

PCT

世界知的所有権
国際事務



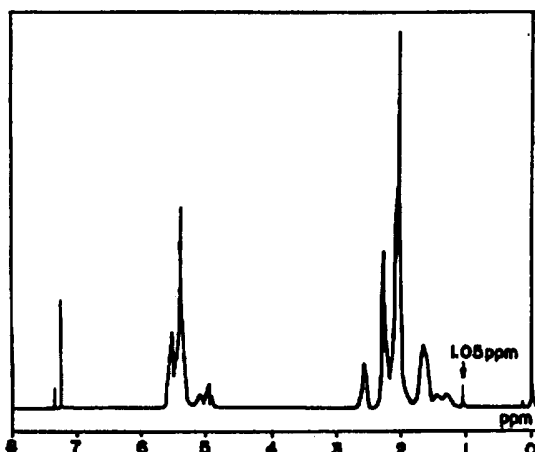
特許協力条約に基づいて公

WO 9606869A1

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 2/38, 236/06, 236/12, 6/22, C08L 9/02, 27/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/06869 (43) 国際公開日 1996年3月7日(07.03.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01133 (22) 国際出願日 1995年6月7日(07.06.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/226099 1994年8月29日(29.08.94) JP 特願平6/239395 1994年9月7日(07.09.94) JP 特願平6/239396 1994年9月7日(07.09.94) JP 特願平6/261364 1994年9月30日(30.09.94) JP 特願平6/261365 1994年9月30日(30.09.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 辻 傑(TSUJI, Suguru)(JP/JP) 〒177 東京都練馬区富士見台三丁目4-11 Tokyo, (JP) 内 菌 雄一(UCHIZONO, Yuichi)(JP/JP) 〒238 神奈川県横須賀市不入斗町三丁目12番地 Kanagawa, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title : UNSATURATED NITRILE-CONJUGATED DIENE COPOLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称 不飽和ニトリル共役ジエン共重合体、その製造方法および加硫性ゴム組成物



(57) Abstract

An unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer which is produced by copolymerizing the co-monomers in the presence of a free-radical initiator by using a molecular weight modifier comprising a C₁₂-C₁₆ alkylthiol compound having at least three tertiary carbon atoms and a sulfur atom directly bonded to at least one of the tertiary carbon atoms, has a Mooney viscosity of 15 to 150, and contains 3-20 wt.% of a low-molecular-weight component having a number-average molecular weight of 35,000 or less. The copolymer is produced by adding part of the molecular weight modifier to the monomer mixture before the copolymerization and adding the rest of the modifier in the course of the reaction. It is used in combination with a sulfur-base vulcanizer.

(57) 要約

分子量調整剤として少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12~16のアルキルチオール化合物を使用して、ラジカル開始剤の存在下に重合して得られる不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体であって、ムーニー粘度が15~150であり、数平均分子量が35,000以下の低分子量成分を3~20重量%含有する共重合体。上記共重合体は、上記分子量調整剤の一部を重合前の単量体混合物中に仕込み、残部を重合途中で添加することにより得られる。上記共重合体は硫黄系加硫剤と組合せて用いられる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ブルキナ・ファソ	GU	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブルガリア	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CI	コート・ジボアール	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
CN	中国						
CZ	チェコ共和国						
DE	ドイツ						

-1-

明 細 書

不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体、その製造方法および
加硫性ゴム組成物

技 術 分 野

本発明は不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体、その製造方法および該共重合体と加硫剤とを配合してなる加硫性ゴム組成物に関し、詳しくは、機械的強度と加工性に優れた不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体、特定のチオール化合物を分子量調整剤として分割添加する該共重合体の製造方法および該共重合体と硫黄系加硫剤とを配合してなる加硫性ゴム組成物に関する。

背 景 技 術

近年、耐油性や耐熱性が要求される分野において使用されているアクリロニトリル-ブタジエンゴム（以下、NBRと記す）の成型加工には、生産性、合理性などの点から、射出成型が普及しており、最近では、その利用分野は防振ゴム、電気部品、自動車部品、工業用品、はきものなど広範囲にわたっている。

NBRの射出成型には流動特性とともに、高温かつ短時間の加硫によって高い架橋効率を得られること、すなわち、高速加硫性が要求される。一般に、ゴムの加硫は、加硫温度が高くなると加硫状態があまくなる傾向にあり、そのために射出成型品は圧縮成型品と比べて引張応力や反発弾性が劣るとされている（例えば、日本ゴム協会誌第59巻第4号第214～215頁1986年）。

射出成型におけるNBRの高速加硫性を得るために、例えば、NBRの分子中にカルボキシル基やアミノ基などの官能基を導入する方法、適当な加硫

促進剤を配合する方法、NBRの乳化重合に際して使用する乳化剤、凝固剤などの量を極力少なくしてNBR中のこれらの残存量を低減させる方法などの方法が提案されている。しかしながら、このような従来提案された方法では、NBRの射出成型における高速加硫性が十分に達成されないばかりか、耐寒性、圧縮永久歪などの他の特性を損うという問題点がある。

さらに、高温での加硫がおこなわれるNBRの射出成型においては、いわゆる金型汚染が顕著である。すなわち、NBRの成型において繰り返して使用する金型に次第に汚染物質が付着堆積し、その結果成形品自体まで汚染され、表面状態の優れた成形品が得られなくなる。そのため一定の周期で金型の清掃を行なわねばならず、この清掃には多大の時間と経費がかかり、生産性を低下させる大きな原因となっている。

このような金型汚染を防止するためにタルク、チオ硫酸ナトリウム、カーボンワックスあるいはシリコンオイルなどを配合する方法が知られているが、汎用の市販NBRにこれらの手法を用いても、特に射出成型のような高温高速加硫の場合には、ほとんど効果が見られないことが多い。

また、NBRは、近年要求されている加工性の面で満足できるものではなく、その改善が望まれていた。NBRの加工性を改善する手法としては、一般に液状ポリマーや可塑剤を配合する方法および高分子量成分の生成を抑制するような重合方法が採られている。例えば、特開昭53-23390号公報には、不飽和ニトリルと共役ジエンを共重合するに際し、分子量調節剤としてアルキルメルカプタンとジアルキルキサントゲンジスルフィドを併用し、且つ不飽和ニトリルの20～70%を重合の途中で追加する方法が提案されている。

しかしながら、液状ポリマーや可塑剤を配合する方法および高分子量成分の生成を抑制するような重合方法によれば加工性は改善されるものの、加硫

物の強度が低下する、特に、高温高速加硫性が要求される射出成型用途においては加硫物の強度その他の物性が顕著に低下するという難点がある。

発 明 の 開 示

上記のような事情に鑑み、本発明の目的は、特に射出成型用途において望まれている高速加硫適性に優れ、改善された加工性を有し、且つ良好な機械的強度を有する加硫物を与える不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を提供することにある。

本発明の他の目的はかかる共重合体を高生産性をもって製造することができる方法を提供することにある。

さらに、他の目的は高温高速加硫性および加工性に優れ、且つ良好な機械的強度を有する加硫物を与える加硫性ゴム組成物を提供することにある。

本発明は、その一面において、少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12～16のアルキルチオ基を、分子を構成する単量体単位100モル当り0.03モル以上の割合で分子内に有し、ムーニー粘度が15～150であり、数平均分子量が35,000以下の低分子量成分を3～20重量%含有する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を提供する。

本発明は、他の一面において、分子量調整剤とラジカル開始剤の存在下に不飽和ニトリルと共役ジエンとを共重合するに際し、分子量調整剤として少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12～16のアルキルチオール化合物を使用し、且つその全使用量の10～95重量%を重合前の単量体混合物中に含有せしめ、さらに重合転化率が20～70%に達した時点で分子量調整剤の残量を重合系に添加することを特徴とする上記の不飽和ニトリル-共

役ジエン共重合体の製造方法を提供する。

本発明は、さらに他の一面において、上記の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体100重量部当り硫黄系加硫剤0.01~10重量部を配合してなる加硫性ゴム組成物を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例5で得られた本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体Vの¹H-NMR測定チャートである。

図2は、実施例5で得られた本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体Vの¹³C-NMR測定チャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体は、少くとも3個の第3級炭素原子およびその中の少くとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12~16のアルキルチオ基を分子内に有する不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体であって、ムーニー粘度が15~150、好ましくは20~90であり、数平均分子量35,000以下の成分を3~20重量%、好ましくは5~15重量%含有する共重合体ゴムである。ムーニー粘度が15未満では、強度の低い成型体しか得られず、また、射出成型においては多量のばりが発生するなどの問題があり、好ましくない。150を超えた場合は粘度が増大し、射出成型のみならず成型が困難となる。数平均分子量35,000以下の成分の含有量が過度に高いと機械的強度が低下する。また、過度に低い場合は加工性が不良となる。

また、上記不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、通常2.3~5.5、好

ましくは2.7~4である。Mw/Mnが過度に大きいと、たとえ数平均分子量35,000以下の成分が適量含有されていても加工性が不良である。

共重合体中の結合不飽和ニトリル単位の含有量は10~60重量%が好ましく、特に20~50重量%がより好ましい。また、不飽和ニトリルの組成分布幅(ΔAN)は3~20であることが好ましく、5~15がより好ましい。 ΔAN がこの範囲であると耐油性と耐寒性とのバランスに優れた加硫ゴムを得ることができる。

