

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5655784号
(P5655784)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 9/02 (2006.01)	CO8L 9/02
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00
CO8L 27/06 (2006.01)	CO8L 27/06
CO8L 33/00 (2006.01)	CO8L 33/00
CO8J 3/215 (2006.01)	CO8J 3/215 C E Q

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-525909 (P2011-525909)
(86) (22) 出願日	平成22年8月4日(2010.8.4)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/063168
(87) 国際公開番号	W02011/016479
(87) 国際公開日	平成23年2月10日(2011.2.10)
審査請求日	平成25年3月12日(2013.3.12)
(31) 優先権主張番号	特願2009-182900 (P2009-182900)
(32) 優先日	平成21年8月5日(2009.8.5)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(74) 代理人	100162569 弁理士 野村 康秀
(74) 代理人	100146282 弁理士 野田 直人
(72) 発明者	江尻 和弘 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
(72) 発明者	片野 主税 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ニトリルゴム組成物、架橋性ニトリルゴム組成物、ゴム架橋物、及びニトリルゴム組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 25 ~ 60 重量%、少なくとも一部が水素化されてもよい共役ジエン単量体単位 40 ~ 75 重量%、及びカチオン性単量体単位 0 ~ 30 重量% を含有するニトリルゴム (A) 、並びに

体積粒度分布において、 a) 全粒度分布面積に対する体積粒子径 1.0 μm 以上の粒度分布面積比率が 30 % 以下、 b) 最大ピーク粒子径が 0.10 ~ 1.0 μm 、かつ、 c) 最大ピーク粒子径における頻度体積が 3.0 % 以上である層状無機充填剤 (B) を、該ニトリルゴム (A) 100 重量部に対して、 1 ~ 100 重量部の割合で含有することを特徴とするニトリルゴム組成物であって、該層状無機充填剤 (B) が、モンモリロナイト、バイオライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スティブンサイト、及びマイカからなる群より選ばれる少なくとも一つのスメクタイト類であるニトリルゴム組成物。

【請求項 2】

前記ニトリルゴム (A) の前記カチオン性単量体単位の含有割合が、 0.1 ~ 20 重量% であることを特徴とする請求項 1 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 3】

前記カチオン性単量体単位が、ビニル基含有環状第三級アミン単量体の単位であることを特徴とする請求項 2 に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 4】

前記ニトリルゴム (A) が、メチルエチルケトン不溶解分を 5 ~ 60 重量% 含有するこ

とを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 5】

ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂を、前記ニトリルゴム (A) 100 重量部に対して、1 ~ 100 重量部の割合でさらに含有する請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のニトリルゴム組成物と架橋剤とを含有する架橋性ニトリルゴム組成物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の架橋性ニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

10

【請求項 8】

， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 25 ~ 60 重量%、少なくとも一部が水素化されてもよい共役ジエン単量体単位 40 ~ 75 重量%、及びカチオン性単量体単位 0 ~ 30 重量% を含有するニトリルゴム (A) のラテックスと、

体積粒度分布において、a) 全粒度分布面積に対する体積粒子径 1.0 μm 以上の粒度分布面積比率が 30 % 以下、b) 最大ピーク粒子径が 0.10 ~ 1.0 μm 、かつ、c) 最大ピーク粒子径における頻度体積が 3.0 % 以上である層状無機充填剤 (B) の水性分散液と、

該ニトリルゴム (A) の固形分 100 重量部に対する該層状無機充填剤 (B) の固形分の割合が 1 ~ 100 重量部となる量比で混合し、次いで、凝固させてクラムを生成させ、乾燥することを特徴とする請求項 1 に記載のニトリルゴム組成物の製造方法であって、該層状無機充填剤 (B) が、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スティブンサイト、及びマイカからなる群より選ばれる少なくとも一つのスメクタイト類である製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐ガソリン透過性に優れたニトリルゴム架橋物を与えるニトリルゴム組成物、架橋性ニトリルゴム組成物、及び、そのゴム架橋物、並びに、ニトリルゴム組成物の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来から、， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、及び、共役ジエン単量体単位を含有するゴム (ニトリルゴム) は、耐油性に優れるゴムとして知られており、主に燃料ホース、燃料ガスケット、燃料パッキン、オイルシール、インレットホースなど、工業用部品や自動車等の各種油類まわりのゴム製品の材料として用いられている。

