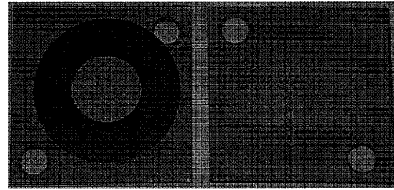
【図 2】

Figur 2/5:



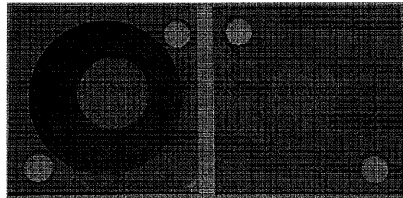
【図 3】

Figur 3/5:



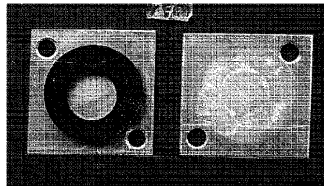
【図 4】

Figur 4/5:



【図 5】

Figur 5/5:



フロントページの続き

- (72)発明者 ヴェルナー・オブレヒト
ドイツ・47447・メールス・ベートーヴェンシュトラッセ・4
- (72)発明者 ロルフ・ヨステン
ドイツ・41469・ノイス・オイスキルヒェナーシュトラッセ・62
- (72)発明者 ミヒャエル・クリンペル
フランス・F-67760・ガムスハイム・リュ・デ・マロニエ・9セ

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開昭60-188404 (JP, A)
特開平08-100025 (JP, A)
特開平08-100030 (JP, A)
特開2004-143323 (JP, A)
特開2004-300444 (JP, A)
国際公開第2006/092898 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 236/00 - 236/22
C08F 2/00 - 2/60