不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。共役ジエンの具体例としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。

また、本発明によって得られる効果が損なわれない範囲で、これらの単量体以外に全単量体の一部を必要に応じて他の共重合可能な単量体で置き換えることも可能である。他の共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどのビニル系単量体；ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン系単量体；(メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸系単量体；(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)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの不飽和カルボン酸エステル系単量体；さらに、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは通常、全単量体中に10重量%以下の範囲で使用することができる。

不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体ゴムの中でも結合アクリロニト

リル含量10～60重量%、好ましくは20～50重量%のアクリロニトリル-ブタジエンゴム（以下、NBRと記す）が好適であって、低ニトリル量ないし極高ニトリル量の範囲の通常市販されているものが使用でき、要求性能に応じて最適の結合アクリロニトリル含量のNBRが選択される。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体が分子中に有する、少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12～16のアルキルチオ基としては、1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基および1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-(2,2,4,4-テトラメチルペンチル)-1-エチルチオ基が挙げられ、これらは単独でまたは両者が組合されて1分子中に含まれ得る。中でも、1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基が特に好ましい。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の分子内には、分子を構成する単量体単位100モル当り、上記のアルキルチオ基が0.03モル以上、好ましくは0.07モル以上、さらに好ましくは0.09モル以上存在する。また該アルキルチオ基の量は通常0.3モル以下である。上記アルキルチオ基の量が過度に低い場合は、射出成型のような高温短時間の加硫において高い架橋効率が得られず、そのために成型体の引張応力や反発弾性が改良されず目的とする高速加硫が達成されない。また、該アルキルチオ基の量が高くなるにつれてスコーチ時間(T_5)の短縮が顕著となり、さらに、金型汚染性も大幅に改良されることから、生産性の高い射出成型が可能となる。特に0.09モル以上の場合は架橋効率が大幅に改善され、オシレーティング・ディスクレオメータを用いて測定した加硫曲線における最大トルクが飛躍的に増大する。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体は、ラジカル重合開始剤の

存在下、分子量調整剤として、少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合したチオール基を有する炭素数12~16のアルキルチオール化合物を使用し、しかも、この分子量調整剤を重合過程で分割添加しつつ、不飽和ニトリルと共役ジエンとをラジカル重合することにより製造される。

また、別法として、分子量調整剤を重合過程で分割添加する方法に依らずに、上記分子量調整剤を用いて別途製造した分子量の異なる2種以上の共重合体を混合して調整することもできる。

使用するラジカル重合開始剤は、特に限定されるものではないが、通常は有機過酸化物、レドックス重合開始剤系、アゾ系化合物、過硫酸塩などが用いられる。これら重合開始剤の使用量は通常は単量体100重量部当り0.005~3重量部である。また、重合温度は0~100℃の範囲が好ましい。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を製造する際に分子量調整剤として使用するアルキルチオール化合物の具体例としては、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-チオールが挙げられる。なかでも、2, 2', 4, 6, 6'-ペンタメチルヘプタン-4-チオールが特に好ましく、該チオール化合物を使用して製造した不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体は高速加硫性が極めて良好である。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を製造する際に、分子量調整剤として使用する該アルキルチオール化合物は、それぞれ単独であるいは組合せて使用することができる。また、必要に応じて、従来、ラジカル重合において分子量調整剤として知られている他の化合物と併用することも可能である。この場合、該アルキルチオール化合物は使用する分子量調整剤全重量の少なくとも50重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましく

は95重量%以上含有されるべきである。

ラジカル重合において分子量調整剤として知られている他の化合物としては、2, 4, 4-トリメチルペンタン-2-チオール、ドデカン-12-チオール、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-4-メタンチオール、2, 4, 6-トリメチルノナン-4-チオールなどのアルキルチオール化合物類；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、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；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、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー（2-4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量%以上のものが好ましい）、2, 5-ジヒドロフラン、3, 6-ジヒドロ-2H-ピン、フタラン、1, 2-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどを挙げるができる。

ラジカル重合に際して使用する分子量調整剤の使用量は、通常、共重合に供される単量体混合物100重量部に対し、0.05~3重量部、好ましくは0.1~1重量部であり、この範囲の使用量が、得られる共重合体の分子量を調節するうえで有利である。

分子量調整剤は、その全使用量の10~95重量%を重合前の単量体混合物中に含有せしめ、さらに重合転化率が20~70重量%に達した時点で分子量調整剤の残量を重合系に添加する。添加の回数は必要に応じて適宜決められる。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造に際して、かかる特

定のアルキルチオール化合物を分子量調整剤として使用することにより、ラジカル重合の重合転化率を75%以上、好ましくは80%以上の高転化率とすることができ、その結果、高い生産性で該ニトリル系ゴムを製造することができる。

一般にニトリル系ゴムのラジカル重合においては、重合転化率が増大するほど分岐反応あるいはゲル化反応が増加する。その結果、得られたニトリル系ゴムを加硫剤によって加硫した場合には高い架橋効率を得ることができず、引張り応力や反発弾性などの加硫物性が低下する。従来、ニトリル系ゴムのラジカル重合において汎用の分子量調整剤として使用されているt-ドデシルメルカプタンは、炭素数9~16を有するアルキルチオール化合物の異性体の混合物であり、このような異性体の混合物を分子量調整剤として使用して得られたニトリル系ゴムは、射出成型などの高温短時間の加硫に際して、十分な高速加硫性が得られない。

これに対して、本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造方法によれば、重合転化率を80%以上という高い値に設定しても、たとえば、オシレーティング・ディスク・レオメータを用いて測定した加硫曲線における最大トルクが高い値を示すなど、高速加硫性に優れたニトリル系ゴムを得ることができる。

なお、重合に際して、全単量体を一括して仕込むのではなく、全単量体量の30~90重量%の存在下に重合を開始し、さらに重合転化率が20~70%に達した時点で単量体の残量を重合系に添加しつつ、不飽和ニトリルと共役ジエンとをラジカル重合することによって、不飽和ニトリルの組成分布巾(ΔAN)が3~20である不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を得ることができる。このような ΔAN を有する共重合体はバランスのとれた耐油性と耐寒性を有する加硫ゴムの製造に有用である。

分割添加する単量体の種類および量は目的とする結合不飽和ニトリル量および不飽和ニトリルの組成分布幅 (ΔAN) に応じて適宜選択される。例えば、結合不飽和ニトリル量が37%未満の場合は一般に不飽和ニトリルを重合途中で添加し、また、結合ニトリル量が37%以上の場合は一般に共役ジエンを重合途中で添加する。添加の回数は必要に応じて適宜決められる。

なお、ラジカル重合の方法は特に限定されず、バルク重合、溶液重合、懸濁重合あるいは乳化重合などを必要に応じて適宜選択することができる。なかでも、乳化重合が好適である。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を乳化重合によって製造する際には、乳化剤としてカルボン酸系乳化剤を使用すると得られた共重合体は、射出成型などの高温短時間加硫において金型汚染性の問題がさらに改善される。

使用するカルボン酸系乳化剤としては、脂肪酸石けんあるいはロジン酸石けんなどが例示される。具体的には、脂肪酸石けんは炭素数12~18個の長鎖状脂肪族カルボン酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などおよびこれらの混合脂肪族カルボン酸のナトリウム塩またはカリウム塩から選択される。また、ロジン酸石けんはガムロジン、ウッドロジンまたはトール油ロジンなどの天然ロジンを不均化または水添したもののナトリウム塩またはカリウム塩から選択される。これらの天然ロジンはアビエチン酸、レボピマル酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸およびネオアビエチン酸などを主成分としている。乳化剤の使用量は特に制限されないが、通常は、単量体100重量部当たり、0.05~10重量部、好ましくは0.5~3重量部である。

不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体のラテックスを調製するには、通常の乳化重合の手法により重合を行い、所定の転化率に達した時にヒドロキシ

ルアミン、カルバミン酸ナトリウムなどを加えて重合を停止する。

使用される重合停止剤は格別限定されるものではなく、従来から常用されているヒドロキシルアミン、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどのアミン構造を有する停止剤を使用することができる。

また、本発明においては、近年注目されている、ニトロソアミンを発生しないか、または微量に発生するに過ぎない停止剤を有利に用いることができる。

従来、ラジカル重合による不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造に際してはアミン構造を有する停止剤が用いられていたが、この停止剤を用いると発ガン性のあるニトロソアミンが発生することが判明したため、その対策として、アミン構造を有しない芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸、またはジエチルヒドロキシアミンのようなアミン構造を有していてもニトロソアミンの発生が少ないと考えられる停止剤を用いることが提案されている（例えば、特開平2-242802号公報）。しかしながら、これらの提案されている停止剤を使用すると、ニトロソアミンの発生が抑制されるものの、硫黄加硫において加硫速度が低下したり、機械的強度が低下するという難点があった。

従来の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体とは対照的に、本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造に際しては、意外にも、アミン構造を有しないか、またはアミン構造を有していてもニトロソアミンの発生が少ないと考えられる停止剤を用いても、硫黄加硫に際し高速加硫性を示し、良好な機械的強度を有する共重合体ゴムを得ることができる。