30

【0003】

この用途には、耐油性に優れることも重要な要請事項であるが、最近、世界的な環境保護活動の高まりにより、ガソリンなどの燃料の大気中への蒸散量を削減する取り組みが進んでいる。例えば、日本や欧州では、NO_x 排出が規制され、これに伴って燃料蒸散量の低減が求められており、そのため、燃料ホース、シール、パッキンなどの用途において耐ガソリン透過性が一層良好であることが求められている。

40

【0004】

このような状況において、特許文献 1 には、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム等の高分子基質 60 ~ 99 重量% と、スメクタイト粘土等の層状無機材料 0.5 ~ 30 重量% と、特定の高分子電解質 0.5 ~ 30 重量% からなる高分子ナノ複合材料が開示されている。しかしながら、この高分子ナノ複合材料においては、耐ガソリン透過性の更なる改善が必要であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0005】

【特許文献1】特開2002-146211号公報（米国特許第6,710,111号）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、耐ガソリン透過性に優れたニトリルゴム架橋物を与えるニトリルゴム組成物及び架橋性ニトリルゴム組成物、並びにそのゴム架橋物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、層状無機充填剤の粒子径分布が、特定の範囲内にあるときに、極めて良好な耐ガソリン透過性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明によれば、

、-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位25～60重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40～75重量%、及びカチオン性単量体単位0～30重量%を含有するニトリルゴム（A）、並びに

体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10～1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤（B）を、該ニトリルゴム（A）100重量部に対して、1～100重量部の割合で含有することを特徴とするニトリルゴム組成物が提供される。

また、本発明によれば、、-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位25～60重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40～75重量%、及びカチオン性単量体単位0～30重量%を含有するニトリルゴム（A）、並びに

体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10～1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤（B）を、該ニトリルゴム（A）100重量部に対して、1～100重量部の割合で含有することを特徴とするニトリルゴム組成物であって、該層状無機充填剤（B）が、モンモリロナイト、バイオライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スティブンサイト、及びマイカからなる群より選ばれる少なくとも一つのスメクタイト類であるニトリルゴム組成物が提供される。

【0009】

なお、上記ニトリルゴム（A）の上記カチオン性単量体単位の含有割合が、0.1～20重量%であることが好ましく、該カチオン性単量体単位が、ビニル基含有環状第三級アミン単量体の単位であることがより好ましい。

【0010】

また、上記ニトリルゴム（A）が、メチルエチルケトン不溶解分を5～60重量%含有することが好ましい。

【0011】

さらに、本発明によれば、ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂を、ニトリルゴム（A）100重量部に対して、1～100重量部の割合でさらに含有するニトリルゴム組成物が提供される。

【0012】

また、本発明によれば、上記のニトリルゴム組成物と架橋剤とを含有する架橋性ニトリルゴム組成物、及び、該架橋性ニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

【0013】

そしてまた、本発明によれば、、-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位25～60重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40～75重量%、及びカチオン性単量体単位0～30重量%を含有するニトリルゴム（A）、並びに

10

20

30

40

50

0重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40～75重量%、及びカチオン性単量体単位0～30重量%を含有するニトリルゴム(A)のラテックスと、

体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10～1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤(B)の水性分散液とを、

該ニトリルゴム(A)の固形分100重量部に対する該層状無機充填剤(B)の固形分の割合が1～100重量部となる量比で混合し、次いで、凝固させてクラムを生成させ、乾燥することを特徴とする上記ニトリルゴム組成物の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、，-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位25～60重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40～75重量%、及びカチオン性単量体単位0～30重量%を含有するニトリルゴム(A)のラテックスと、

体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10～1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤(B)の水性分散液とを、

該ニトリルゴム(A)の固形分100重量部に対する該層状無機充填剤(B)の固形分の割合が1～100重量部となる量比で混合し、次いで、凝固させてクラムを生成させ、乾燥することを特徴とする上記ニトリルゴム組成物の製造方法であって、該層状無機充填剤(B)が、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトサイト、スティブンサイト、及びマイカからなる群より選ばれる少なくとも一つのスメクタイト類である製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐ガソリン透過性に優れたニトリルゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物及び架橋性ニトリルゴム組成物、並びに、そのゴム架橋物を提供することができる。その結果、本発明のニトリルゴム組成物から得られるゴム架橋物は、耐油性が良好なニトリルゴム本来の特性に加え、耐ガソリン透過性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】層状無機充填剤(B)の粒度分布面積比率を説明するための図である。

【図2】層状無機充填剤(B)の最大ピーク粒子径、及び最大ピーク粒子径における頻度体積を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のニトリルゴム組成物は、

，-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位25～60重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40～75重量%、及びカチオン性単量体単位0～30重量%を含有するニトリルゴム(A)、並びに

体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10～1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤(B)を、該ニトリルゴム(A)100重量部に対して、1～100重量部の割合で含有することを特徴とする。

【0017】

【ニトリルゴム(A)】

本発明で用いるニトリルゴム(A)は、，-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位25～60重量%、少なくとも一部が水素化されていてもよい共役ジエン単量体単位40

10

20

30

40

50

~ 75 重量%、及びカチオン性単量体単位 0 ~ 30 重量%を含有するニトリルゴムである。

【0018】

， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する， - エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する， - エチレン性不飽和化合物であれば、特に限定されないが、たとえば、アクリロニトリル； - クロロアクリロニトリル、 - ブロモアクリロニトリルなどの - ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリルなどの - アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらのなかでも、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルが特に好ましい。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

10

【0019】

ニトリルゴム (A) における， - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、25 ~ 60 重量%であり、好ましくは30 ~ 56 重量%、より好ましくは35 ~ 50 重量%である。 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合が低すぎると、得られるゴム架橋物の耐油性が悪化し、耐ガソリン透過性が悪化する。一方、 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合が高すぎると、得られるゴム架橋物の脆化温度が高くなり耐寒性に劣るものとなる。

【0020】

本発明で用いるニトリルゴム (A) は、得られるゴム架橋物がゴム弾性を有するものとするために、共役ジエン単量体単位を含有する。

20

【0021】

共役ジエン単量体単位を形成する共役ジエン単量体としては、炭素数4 ~ 6 の共役ジエン単量体が好ましく、たとえば、1,3 - ブタジエン、イソプレン、2,3 - ジメチル - 1,3 - ブタジエン、1,3 - ペンタジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3 - ブタジエンが好ましい。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

【0022】

ニトリルゴム (A) における共役ジエン単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、40 ~ 75 重量%、好ましくは43.9 ~ 69.9 重量%、より好ましくは44.7 ~ 64.7 重量%である。

30

【0023】

共役ジエン単量体単位の含有割合が低すぎると、得られるゴム架橋物のゴム弾性が低下するおそれがある。一方、共役ジエン単量体単位の含有割合が多すぎると、得られるゴム架橋物の耐ガソリン透過性が悪化する可能性がある。

【0024】

また、本発明で用いるニトリルゴム (A) は、カチオン性単量体単位を含有することが好ましい。カチオン性単量体単位とは、カチオン含有単量体単位及びカチオンを形成可能な単量体単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体単位を意味する。

【0025】

カチオン含有単量体単位を形成するカチオン含有単量体としては、得られる重合体が水または酸水溶液に接した際にプラスに帯電するような単量体単位を形成する単量体であれば、特に限定されない。このようなカチオン含有単量体としては、たとえば、第四級アンモニウム塩基を含有する単量体が挙げられる。また、カチオンを形成可能な単量体単位を形成する単量体として、第三級アミノ基のように塩酸及び硫酸等の酸水溶液と接触した際にアンモニウム塩（たとえば、アミン塩酸塩やアミン硫酸塩）などのカチオンを形成する前駆体部（置換基）を有する単量体が挙げられる。