アミン構造を有していてもニトロソアミンの発生が少ないと考えられる停止剤としては、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、ヒドロキシアミン硫酸塩などが挙げられ、また、

アミン構造を有しない停止剤としては、ヒドロキシジメチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジエチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンジチオカルボン酸などの芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸およびこれらのアルカリ金属塩、ハイドロキノン誘導体およびカテコール誘導体などが挙げられる。これらのラジカル重合停止剤は単独でまたは2以上を組合せて使用することができる。

停止剤の使用量は格別限定されないが、通常は全単量体100重量部に対して0.1～10重量部である。

重合を停止した後、残存単量体を加熱、水蒸気蒸留などによって除去し、さらに、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムなどの無機の凝固剤、高分子凝集剤または感熱凝固剤などの通常の乳化重合で使用される凝固剤を加え、共重合体を凝固、回収する。回収された共重合体を水洗、乾燥し、目的とする共重合体を得る。

上記のように調製した共重合体ラテックスにノニオン界面活性剤を添加し、次いで、該共重合体ラテックスを、金属塩が溶解されている実質的にハロゲンを含まない凝固浴中に入れ、加熱して凝固させることによってハロゲンを実質的に含有しない不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を製造することができる。ここで「ハロゲンを実質的に含有しない」とは、共重合体中にハロゲンが含まれないか、または3ppm以下のハロゲンが含まれることを意味する。

上記のようなラテックス凝固法を採ることによって、適度の大きさと多孔性を有し、乾燥性のよいクラムを容易に製造することができ、また、ノニオン界面活性剤の添加により、金属塩の使用量を低減することができる。かくして、得られる不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体は、ハロゲンを実質的に含有せず、その加硫成形品は、例えばシール材などのように金属と接触し

て用いたときに金属腐食の問題を生じることがなく、且つ、良好な機械的強度を維持している。

ラテックスに添加されるノニオン界面活性剤の具体例としては、アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物（例えば、オキシエチレン-オキシプロピレン共付加物）、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アリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルスルフィニルアルコール、脂肪酸モノグリセリドなどが挙げられる。これらのノニオン界面活性剤は単独で用いても、または2種以上を組合せ用いてもよく、凝固条件によって、適宜選択される。

上記ノニオン界面活性剤の中でもアルキルフェノールホルマリン縮合物のオキシエチレン-オキシプロピレン共付加物が好ましい。この共付加物は良好な感熱ゲル効果を示す。共付加物の曇点は10～100℃の範囲が好ましく、20～70℃の範囲がより好ましい。曇点が低過ぎると取扱性が悪く、他方、高過ぎると感熱ゲル効果を得ることが困難となる。

ノニオン界面活性剤の添加量は、重合体100重量部に対し、0.01～5重量部が好ましく、0.05～2重量部がより好ましい。添加量が過小であると上記の添加効果が認められず、他方、5重量部を超える添加量でも効果は実質的に変わらない。

凝固溶中に溶解せしめる金属塩としては、ハロゲンを含まないものが用いられ、その具体例としては硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムなどの金属硫酸塩などが挙げられ、中でも硫酸アルミニウムおよび硫酸マグネシウムが好ましい。

金属塩の使用量は重合体100重量部に対し0.5～50重量部が好まし

く、1～30重量部がより好ましい。金属塩の量が0.5重量部未満では凝固浴中での凝固が不十分となったり、クラムが肥大化する。他方、50重量部を超えると凝固速度が金属塩に支配され、クラムは多孔性に乏しくなる。

重合体ラテックスを入れた凝固浴はノニオン界面活性剤の曇点以上に加熱することによって系中の重合体が凝固析出する。ノニオン界面活性剤の曇点は10～100℃の範囲が好ましく、曇点が低過ぎると曇点未満に保持するのに冷却が必要となり、逆に高過ぎると凝固せしめるのに高温加熱が必要となる。

凝固した重合体は回収し、水洗、乾燥し、目的とする共重合体を得る。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体に硫黄系加硫剤を配合することによって高速加硫性および加工性に優れたゴム組成物を得ることができる。使用する硫黄系加硫剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、N, N'-ジチオービス（ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2）、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄化合物；さらに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどの硫黄を含む加硫促進剤を挙げることができる。

さらに、これらの硫黄系加硫剤に加えて、亜鉛華、ステアリン酸などの加硫促進剤；グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、ザンテート系などの他の加硫促進剤を使用することができる。

硫黄系加硫促進剤の使用量は特に限定されないが、通常、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体100重量部当たり、0.10～10重量部、好ましく

は0.1～5重量部である。

ゴム組成物が加硫剤として硫黄系加硫剤を含まない場合は、高温短時間加硫において良好な高速加硫性を達成することができない。ただし、例えば、有機過酸化物系加硫剤のような硫黄系加硫剤以外の他の加硫剤を硫黄系加硫剤の他に適宜併用することは可能である。

併用される有機過酸化物系加硫剤としては、例えば、*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、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキシン、1,3-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、*t*-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。また、他の併用可能な加硫剤としてはトリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートなどの多官能性化合物が挙げられる。さらに、金属せっけん/硫黄系、トリアジン/ジチオカルバミン酸塩系、ポリカルボン酸/オニウム塩系、ポリアミン系(ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチレンジアミンカルバメート、トリエチレンジアミンなど)、安息香酸アンモニウム塩系などの加硫剤も必要に応じて併用できる。

また、本発明のゴム組成物には、必要に応じて、ゴム分野において使用される通常の他の配合剤、例えば、補強剤(各種カーボンブラック、シリカ、タルクなど)、充填剤(炭酸カルシウム、クレーなど)、加工助剤、プロセス油(含可塑剤)、酸化防止剤、オゾン裂化防止剤などを配合することができる。

さらに、本発明のゴム組成物には、種々の熱可塑性樹脂を配合することができる。本発明のゴム組成物に配合する熱可塑性樹脂の中でも、特に注目すべき熱可塑性樹脂としては塩化ビニル樹脂が挙げられる。

また、NBRは、耐候性が乏しいために、耐候性が要求される分野では一般にNBRに塩化ビニル樹脂を配合した組成物が用いられている。しかしながら、この組成物は硫黄加硫における加硫速度が低下し、ひいては機械的強度が低下し、圧縮永久歪が大きくなるという難点がある。

しかしながら、本発明のゴム組成物に塩化ビニル樹脂を配合したものは、高速加硫適性に優れ、また、その加硫物は良好な耐候性の他、良好な機械的強度および圧縮永久歪を有するものとなる。

使用する塩化ビニル樹脂は格別限定されるものではないが、通常平均重合度600～2,000のものが使用される。

不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体と塩化ビニル樹脂との混合比は、通常、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体95～50重量部、好ましくは80～60重量部に対し塩化ビニル樹脂5～50重量部、好ましくは20～40重量部である。特に、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体約70重量部と塩化ビニル樹脂との混合物が最適である。

不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体と塩化ビニル樹脂とをブレンドする方法はとくに限定されないが、通常は、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体と塩化ビニル樹脂粉末とをバンバリーミキサーなどを用い高温で混合するドライブレンド法、または不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体と塩化ビニル樹脂とをラテックス状態で混合して凝固乾燥した後押し機やバンバリーミキサーなどを用いて熱処理するラテックス共沈法などが採られる。

また、本発明のゴム組成物に配合する補強剤の中でも、注目すべき補強剤として非黒色補強性充填剤が挙げられる。従来、NBRの補強剤としてはカ

ーボンブラックが最も優れたものとして用いられている。非黒色補強剤を用いると補強効果が非常に小さいかまたは殆ど認められない場合が多いからである。しかしながら、本発明のゴム組成物の場合には非黒色補強充填剤の配合によって高いレベルの補強効果が達成できる。

ここで、「非黒色補強性充填剤」とは不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体に配合したとき補強効果を示す無機充填剤であって非黒色のものを指す。非黒色補強性充填剤としては、一般に合成ゴム用補強剤として知られているもののうちカーボンブラック以外のものが用いられ、通常、白色ないし淡色の配合物に用いられているものである。

非黒色補強性充填剤の具体例としては、乾式法シリカ、湿式法シリカ、合成けい酸塩系シリカ、コロイダルシリカなどのシリカ；活性炭酸カルシウム；特殊炭酸カルシウム；塩基性炭酸マグネシウム；超微粉けい酸マグネシウム；ハードクレーなどが挙げられる。さらに、充填剤として知られているもののうち、補強効果が得られる重質炭酸カルシウム、タルク、けいそう土、アルミナなども使用することができる。

上記補強性充填剤のうち、ホワイトカーボン、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウムおよび超微粉けい酸マグネシウムが好ましい。

非黒色補強性充填剤の配合量は、不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対し、一般に10～500重量部の範囲で選ばれ、好ましくは、30～200重量部である。

なお、本発明のゴム組成物には、必要に応じて、アクリルゴム、フッ素ゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴム、エチレンープロピレンージエン三元共重合ゴム（EPDM）、天然ゴム、ポリイソプレングムなどの他のゴムを不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体に組合せて使用することができる。

本発明のゴム組成物の製造方法は特に限定されないが、通常は、ロール、

バンバリーミキサーなどの通常の混合機により原料ゴムと加硫系、その他の配合剤とを混練・混合することによって該ゴム組成物を製造する。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び％は特に断りのないかぎり重量基準である。

共重合体、未加硫ゴム組成物および加硫ゴムの特性は以下のように測定した。

(1) 共重合体の特性

(イ) 結合ニトリル量

日本工業規格JIS K6384 に従い、ケルダール法によって共重合体中の窒素含量を測定し、計算により結合ニトリル量を求めた(単位: %)。

(ロ) ムーニー粘度

日本工業規格JIS K6383 に従い、共重合体約40グラムを用いて100℃にて測定した。

(ハ) 分子量、分子量分布

ゲルパーミエーション(溶媒: テトラヒドロフラン)により、標準ポリスチレンに換算した数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)を測定した(単位: 万)。

測定した分子量分布全体の面積と数平均分子量35,000以下の成分の面積とを用いて該成分の重量％を求めた。

(ニ) 不飽和ニトリルの組成分布幅(ΔAN)

不飽和ニトリルの組成分布幅は高速液体クロマトグラフィー法により求められ、その概要はラバー・ケミストリー・アンド・テクノロジー(Rubber Chemistry and Technology) 63、(2)、P181~191(1990)に記載されている。すなわち、下記の測定条件にて不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を高速液体クロマトグラフィーにて測定し、クロマトグラムの

半値巾を ΔAN とする。なお、 ΔAN の決定に際しては不飽和ニトリル量既知のサンプルを用いて溶出量-不飽和ニトリル量の検量線を作成しておく。

(i) カラム

ゲル：(2-クロロアクリロニトリル/エチレンジメタクリレート)架橋ポリマー

ゲル粒径：2~6 μm

カラム：ステンレススチールカラム

カラム径 x 長さ：0.46 cm x 25 cm

(ii) 溶離液

クロロホルム/n-ヘキサン(重量比)30/70→100/0(30分間でグラジエント溶出)。但し、初期設定クロロホルム/n-ヘキサン=30/70にて20分間流す。

(iii) 流速 0.5 ml/分

(iv) 試料濃度 1重量%クロロホルム溶液

(v) 注入量 10~20 μl

(vi) 検出器 光散乱マスディテクター (Mass Detector: Model 750/14 ACS Co.)

(vii) 機器 Trirotor VI型(日本分光社製)

(ホ) 共重合体中の1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基濃度

共重合体をベンゼンに溶解した後、メチルアルコール中で凝固する操作を3回繰り返して精製し、精製共重合体についてNMR測定を行なった。

^1H -NMR測定(400 MHz)により、該エチルチオ基中の末端メチル基のプロトンに起因するピークが1.05 ppm付近に検出され、さらに、 ^{13}C -NMR測定(100 MHz)により、該エチルチオ基中のメチレン基

の炭素に起因するピークが54.6 ppm付近に検出される。

共重合体中の該エチルチオ基濃度の定量は¹H-NMR測定における末端メチル基に起因するピークの積分値と、4.8~5.8 ppm付近に検出されるブタジエンの不飽和結合に結合するプロトンに起因するピークの積分値との比を用いて計算により求めた(単位:モル%)。

(へ) 共重合体中の残留塩素濃度

水を入れた密閉容器中に共重合体を入れ、120°C×24時間煮沸して、可溶分を抽出し、抽出液を濃縮後、イオンクロマトグラフィーにて塩素濃度(単位:ppm)を測定した。

(ト) 共重合体中のニトロソアミン濃度

ドイツゴム技術協会(DIK)法に従い、共重合体をメタノールにてソックスレー抽出し、濃縮処理後、ニトロソアミン濃度(単位:ppm)をガスクロ熱エネルギー分析器(GC-TEA)にて測定した。

2. 未加硫ゴム組成物の特性

(イ) 高速加硫性

日本ゴム協会規格SRIS 3102に従い、表1(配合A)または表2(配合B)の配合処方によって(但し、塩化ビニル樹脂を配合したものは表3(配合C)の配合処方により、また、非黒色補強性充填剤を配合したものは表1(配合A)の配合処方の他に、表9に示す量の非黒色補強性充填剤を加えた。)調製した未加硫ゴム組成物約10グラムを用いて、オシレーティング・ディスクレオメーターによって、160°Cにおけるスコーチ時間(T_5) (単位:分)および最大トルク(V_{max}) (単位:kgf·cm)を測定した。 T_5 の値は小さいほど加硫速度が速い。また、 V_{max} の値は大きいほど架橋効率が高い。

表 1 (配合A)

成 分	量 (重量部)
共重合体	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
硫黄 (325メッシュ)	0.5
SRFカーボンブラック	60
ジオクチルフタレート	5
テトラメチルチウラム	
ジサルファイド	1.5
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ	
チアジルスルフェンアミド	1.5

表 2 (配合B)

成 分	量 (重量部)
共重合体	100
亜鉛華	5
液状NBR (NIPOL1312)	5
ステアリン酸	1
硫黄 (325メッシュ)	0.5
SRFカーボンブラック	60
ジオクチルフタレート	5
テトラメチルチウラム	
ジサルファイド	1.5
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ	
チアジルスルフェンアミド	1.5

表 3 (配合C)

成 分	量 (重量部)
不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体 /塩化ビニル樹脂	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
硫黄 (325メッシュ)	0.5
S R Fカーボンブラック	60
ジオクチルフタレート	20
テトラメチルチウラムジサルファイド (加硫促進剤)	1.5
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアジルスルフェンアミド (加硫促進剤)	1.5
オクチル化ジフェニルアミン (老化防止剤)	1

(ロ) 金型汚染性の評価

表1 (配合A)、表2 (配合B) または表3 (配合C) の配合処方によって調製した未加硫ゴム組成物を径12mmの穴に詰めた厚さ2mmの金属板の上下を、表面をきれいにみがいた2枚の1mmの金属板 (JIS G3141 軟鋼板) ではさみ、220℃、20kg/cm²、2分間の条件で加硫する。次いで、加硫したゴム片を除去し、再び未加硫ゴム組成物を詰めて同様な操作を行う。この操作を50回繰り返した後、上下の軟鋼板の表面の汚染を評価した。

評価は、該軟鋼板の表面が汚染されないものを1とし、表面全体が著しく汚染されたものを5とし、汚染の程度に従って5段階で表示した。

(ハ) 加工性の評価

ASTM D-2230-77に従い、ガーベダイを用いて未加硫ゴム組成物を押し出し、ダイスエル (%) および押し出量 (g/分) を求めるとともに、押し出物の形状ないし状態を、膨油度・多孔度ならびにエッジ、表面およびコ

一ナ一部について評価し、それぞれ5段階で表示した（いずれも5が最良、1が最悪である。）

3. 加硫物の特性

(イ) 引張強さ (kgf/cm²)

日本工業規格JIS K6301 に従い、表1（配合A）、表2（配合B）または表3（配合C）の配合処方によって調製した未加硫ゴム組成物を160℃×20分の条件で加硫して得られた厚さ2mmのシートを、3号形ダンベルを用いて打ち抜いて試験片を作成し、測定した。

(ロ) 伸び (単位：%)

引張強さと同様な試験片にて測定した。

(ハ) 100%引張り応力 (単位：kgf/cm²)

引張強さと同様な試験片にて測定した。

(ニ) 硬さ

硬さはJISスプリング式A形硬さ試験機を用いて測定した。

(ホ) 反発弾性

反発弾性はJIS K6301に従って測定した（単位：%）。

(ヘ) 圧縮永久歪 (%)

JIS K6301に従って120℃において22時間保持した後に測定した。

(ト) 耐油性

耐油性については、JIS K6301 に従い、潤滑油No.3（動粘度31.9～34.1、アニリン点69.5±1℃、引火点162.7℃）中にゴム試験片を120℃で72時間浸漬し、体積変化率（単位：%）を測定した。但し、塩化ビニル樹脂を配合した組成物の場合は潤滑油No.3ではなく、フェューエルC（イソオクタン50容量%とトルエン50容量%との混液）を用い、40℃で48時間浸漬した。

(チ) 耐寒性

耐寒性については、JIS K6301 に従い、ゲーマンねじり試験により評価した。ねじれ角が低温時（23℃）ねじれ角の10倍になる時の温度（ T_{10} ）をもって表示した（単位：℃）。温度が低いほど耐寒性がよいことを示す。

(リ) 耐オゾン性

耐オゾン性（耐候性）については、JIS K6301 に従い、オゾン濃度80pphm、温度40℃にて、静的20%伸長後336時間放置し、または静的40%伸長後72時間放置した後、亀裂発生状況を観察した。

(ヌ) 金属腐食性

ゼネラル・モーター（GM）法により、金属板SAE1020の腐食性を試験した。試験方法の詳細は以下のとおりである。

表1（配合A）の配合処方によって調製した未加硫ゴム組成物を常法により160℃×20分間加硫して得た厚さ2mmのシートから試験片（2mm x 5cm x 5cm）を作成し、試験片を2枚の金属板（SAE1020、400メッシュ研磨）に挿み、その上から5kg荷重をかけて50℃にて96時間恒温恒湿室中に放置する。放置の後、試料を取り出し、金属板表面の腐食の度合いを6段階基準（0～5）に基づき評価する。表面全体が腐食したものを5とし、表面に腐食が認められないものを0とした。