40

【0026】

カチオン含有単量体の具体例としては、(メタ)アクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシトリエチルアンモニウムクロライド、(メ

50

タ) アクリロイルオキシジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシトリメチルアンモニウムメチルサルフェート等の第四級アンモニウム塩を有する基を含有する(メタ) アクリル酸エステル単量体；(メタ) アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩を有する基を含有する(メタ) アクリルアミド単量体；等が挙げられる。

【0027】

カチオンを形成可能な単量体単位を形成する単量体の具体例としては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニル基含有環状第三級アミン単量体；(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル等の第三級アミノ基含有(メタ) アクリル酸エステル単量体；(メタ) アクリルアミドジメチルアミノエチル、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の第三級アミノ基含有(メタ) アクリルアミド単量体；N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド；N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド；N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド；N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド；N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン；N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリン；等が挙げられる。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

【0028】

上記単量体のなかでも、本発明の効果がより一層顕著になることから、ビニル基含有環状第三級アミン単量体、第三級アミノ基含有(メタ) アクリル酸エステル単量体及び第三級アミノ基含有(メタ) アクリルアミド単量体が好ましく、ビニル基含有環状第三級アミン単量体及び第三級アミノ基含有アクリルアミド単量体がより好ましく、ビニル基含有環状第三級アミン単量体がさらに好ましく、その中でもビニル基含有ピリジン類が特に好ましく、2-ビニルピリジンが最も好ましい。

【0029】

カチオン性単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、0～30重量%、より好ましくは0.1～20重量%、特に好ましくは0.3～10重量%である。カチオン性単量体単位を含有することは必須ではないが、カチオン性単量体単位を含有させることにより、得られるゴム架橋物が、耐ガソリン透過性に一層優れたものとなる。

【0030】

また、本発明で用いるニトリルゴム(A)は、上記、-エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、共役ジエン単量体単位、並びに、カチオン性単量体単位以外に、これらの単量体単位を形成する単量体と共に重合可能な他の単量体の単位を含有していてもよい。このような他の単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0031】

このような共重合可能な他の単量体としては、たとえば、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、o-(トリフルオロ)メチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの非共役ジエン化合物；エチレン；プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのオレフィン化合物；アクリル酸、メタクリル酸などの、-エチレン性不飽和一価カルボン酸；マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸などの、-エチレン性不飽和多価カルボン酸及びその無水物；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルなどの、-エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタ

10

20

30

40

50

コン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの、 α -エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステル及びジエステル；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチルなどの、 α -エチレン性不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの、 α -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリル酸エステル類；トリメチロールブロパントリ(メタ)アクリレートなどのトリ(メタ)アクリル酸エステル類；などの多官能エチレン性不飽和单量体のほか、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミドなどの自己架橋性化合物；などが挙げられる。

【0032】

ニトリルゴム(A)のムーニー粘度(以下、「ポリマー・ムーニー粘度」と記すことがある。)(ML₁₊₄、100)は、好ましくは3~250、より好ましくは15~180、さらに好ましくは20~160である。ニトリルゴム(a)のポリマー・ムーニー粘度が低すぎると、得られるゴム架橋物の強度特性が低下するおそれがある。一方、高すぎると、加工性が悪化する可能性がある。

【0033】

本発明で用いるニトリルゴム(A)は、上記したニトリルゴム(A)を構成する各单量体を共重合することにより製造することができる。各单量体を共重合する方法としては、特に限定されないが、たとえば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの乳化剤を用いて約50~1000nmの平均粒径を有する共重合体のラテックスを得る乳化重合法や、ポリビニルアルコールなどの分散剤を用いて約0.2~200μmの平均粒径を有する共重合体のラテックスを得る懸濁重合法(微細懸濁重合法も含む)などを好適に用いることができる。これらのなかでも、重合反応の制御が容易なことから乳化重合法がより好ましい。