実施例1～5

内容積10リットルの反応器中に、乳化剤としてオレイン酸カリウム2部、安定剤としてリン酸カリウム0.1部、水150部を仕込み、さらに表4に記載した量のブタジエンおよびアクリロニトリル、および分子量調整剤として2, 2', 4, 6, 6'-ペンタメチルヘプタン-4-チオール（以下、PMHTと記す）を加えて、活性剤として硫酸第一鉄0.015部および重合開始剤としてパラメンタンヒドロパーオキシド0.05部の存在下に

10℃で乳化重合を開始した。次いで表4に記載した重合転化率に達した時にさらにPMHTを添加し、重合を継続した。所定の重合転化率に達した時点で、単量体100部あたり0.2部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。続いて、加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸溜により残留単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを2部添加し、次いで、塩化カルシウム溶液中に重合体ラテックスを加え重合体を凝固した。生成したクラムを取り出し、水洗後50℃減圧下で乾燥し、それぞれ共重合体I～Vを得た。各共重合体中の結合ブタジエン量および結合ニトリル量、さらに共重合体のムーニー粘度その他の特性の測定結果を表4に示す。

次に、各共重合体を表1（配合A）に示す配合処方に従って、バンバリーミキサーにより混練してゴム組成物を得た後、160℃で20分間プレス加硫し、得られた加硫物の物性を評価した。結果を表5に示す。

比較例1

分子量調整剤を市販のt-ブチルメルカプタン（TDM、フィリップス石油社製）に変え、それ以外は実施例2と同様の条件でブタジエンとアクリロニトリルとを共重合し、共重合体VIを得た。重合結果を表4に示す。次に、実施例1と同様に共重合体VIの加硫物の物性を評価した結果を表5に示す。

比較例2

分子量調整剤としてPMHTを使用し、PMHTを重合途中で分割添加することなく、他の条件は実施例2と同様に重合して共重合体VIIを得た。重合結果を表4に示す。次に、実施例1と同様に共重合体VIIの加硫物の物性を評価した結果を表5に示す。

比較例3

表2に示す配合処方（配合B）により、共重合体VII100部と液状NB

R (日本ゼオン社製 NIPOL1312) 5部とを混合し、実施例1と同様にしてゴム組成物を得、さらに加硫物を得て、その物性を評価した。結果を表5に示す。

表 4

共 重 合 体	I	II	III	IV	V	VI	VII
単量体							
ブタジエン	67	67	67	53	72	67	67
アクリロニトリル	33	33	33	47	28	33	33
分子量調整剤							
PMHT仕込	0.27	0.25	0.22	0.27	0.27	-	0.25
PMHT分割添加 (重合転化率%)	0.07 (50)	0.1 (50)	0.13 (50)	0.10 (60)	0.13 (55)	-	-
TDM仕込み	-	-	-	-	-	0.25	-
TDM分割添加 (重合転化率%)	-	-	-	-	-	0.1 (50)	-
重合結果							
重合時間 (hr)	13.0	13.0	13.0	15.2	12.5	13.2	13.2
停止転化率 (%)	85	85	85	90	80	85	90
ムーニー粘度	89	89	87	75	65	92	115
$M_n \times 10^{-4}$	11.0	9.5	8.0	9.5	9.0	10.2	10.8
$M_w \times 10^{-4}$	27.5	27.3	27.0	27.6	24.3	27.5	32.5
$M_n < 35,000$ (%)	5	10	15	11	10	10	2.5
結合ブタジエン (%)	66	66	66	59	71	66	66
結合アクリロニトリル (%)	34	34	34	41	29	34	34
1,1-ジ (2,2-ジメチルプロピル)- 1-エチル基濃度 (モル%)	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	-	0.07

表 5

実験番号	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
共重合体	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII
配合	A	A	A	A	A	A	A	B
高速加硫性試験								
T5 (分)	2.2	2.2	2.2	2.3	2.2	3.0	2.2	3.3
Vmax (kgf/cm ²)	60	59	58	58	58	50	60	45
加硫物性								
引張強さ (kgf/cm ²)	146	147	148	150	145	140	148	135
伸び (%)	400	400	400	390	400	430	390	500
100%引張応力 (kgf/cm ²)	32	32	32	33	33	28	33	24
硬さ (JIS)	66	66	66	66	66	64	66	60
反発弾性 (%)	42	42	42	22	50	40	42	40
耐油性試験								
体積変化率 (%)	16	16	16	10	26	18	16	20
金型汚染性 (%)	2	2	2	2	2	3	2	5
加工性試験 (ガーベダイ押出)								
ダイスウェル (%)	89	88	86	70	64	85	120	115
押出量 (g/分)	65	65	67	67	70	64	50.1	52.3
膨潤度・多孔度	4	4	4	4	4	4	3	3
エッジ	3	3	3	3	3	3	2	3
表面	4	4	4	4	4	4	2	4
コーナー部	3	3	3	4	3	3	3	3
合計	14	14	14	15	14	14	10	13

なお、共重合体Vの ^1H -NMR測定チャートを図1に示し、また、 ^{13}C -NMR測定チャートを図2に示す。

また、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体I~VおよびVIIのNMR測定により1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在が確認された。

表5から、本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体I~Vと硫黄系加硫剤とを配合した加硫性ゴム組成物は、オシレーティング・ディスクレオメーターで測定したスコーチ時間(T_5)が短く、また、最大トルク(V_{max})が高い値を示し、高速加硫性に優れていることがわかる。その結果、加硫物性における100%引張り応力および反発弾性は高水準を示し、架橋効率の高い加硫が行われていることがわかる。さらに、金型汚染性にも優れることがわかる。また、ガーベダイによる加工性評価結果も良好であり、機械的強度と加工性に優れた共重合体であることがわかる。

これに対して、従来、ラジカル重合において汎用の分子量調整剤として知られているt-ドデシルメルカプタンを(市販品)使用して乳化重合したものは、十分な高速加硫性が得られず、金型汚染性も不良である。

また、市販のt-ドデシルメルカプタンを使用して得た共重合体についてNMR測定を行なったが、1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在は確認されなかった。

さらに、1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基を有するものの数平均分子量35,000以下の成分の割合が少ない共重合体VIIは十分な高速加硫性と機械的強度が得られるが、加工性が不十分であることがわかる。そして、共重合体VIIに液状NBRを配合した組成物は、加工性がわずかに改良されるものの引張り強さなどの機械的強度が低下し、しかも金型汚染性に劣ることがわかる。これとは対照的に、本発明のゴム組成

物は高い機械的強度の水準を保ちながら、改善された加工性を示している。

実施例 6

ブタジエンおよびアクリロニトリルの量ならびに分子量調整剤PMHTの量を表6に示すように代えた他は実施例1～5と同様に重合して、共重合体VIIIを得た。

なお、共重合体VIIIの製造に際しては重合転化率が35%および55%に達したときに表6に示す量のアクリロニトリルを重合系に分割添加し、また、重合転化率が50%に達したときに表6に示す量のPMHTを加えた。

共重合体中の結合ブタジエン量および結合ニトリル量、さらに共重合体のムーニー粘度その他の特性の測定結果を表6に示す。アクリロニトリル-ブタジエン共重合体VIIIのNMR測定により1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在が確認された。

次に、アクリロニトリル-ブタジエン各共重合体を表3(配合C)に示す配合処方に従って、塩化ビニル樹脂とともにバンバリーミキサーにより混練してゴム組成物を得た後、160℃で20分間プレス加硫し、得られた加硫物の物性を評価した。結果を表7に示す。

比較例 4

分子量調整剤を市販のt-ブチルメルカプタン(フィリップス石油社製)に変え、それ以外は実施例6と同様の条件でブタジエンとアクリロニトリルとを共重合し、共重合体IXを得た。重合結果を表6に示す。次に、実施例6と同様に共重合体IXの加硫物の物性を評価した結果を表7に示す。

表 6

共 重 合 体	X111	IX
単量体		
ブタジエン仕込み (部)	73	66
アクリロニトリル 仕込み (部)	18	34
途中添加 (部)	3	-
(添加時転化率) (%)	(35)	-
	6	
	(55)	
分子量調整剤		
P M H T		
仕込み (部)	0.28	-
途中添加	0.16	-
添加時転化率 (%)	50	-
T D M仕込み (部)	-	0.46
重合結果		
重合時間 (h r)	13	13
停止転化率 (%)	75	85
ムーニー粘度	40	36
$M_n \times 10^{-4}$	7.5	7.5
$M_w \times 10^{-4}$	22.3	22.4
$M_n < 35,000$ (%)	12	2.5
結合ブタジエン (%)	72	67
結合アクリロニトリル (%)	28	33
ΔA_N	6	9
1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)- 1-エチル基濃度 (wt%)	0.10	0

表 7

	実施例 6	比較例 4
共 重 合 体	VIII	IX
NBR / ポリ塩化ビニル樹脂	70/30	70/30
加硫物性		
T ₅ (分)	4.0	5.5
V _{max} (kgf・cm)	26	20
引張強さ (kgf/cm ²)	159	155
伸び (%)	430	480
100%引張応力 (kgf/cm ²)	60	60
硬さ	73	72
圧縮永久歪	43	43
フューエル-C		
体積変化率 (%)	+45	+32
ゲーマンねじり試験		
T ₁₀ (°C)	-22	-19
金型汚染	1	3
加工性試験*1 (ガーベダイ押出)		
ダイスウェル (%)	50	50
押出量 (g/分)	88	113
膨張量・多孔度	4	4
エッジ	4	4
表面	4	4
コーナー部	4	4
合計	16	16
オゾン劣化試験*2		
静的20%伸長、336時間放置	○	○
静的40%伸長、72時間放置	○	○

注：*1 押出バレル温度60°C、押出ヘッド温度80°C

*2 ○：亀裂なし

表7から、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体VIIIと塩化ビニル樹脂と硫黄系加硫剤とを配合した加硫性ゴム組成物（実施例6）は、オシレーティング・ディスクレオメーターで測定したスコーチ時間（ T_5 ）が短く、また、最大トルク（ V_{max} ）が高い値を示し、高速加硫性に優れていることがわかる。その結果、加硫物性における100%引張り応力、引張強さおよび圧縮永久歪が良好であって、架橋効率の高い加硫が行われていることがわかる。さらに、引張強さおよび100%引張り応力が高水準に保持されながら、耐オゾン劣化性に優れることがわかる。

実施例6では、重合時アクリロニトリルを分割添加して得た共重合体VIIIが用いられているため、共重合体中の結合アクリロニトリル量が低いにもかかわらず、ゲーマンねじり試験による T_{10} が低く、体積変化率が低いことから、高い機械的強度の水準を保ちながら、耐油性と耐寒性が良好で且つバランスがとれていることがわかる。さらに、分子量調整剤PMHTを重合時分割添加しているため、ガーベダイによる加工性評価結果も良好であり、機械的強度と加工性に優れた共重合体であることがわかる。

これに対して、従来、ラジカル重合において汎用の分子量調整剤として知られているt-ブチルメルカプタンを（市販品）使用して乳化重合したものを用いた場合（共重合体IX、比較例4）は、スコーチ時間（ T_5 ）が長く、最大トルク（ V_{max} ）が低く、十分な高速加硫性が得られず、機械的強度が低い。金型汚染性も不良である。また、共重合体IXについてNMR測定を行なったが、1,1-ジ（2,2-ジメチルプロピル）-1-エチルチオ基の存在は確認されなかった。

実施例7～18

ブタジエン、アクリロニトリルおよび分子量調整剤PMHTの量を表8に示すように変えた他は実施例1～5と同様に共重合体ラテックスを調製した。

得られた共重合体ラテックスにアルキルフェノールホルマリン縮合物オキシエチレン-オキシプロピレン付加物（ノニオン界面活性剤「ラムテルNP-5150」）1部を添加し、次いで、凝固剤として硫酸アルミニウム3部を溶解した凝固水浴を収容した攪拌機付き5リットル凝固槽中へ上記共重合体ラテックスを滴下し、凝固浴を50℃に保持して共重合体を凝固した。生成したクラムを取り出し、水洗後50℃減圧下で乾燥し、それぞれ共重合体X～XVIを得た。

なお、共重合体XIIおよびXIIIの製造に際しては重合転化率が35%および55%に達したときに表8に示す量のアクリロニトリルを重合系に分割添加した。また、共重合体XIおよびXIIIの製造に際しては重合添加率が50%に達したときに表8に示す量のPMHTを加えた。

各共重合体中の結合ブタジエン量および結合ニトリル量、さらに共重合体のムーニー粘度その他の特性の測定結果を表8に示す。アクリロニトリル-ブタジエン共重合体X～XVIのNMR測定により1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在が確認された。

次に、アクリロニトリル-ブタジエン各共重合体を表3(配合C)に示す配合処方に従って、表9に示す補強性充填剤とともにバンバリーミキサーにより混練してゴム組成物を得た後、160℃で20分間プレス加硫し、得られた加硫物の物性を評価した。結果を表9および表10に示す。

比較例5

分子量調整剤を市販のt-ドデシルメルカプタン(フィリップス石油社製)に変え、それ以外は実施例7と同様の条件でブタジエンとアクリロニトリルとを共重合し、共重合体XVIIを得た。重合結果を表8に示す。共重合体XVIIについてNMR測定を行なったが、1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在は確認されなかった。

次に、実施例7と同様に共重合体XVIIの加硫物の物性を評価した結果を表9および表10に示す。

表 8

共重合体	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
重合								
単量体								
ブタジエン								
仕込量(部)	67	67	71	71	53	67	67	67
途中添加量(部)	-	-	-	-	-	-	-	-
添加転化率(%)								
アクリロニトリル								
仕込量(部)	33	33	22	22	47	33	33	33
途中添加量(部)	-	-	4	4	-	-	-	-
添加転化率(%)			[35]	[35]				
			3	3				
			[55]	[55]				
分子量調整剤								
P M H T								
仕込量(部)	0.46	0.27	0.43	0.27	0.41	0.48	0.40	-
途中添加量(部)	-	0.16	-	0.16	-	-	-	-
[添加時転化率(%)]		[50]		[50]				
T D M仕込量(部)	-	-	-	-	-	-	-	0.45
重合時間(時間)	12.5	12.5	12.5	12.5	12	12	12	12
停止転化率(%)	78	78	80	80	85	78	80	80
重合体								
ムーニー粘度	65	67	67	66	67	51	90	65
Mn x 10 ⁻⁴	8.3	8.0	8.1	7.9	8.0	8.1	10.3	8.5
Mw x 10 ⁻⁴	27.4	28.0	27.0	28.1	28.0	21.1	36.1	27.1
Mn < 35,000 (%)	3	12	3	12	3	3	3	3
結合ブタジエン量(%)	66	66	68	68	60	66	66	66
結合アクリロニトリル量(%)	34	34	32	32	40	34	34	34
△AN	10	10	7	7	10	10	10	10
1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)- 1-エチル基濃度(wt%)	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.12	0.08	-

表 9

	実 施 例										比 較 例			
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		17	18	5
共重合体	X	X	X	X	X	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	X	XVII
非黒色補強性充填剤	30	-	-	-	-	30	30	30	30	30	35	25	-	30
シリカ *1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
シリカ *2	-	130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重質炭酸カルシウム *3	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
活性炭酸化カルシウム *4	-	-	-	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
クレー *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塩基性炭酸マグネシウム *6	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
高速加硫性試験	3.3	3.3	3.4	3.2	3.4	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.3	4.1
T5 (分)	41.1	38.0	37.5	42.0	42.0	40.1	40.0	41.0	41.0	41.0	40.0	40.0	41.1	31.0
Vmax (kgf・cm)	135	40	70	80	150	133	132	133	135	135	135	134	133	135
常態物性	580	500	580	560	600	580	570	580	590	590	580	570	590	620
引張強さ (kgf/cm ²)	19	15	13	20	21	20	20	19	21	21	20	21	19	15
伸び (%)														
100%引張り応力 (kgf/cm ²)	65	63	63	64	66	65	65	65	65	65	65	65	65	65
硬さ (JIS)	42	42	47	47	41	41	42	42	24	24	41	42	41	38
反発弾性	+15	+15	+15	+15	+15	+18	+13	+10	+15	+15	+15	+15	+15	+15
体積変化率 (%)	-23	-23	-23	-23	-23	-18	-25	-15	-23	-23	-23	-23	-23	-23
ゲーマン T10 (°C)														

- * 1 カーブプレックス 1120 (シオノギ製薬)
- * 2 ニップシール VN3 (日本シリカ)
- * 3 ホワイトン SSB (白石カルシウム)
- * 4 白艶華 CC (白石工業)
- * 5 Dixie clay (Vanderbilt)
- * 6 TT (徳山曹達)

表9および表10から、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体X~XVIと無機補強剤と硫黄系加硫剤とを配合した加硫性ゴム組成物(実施例7~18)は、オシレーティング・ディスクレオメーターで測定したスコーチ時間(T_5)が短く、また、最大トルク(V_{max})が高い値を示し、高速加硫性に優れていることがわかる。その結果、シリカを配合した実施例7および12~17と比較例5とを比べると、本発明例では高速加硫が得られたために加硫物性における100%引張応力および反発弾性が大幅に増大し、また、引張強さの低下がみられないことから架橋効率の高い加硫が行われていることがわかる。さらに、金型汚染性も良好である。

また、上記実施例(実施例7~18)では、共重合体製造時に凝固剤として硫酸アルミニウムを用いて共重合体ラテックスの凝固を行なっているため、得られた共重合体は実質的にハロゲンを含まず、従って、金属腐食の問題を生じない。

重合時アクリロニトリルを分割添加して得た共重合体XII、XIIIを用いた場合(実施例13、14)は、ゲーマンねじり試験による T_{10} が低く、体積変化率が低いことから、高い機械的強度の水準を保ちながら、耐油性と耐寒性が良好で且つバランスがとれている。

さらに、分子量調整剤PMHTを重合時分割添加した場合(共重合体XI、XIII、実施例12、14)は、さらにガーベダイによる加工性評価結果も良好であり、機械的強度と加工性に優れた共重合体であることがわかる。