【0034】

乳化重合法は、下記の手順で行うことが好ましい。

【0035】

なお、以下において、適宜、 α -エチレン性不飽和ニトリル单量体を「单量体(m1)」とし、共役ジエン单量体を「单量体(m2)」とし、カチオン性单量体単位を形成する单量体を「单量体(m3)」とする。

【0036】

すなわち、单量体(m1)20~85重量%、好ましくは25~70重量%、より好ましくは30~60重量%、单量体(m2)15~80重量%、好ましくは29.9~74.9重量%、より好ましくは39.7~69.7重量%、及び单量体(m3)0~30重量%、好ましくは0.1~20重量%、特に好ましくは0.3~10重量%、からなる单量体混合物(ただし、单量体(m1)、单量体(m2)及び单量体(m3)の合計量が100重量%である。)を乳化重合し、重合転化率が好ましくは50~95重量%の時点で、重合反応を停止した後、所望により未反応の单量体を除去する方法が好ましい。

【0037】

乳化重合法に用いる、单量体(m1)の使用量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油性が悪化し、耐ガソリン透過性が悪化する。一方、单量体(m1)の使用量が多すぎると、耐寒性が悪化する傾向がある。单量体(m2)の使用量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐寒性が悪化し、一方、单量体(m2)の使用量が多すぎると、得られるゴム架橋物の耐ガソリン透過性が悪化する傾向がある。また、单量体(m3)を、上記範囲で用いることにより、得られるゴム架橋物の、耐ガソリン透過性のさらなる向上が可能となる。

【0038】

なお、重合反応を停止する重合転化率が低すぎると、未反応の单量体の回収が非常に困

10

20

30

40

50

難になる。一方、高すぎると、得られるゴム架橋物の常態物性が悪化する。

【0039】

乳化重合を行うに際し、乳化重合の分野で従来公知の乳化剤、重合開始剤、重合副資材などを適宜用いることができ、重合温度や重合時間も適宜調節すればよい。

【0040】

また、乳化重合に用いる単量体(m1)～(m3)の全量を用い、重合反応を開始してもよいが、生成する共重合体の各単量体単位の組成分布を制御し、よりゴム弹性に富むゴム架橋物を得るという観点から、乳化重合に用いる単量体(m1)～(m3)の全量のうち一部を用いて重合反応を開始し、その後、反応途中の段階で乳化重合に用いる単量体(m1)～(m3)の残余を反応器に添加して重合反応を継続することが好ましい。重合反応開始時から、乳化重合に用いる単量体(m1)～(m3)の全量を反応させてしまうと、共重合体の組成分布が広がってしまうからである。

10

【0041】

この場合、重合に用いる単量体(m1)の全量の好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～100重量%、特に好ましくは30～100重量%と、重合に用いる単量体(m2)の全量の好ましくは5～90重量%、より好ましくは10～80重量%、特に好ましくは15～70重量%と、及び、重合に用いる単量体(m3)の全量の好ましくは0～100重量%、より好ましくは30～100重量%、特に好ましくは70～100重量%とからなる単量体混合物を反応器に仕込み、重合反応を開始した後、反応器に仕込んだ単量体混合物に対する重合転化率が好ましくは5～80重量%の範囲で、残余の単量体を反応器に添加して重合反応を継続することが好ましい。なお、単量体(m3)を使用しない場合においても、重合に用いる単量体(m1)及び単量体(m2)のうち、上記した量を用いて、重合反応を開始し、単量体(m1)及び単量体(m2)の残余を反応器に添加して重合することが好ましい。

20

【0042】

残余の単量体を添加する方法は、特に制限されないが、一括で添加しても、分割して添加しても、また、連続的に添加してもよい。本発明では、得られる共重合体の組成分布をより簡便に制御できる点から、残余の単量体を、分割して添加することが好ましく、1～6回に分割して添加することが特に好ましい。残余の単量体を、分割して添加する場合、分割添加する単量体の量や分割添加する時期は、重合反応の進行に合わせ、所望のニトリルゴム(A)が得られるよう調整すればよい。

30

【0043】

重合反応終了後に、所望により、加熱蒸留、減圧蒸留、水蒸気蒸留などの公知の方法を用いて未反応の単量体を除去することにより、ニトリルゴム(A)のラテックスが得られる。本発明においては、乳化重合法によって得られるニトリルゴム(A)のラテックスの固形分濃度は、好ましくは5～70重量%、より好ましくは10～60重量%、特に好ましくは15～50重量%である。

【0044】

本発明で用いるニトリルゴム(A)は、上記のように共重合して得られた共重合体の共役ジエン単量体単位部分における炭素-炭素不飽和結合のうち少なくとも一部を水素化(水素添加反応)した水素化ニトリルゴムであってもよい。水素化の方法は特に限定されず、公知の方法を採用すればよい。ニトリルゴム(A)を、水素化ニトリルゴムとする場合には、そのヨウ素価は、好ましくは0～70の範囲、より好ましくは4～60の範囲である。ニトリルゴム(A)を水素化し、水素化ニトリルゴムとすることにより、耐熱性、耐候性、耐オゾン性などを向上させることができる。

40

【0045】

なお、上記ニトリルゴム(A)は、メチルエチルケトン不溶解分を、5～60重量%、好ましくは10～45重量%、特に好ましくは15～35重量%含有することが、耐ガソリン透過性向上の観点から、好ましい。

【0046】

50

ここで、メチルエチルケトン不溶解分は、ニトリルゴム（A）1gを200mlのメチルエチルケトンに浸漬させ、23℃で24時間放置後、325メッシュ金網を用いてろ過し、ろ液を蒸発乾燥固化させ、得られた残存乾燥固体分[メチルエチルケトン可溶分：(y)g]を秤量し、下式によりメチルエチルケトン不溶解分を算出したものである。

【0047】

$$\text{メチルエチルケトン不溶解分(重量\%)} = 100 \times (1 - y) / 1$$

【0048】

メチルエチルケトン不溶解分の調整は、上述の乳化重合において、（ア）連鎖移動剤の量を減少させたり、重合温度を高くすること、及び（イ）ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの多官能エチレン性不飽和单量体、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチロール（メタ）アクリルアミドなどの自己架橋性化合物などを共重合することによってメチルエチルケトン不溶解分を高くするなどの方法で行うことができるが、上記（ア）の方法が好ましい。

10

【0049】

そして、メチルエチルケトン不溶解分の調整の容易さの観点から、十分な量の連鎖移動剤を用い、10未満で乳化重合して得られたメチルエチルケトン不溶解分が5重量%未満のニトリルゴムのラテックスと、連鎖移動剤を減少させ、15以上で乳化重合して得られたメチルエチルケトン不溶解分が20重量%以上のニトリルゴムのラテックスを、メチルエチルケトン不溶解分が所定の範囲に入る量比で混合し、上述のニトリルゴム（A）のラテックスとすれば良い。

20

【0050】

〔層状無機充填剤（B）〕

本発明のニトリルゴム（A）組成物は、得られるゴム架橋物に優れた耐ガソリン透過性を持たせるために、体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10~1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤（B）を、該ニトリルゴム（A）100重量部に対して、1~100重量部の割合で含有する。

【0051】

30

層状無機充填剤（B）とは、アスペクト比が30~2000である無機化合物であり、扁平状の板状無機充填剤である。アスペクト比が小さすぎると、得られるゴム架橋物の耐ガソリン透過性が悪化してしまう。一方、アスペクト比が大きすぎると、ニトリルゴム（A）組成物中への分散が困難となり、ゴム架橋物の機械的強度が低下してしまう。層状無機充填剤（B）のアスペクト比は、好ましくは100~1500、特に好ましくは200~1000である。

【0052】

層状無機充填剤（B）のアスペクト比は、層状無機充填剤（B）の一次粒子の面平均径と平均厚みの比を求ることにより算出することができる。ここで、面平均径及び平均厚みは原子間力顯微鏡で無作為に選んだ100個の層状無機充填剤（B）の面方向の径と厚みとを測定し、その算術平均値として算出される個数平均の値である。