これに対して、従来、ラジカル重合において汎用の分子量調整剤として知られているt-ドデシルメルカプタンを(市販品)使用して乳化重合したものを用いた場合(共重合体XVII、比較例5)は、スコーチ時間(T_5)が長く、最大トルク(V_{max})が低く、十分な高速加硫性が得られず、機械的強度が低い。金型汚染性も不良である。

実施例 19、20 および比較例 6、7

ブタジエン、アクリロニトリルおよび分子量調整剤 PMHT の量を表 11 に示すように代えた他は実施例 1～5 と同様に共重合体ラテックスを調製した。

得られた共重合体ラテックスに表 11 に記載したノニオン界面活性剤を添加した。(表 11 に示す添加量は重量部である)。次いで、表 11 に示す所定量の凝固剤を溶解した凝固水浴を収容した攪拌機付き 5 リットル凝固槽中へ上記共重合体ラテックスを滴下し、凝固浴を表 11 に示す所定温度に保持して重合体を凝固した。生成したクラムを取り出し、水洗後 50℃減圧下で乾燥し、それぞれ共重合体を得た。各共重合体中の結合ブタジエン量および結合ニトリル量、さらに共重合体のムーニー粘度その他の特性の測定結果を表 12 に示す。実施例 19 および 20 で得られたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体の NMR 測定により 1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在が確認された。

なお、実施例 19 および 20 においては共重合体ラテックスの調製時に、所定重合転化率に達した時に表 11 に示す量のアクリロニトリル単量体および PMHT を分割添加した。

次に、各共重合体を表 1 に示す配合処方に従って、バンバリーミキサーにより混練してゴム組成物を得た後、160℃で 20 分間プレス加硫し、得られた加硫物の物性を評価した。結果を表 13 に示す。

比較例 8

分子量調整剤を市販の t-ブチルメルカプタン (フィリップス石油社製) に変え、これを一括仕込みとした他は実施例 19 と同様の条件でブタジエンとアクリロニトリルとを共重合した。重合結果を表 12 に示す。次に、実施例 19 と同様に共重合体の加硫物の物性を評価した結果を表 13 に示す。

表 11

	実施例		比較例		
	19	20	6	7	8
単量体					
ブタジエン					
仕込量(部)	71	75	67	67	67
アクリロニトリル					
仕込量(部)	22	19	33	33	33
途中添加量(部)	4	6	-	-	-
	(35)	(35)			
添加転化率(%)	3				
	(55)				
分子量調整剤					
P M H T					
仕込量(部)	0.27	0.25	0.45	0.45	-
途中添加量(部)	0.16	0.15	-	-	-
[添加時転化率(%)]	(50)	(50)			
T D M仕込量	-	-	-	-	0.4
ノニオン界面活性剤					
ラムテルNP-5150 *1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
凝固剤					
硫酸アルミニウム	3	3	-	-	3
硫酸マグネシウム	-	-	-	-	-
塩化カルシウム	-	-	-	15	-
塩化ナトリウム	-	-	-	20	-
凝固温度	50	50	50	50	50

*1 アルキルフェノールホルマリン縮合物オキシエチレン-オキシプロピレン付加物

表 12

	実 施 例		比 較 例		
	1 9	2 0	6	7	8
重合条件					
重合時間 (h r)	12.5	11.5	13.5	13.0	12.8
停止転化率 (%)	80	77	85	85	85
重合体					
ムーニー粘度	51	60	55	50	50
Mn x 10 ⁻⁴	7.8	8.0	8.0	7.6	7.6
Mw x 10 ⁻⁴	21.8	22.2	22.0	21.0	21.0
Mn < 35, 000 (%)	15	13	2.5	2.5	2.5
結合ブタジエン (%)	66	72	66	66	66
結合アクリロニトリル (%)	34	28	34	34	34
△AN	9	8	21	21	21
アルキルチオ基濃度 (%)	0.10	0.10	0.09	0.09	0
残留塩素濃度 (ppm)	0.9	1.2	70	95	1.5
クラム粒径 (cm)	1.1	1.2	0.7	0.9	1.1

表 13

	実 施 例		比 較 例		
	1 9	2 0	6	7	8
加硫物性					
T ₅ (分)	2.2	2.3	2.2	2.2	3.0
V _{max} (kgf・cm)	58	59	60	61	49
引張強さ (kgf/cm ²)	149	150	150	151	146
伸び (%)	380	390	400	390	420
100%引張応力 (kgf/cm ²)	32	33	33	33	26
硬さ	66	66	66	66	64
反発弾性 (%)	43	51	42	42	40
体積変化率 (%)	+14	+24	+16	+16	+16
ゲーマンねじり試験					
T ₁₀ (°C)	-29	-33	-27	-27	-27
金型汚染					
金型汚染	0	0	5	5	0
金属腐食					
金属腐食	1	1	2	2	3
加工性試験 (ガーベダイ押出)					
ダイスウェル (%)	110.0	80.0	120.0	121.0	122.0
押出量 (g/分)	60.0	70.0	50.0	49.0	50.0
膨張量・多孔度	3	4	3	3	3
エッジ	3	3	3	3	3
表面	4	4	3	3	3
コーナー部	4	4	3	3	3
合計	14	15	12	12	12

表13から、本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体と硫黄系加硫剤とを配合した加硫性ゴム組成物（実施例19、20）は、オシレーティング・ディスクレオメーターで測定したスコーチ時間（ T_5 ）が短く、また、最大トルク（ V_{max} ）が高い値を示し、高速加硫性に優れていることがわかる。その結果、加硫物性における100%引張り応力、引張強さおよび反発弾性は高水準を示し、架橋効率の高い加硫が行われていることがわかる。さらに、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体は実質的にハロゲンを含まないために金属腐食の問題を生じることがない。また、金型汚染性においても優れている。

実施例19および20においては、重合時アクリロニトリルが分割添加されているため、 ΔAN が低く、ゲーマンねじり試験による T_{10} が低く、体積変化率が低いことから、高い機械的強度の水準を保ちながら、耐油性と耐寒性が良好で且つバランスがとれていることがわかる。

さらに、実施例19および20においては、分子量調整剤PMHTが重合時分割添加されているため、ガーベダイによる加工性評価結果も良好であり、機械的強度と加工性に優れた共重合体であることがわかる。

これに対して、従来、ラジカル重合において汎用の分子量調整剤として知られているt-ブチルメルカプタンを（市販品）使用して乳化重合したものの（比較例8）は、十分な高速加硫性が得られず、機械的強度が低く、反発弾性も低い。金型汚染性も不良である。この共重合体についてNMR測定を行なったが、1,1-ジ（2,2-ジメチルプロピル）-1-エチルチオ基の存在は確認されなかった。

本発明によれば、機械的強度および加工性に優れ、さらに高温短時間の加硫において、優れた高速加硫性を示し、金型汚染性の問題が改善された不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体が提供される。この共重合体は優れた高速加硫性を有することにより、特に、射出成型用途に好適であって、ゴム製品の成型における生産性の向上、省力化が可能となる。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造に際しては、分子量調整剤を分割添加するため、製造工程における生産性が向上するとともに、得られる共重合体を用いたゴム組成物は加工性がよい。

本発明の共重合体を含むゴム組成物に塩化ビニル樹脂を配合すると加硫速度、機械的強度および圧縮永久歪に実質的に悪影響を与えることなく耐候性を向上できる。また、本発明の共重合体を含むゴム組成物に非黒色補強性充填剤を配合するとカーボンブラックに近い高いレベルの補強効果が得られる。

本発明の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を原料ゴム成分とする加硫性ゴム組成物は、Oリングその他シール材用途に好適であり、さらに、ベルト、ホース、ロール等の各種ゴム製品に利用することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12~16のアルキルチオ基を、分子を構成する単量体単位100モル当り0.03モル以上の割合で分子内に有し、ムーニー粘度が15~150であり、数平均分子量35,000以下の低分子量成分を3~20重量%含有する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

2. 該アルキルチオ基を、分子を構成する単量体単位100モル当り0.07モル以上の割合で分子内に有する請求項の範囲第1項記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

3. 該アルキルチオ基が1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基および1-(2,2-ジメチルプロピル)-1-(2,2,4,4-テトラメチルペンチル)-1-エチルチオ基から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項または第2項に記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

4. 該アルキルチオ基が1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基である請求の範囲第1項または第2項記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

5. 不飽和ニトリル単位10~60重量%、共役ジエン単位90~40重量%および共重合可能な単量体単位0~10重量%からなる共重合体である請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

6. アクリロニトリル10~60重量%とブタジエン90~40重量%との共重合体であってムーニー粘度20~90を有する請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

7. 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 2.3 ~ 5.5 である請求の範囲第 1 項 ~ 第 6 項のいずれかに記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

8. ハロゲンを含まないか、または 3 ppm 以下のハロゲンを含有する請求の範囲第 1 項 ~ 第 7 項のいずれかに記載の不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体。

9. 分子量調整剤とラジカル開始剤の存在下に不飽和ニトリルと共役ジエンとを共重合するに際し、分子量調整剤として、少なくとも 3 個の第 3 級炭素原子およびその中の少なくとも 1 個の第 3 級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数 12 ~ 16 のアルキルチオール化合物を使用し、且つその全使用量の 10 ~ 95 重量%を重合前の単量体混合物中に含有せしめ、さらに重合転化率が 20 ~ 70%に達した時点で分子量調整剤の残量を重合系に添加することを特徴とする不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造方法。