40

【0053】

本発明で用いる層状無機充填剤（B）としては、特に限定されず、天然物由来のものであっても、天然物に精製などの処理を加えたものであっても、合成品であってもよい。具体例としては、カオリナイトやハロサイトなどのカオリナイト類；モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スティブンサイト、マイカなどのスメクタイト類；及びバーミキュライト類；緑泥石類；タルク；EガラスまたはCガラスなどの無定形板状粒子であるガラスフレークなどが挙げられる。中でもスメクタイト類が好ましく、モンモリロナイト、マイカ及びサポナイトが特に好ましい。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。なお、モンモリロナイト、マイカ、サポ

50

ナイトは、層間に交換性陽イオンを有する多層構造であるため、上記ニトリルゴム（A）中のカチオン性単量体単位への分散性に優れる。

【0054】

ここで、上記のうち、モンモリロナイトは、ベントナイトに主成分として含有されるものである。そのため、モンモリロナイトとしては、ベントナイトを、好ましくは精製することにより得られるものなどを用いることができる。

【0055】

本発明で用いる層状無機充填剤（B）は、体積粒度分布において、a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%以下、b)最大ピーク粒子径が0.10~1.0μm、かつ、c)最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%以上である層状無機充填剤（B）である。

10

【0056】

ここで、層状無機充填剤（B）の体積粒度分布は、レーザー回折散乱粒度測定装置を用いて求めたものである。

【0057】

なお、「a)全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率」とは、レーザー回折散乱粒度測定装置（ベックマン・コールター社製 L S 2 3 0）を用いて体積粒度分布を測定し、図1に示すように、横軸に体積粒子径（μm）を10を底とする対数（log₁₀）に変換した値としてプロットし、縦軸に頻度体積（%）をプロットした場合に、Y / (X + Y) × 100で求められる比率（%）を意味する（Xは、体積粒子径1.0μm未満の粒度分布面積を表し、Yは、体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積を表す。したがって、X + Yは、全粒度分布面積を表す。）。ここで、「頻度体積（%）」とは、「各体積粒子径の粒子の個数」×「該粒子の体積」（この積を「P」とする。）を、全体積粒子径について積分した値（「Q」とする。）を求め、全体積粒子径におけるP / Qの値の合計が100%になるように規格化したものである。

20

【0058】

また、「b)最大ピーク粒子径」とは、上記と同様のレーザー回折散乱粒度測定装置を用いて体積粒度分布を測定し、図2に示すように、頻度体積が最大となる体積粒子径を意味する。

【0059】

30

さらに、「c)最大ピーク粒子径における頻度体積」とは、上記と同様のレーザー回折散乱粒度測定装置を用いて体積粒度分布を測定し、図2に示すように、粒子の体積粒子径が最大ピーク粒子径に該当する場合における、該粒子の頻度体積を意味する。

【0060】

層状無機充填剤（B）の、全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率が30%を超えるものであると、粗大粒子の比率が高く、また、粒度分布の不均一性が増大するため、耐ガソリン透過性が悪化するとともに、常態物性も優れたものが得られず、また、安定なラテックス組成物が調製できない可能性がある。

【0061】

層状無機充填剤（B）の、全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0μm以上の粒度分布面積比率は、本発明の効果がより一層顕著になることから、0.1~28%が好ましく、1~27%が特に好ましい。

40

【0062】

層状無機充填剤（B）の最大ピーク粒子径が0.10μm未満のものであると、微細粒子の比率が高いため、扁平状の板状無機充填剤とはいえないものとなり、耐ガソリン透過性が悪化する。層状無機充填剤（B）の最大ピーク粒子径が1.0μmを超えるものであると、粗大粒子の比率が高く、また、粒度分布の不均一性が増大するため、耐ガソリン透過性が悪化するとともに、常態物性も優れたものが得られず、また、安定なラテックス組成物が調製できない可能性がある。