10. 該アルキルチオール化合物が 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-チオールの中から選ばれる請求の範囲第 9 項記載の製造方法。

11. 単量体 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部の分子量調整剤を使用する請求の範囲第 9 項または第 10 項記載の製造方法。

12. 乳化剤としてカルボン酸系乳化剤を使用して乳化重合により製造する請求の範囲第 9 項 ~ 第 11 項のいずれかに記載の製造方法。

13. 重合転化率が 20 ~ 70%に達した時点で分子量調整剤の残量を複数回に分割して重合系に添加する請求の範囲第 9 項 ~ 第 12 項のいずれかに記載の製造方法。

14. 乳化重合によって不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体ラテックスを調製し、該共重合体ラテックス中にノニオン界面活性剤を添加し、次いで、該共重合体ラテックスを、金属塩が溶解されている実質的にハロゲン原子を含まない凝固浴中に入れ、加熱して凝固させる請求の範囲第9項～第13項のいずれかに記載の製造方法。

15. ノニオン界面活性剤として10℃～100℃の曇点を有するアルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物を、重合体100重量部に対し0.01～0.5重量部使用する請求の範囲第14項記載の製造方法。

16. 金属塩が硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムの中から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第14項または第15項記載の製造方法。

17. 少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12～16のアルキルチオ基を、分子を構成する単量体単位100モル当たり0.03モル以上の割合で分子内に有し、ムーニー粘度が15～150であり、数平均分子量35,000以下の低分子量成分を3～20重量%含有する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体100重量部および硫黄系加硫剤0.01～10重量部を含有してなる加硫性ゴム組成物。

18. 該アルキルチオ基が1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基および1-(2,2-ジメチルプロピル)-1-(2,2,4,4-テトラメチルペンチル)-1-エチルチオ基から選ばれる少なくとも1種であって、分子を構成する単量体単位100モル当たり0.07モル以上の割合で共重合体中に存在する請求の範囲第17項記載の加硫性ゴム組成物。

19. さらに、塩化ビニル樹脂を含み、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体と塩化ビニルとの重量比が(95~50) / (5~20)である請求の範囲第17項または第18項記載の加硫性ゴム組成物。

20. さらに、非黒色補強性充填剤を、不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体100重量部に対して10~500重量部含有する請求の範囲第17項または第18項記載の加硫性ゴム組成物。

21. 非黒色補強性充填剤がシリカ、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウムおよび超微粉けい酸マグネシウムの中から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第20項記載の加硫性ゴム組成物。

22. 射出成形用である請求の範囲第17項~第21項のいずれかに記載の加硫性ゴム組成物。

23. ホース、ベルトまたはOリング用である請求の範囲第17項~第21項のいずれかに記載の加硫性ゴム組成物。

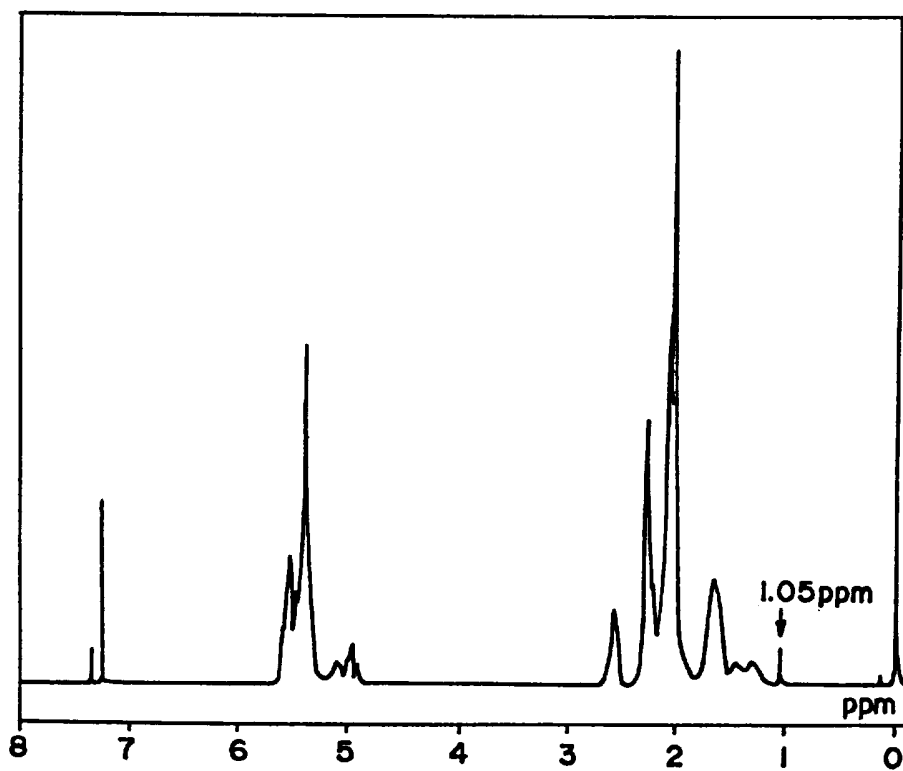


Fig. 1

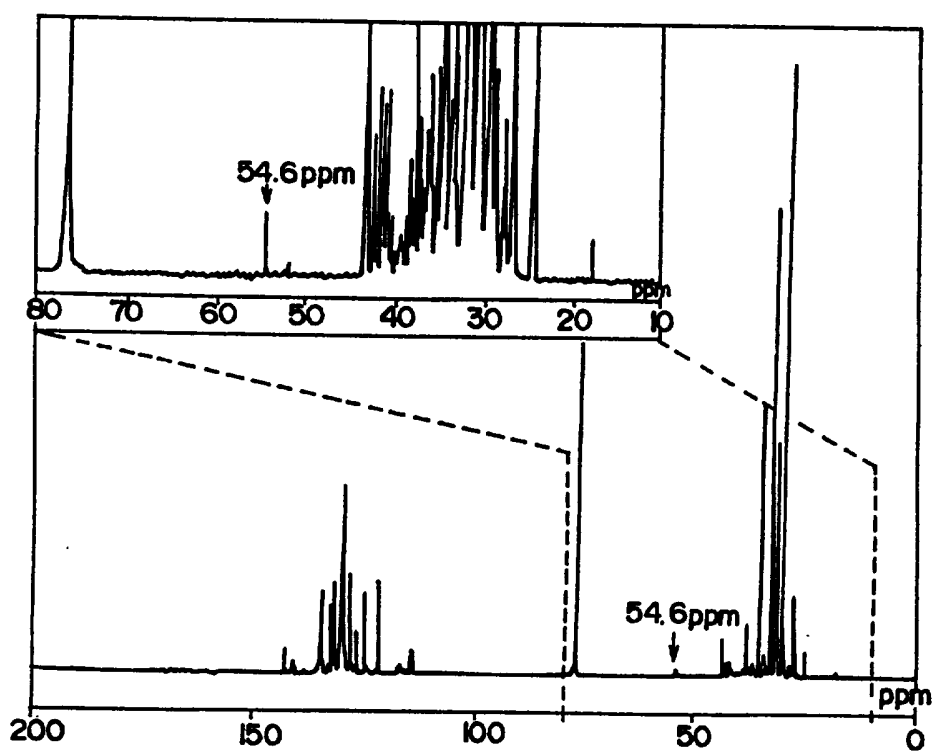


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F2/38, C08F236/06, C08F236/12, C08F6/22, C08L9/02,
C08L27/06

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)

Int. Cl⁶ C08F2/00-2/60, C08F236/00-236/22, C08F6/00-6/28,
C08L9/00-9/10, C08L27/00-27/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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.
E	JP, 4-41511, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 12, 1992 (12. 02. 92), Claim (Family: none)	1 - 23
E	JP, 4-41512, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 12, 1992 (12. 02. 92), Claim (Family: none)	1 - 23
E	JP, 4-323203, A (Kuraray Co., Ltd.), November 12, 1992 (12. 11. 92), Claim (Family: none)	1 - 23
E	JP, 5-50530, B2 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), July 29, 1993 (29. 07. 93), Claim (Family: none)	1 - 23

 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 document 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
August 1, 1995 (01. 08. 95)Date of mailing of the international search report
September 5, 1995 (05. 09. 95)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl⁶ C08F2/38, C08F236/06, C08F236/12,
C08F6/22, C08L9/02, C08L27/06

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 Cl⁶ C08F2/00-2/60, C08F236/00-236/22,
C08F6/00-6/28, C08L9/00-9/10,
C08L27/00-27/24

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

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
E	JP, 4-41511, A (旭化成工業株式会社), 12. 2月. 1992 (12. 02. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23
E	JP, 4-41512, A (旭化成工業株式会社), 12. 2月. 1992 (12. 02. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23
E	JP, 4-323203, A (株式会社 クラレ),	1-23

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」 先行文献ではあるが、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 **01. 08. 95** 国際調査報告の発送日 **05.09.95**

名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100
 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)
藤井 彰 ④ **4 J 9 3 6 2**

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 請求の範囲の番号
E	12. 11月 1992 (12. 11. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP, 5-50530, B2 (大日本インキ化学工業株式会社), 29. 7月 1993 (29. 07. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23