【0063】

50

また、層状無機充填剤(B)の最大ピーク粒子径は、本発明の効果がより一層顕著になることから、0.10~0.70 μmが好ましく、0.10~0.40 μmが特に好ましい。

【0064】

層状無機充填剤(B)の最大ピーク粒子径における頻度体積が3.0%未満のものであると、粒度分布の不均一性が増大するため、耐ガソリン透過性が悪化する。

【0065】

そして、層状無機充填剤(B)の最大ピーク粒子径における頻度体積は、本発明の効果がより一層顕著になることから、3.0~20%が好ましく、3.0~10%が特に好ましい。

10

【0066】

層状無機充填剤(B)の、レーザー回折散乱粒度測定装置で測定した体積平均粒径は、好ましくは0.10~1.0 μm、より好ましくは0.10~0.90 μm、さらに好ましくは0.10~0.50 μmである。

【0067】

本発明で用いる層状無機充填剤(B)を得る方法は、層状無機充填剤をポリアクリル酸ナトリウムなどの分散剤とともに水中で攪拌して、層状無機充填剤の水性分散液(C)を製造し、該水性分散液(C)を安定化させるため所定時間放置後に遠心分離機を用いて所定時間遠心分離し、得られたスラリー液の上澄みを、層状無機充填剤(B)が所定の体積粒度分布になるように採取することが好ましい。

20

【0068】

上記の方法において、水性分散液(C)は、層状無機充填剤100重量部に対して、ポリアクリル酸ナトリウムなどの分散剤1~20重量部、及び、水500~5000重量部を含有するものであることが好ましい。

【0069】

また、水性分散液(C)を安定化させるための放置時間は、10~50時間が好ましい。さらに、遠心分離機による遠心分離に要する時間は、5分~5時間が好ましい。

【0070】

また、水性分散液(C)の調製温度、放置温度、及び、遠心分離の際の温度は15~40℃が好ましい。

30

【0071】

上記範囲の条件で処理することにより、所定の体積粒度分布の層状無機充填剤(B)が得られ易い。

【0072】

なお、上記遠心分離後のスラリー液の上澄みを採取し、0℃以下に冷却して凍結し、タンゲステンカーバイド製等の鋼球で凍結粉碎後、加温して再融解することにより、さらに層状無機充填剤の最大ピーク粒子径を小さなものにすることもできる。

【0073】

層状無機充填剤(B)の含有割合は、ニトリルゴム(A)100重量部に対して、1~100重量部であり、好ましくは3~70重量部、より好ましくは5~40重量部である。層状無機充填剤(B)の含有量が少なすぎると、耐ガソリン透過性や、常態物性が悪化する。一方、層状無機充填剤(B)の含有量が多すぎると、得られるゴム架橋物の伸びが低下する傾向にある。

40

【0074】

〔熱可塑性樹脂〕

本発明のニトリルゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、ニトリルゴム(A)に加えて、他のゴムや樹脂などの重合体を含有することができるが、ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂をさらに含有することが好ましい。ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂を含有することにより、ゴム架橋物とした場合に、耐オゾン性

50

がより一層改善されたものとすることができます。

【0075】

本発明で用いられるポリ塩化ビニル樹脂とは、樹脂を構成する主構成単量体が塩化ビニルであって、該単量体単位の含有量が好ましくは50～100重量%、より好ましくは60～100重量%、特に好ましくは70～100重量%である。

【0076】

本発明で用いられるアクリル樹脂とは、樹脂を構成する主構成単量体が(メタ)アクリル酸アルキルエステルであって、該単量体単位の含有量が好ましくは50～100重量%、より好ましくは60～100重量%、特に好ましくは70～100重量%である。なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～18、特に好ましくは1～10である。

10

【0077】

これらの熱可塑性樹脂は、粒状であることが好ましく、その体積平均粒径は、好ましくは0.01μm～1mm、より好ましくは0.05～100μm、特に好ましくは0.1～10μmである。体積平均粒径の測定は、レーザー回折散乱粒度測定装置による。樹脂の体積平均粒径が小さすぎるとゴム架橋物の耐オゾン性が低下するおそれがあり、逆に、大きすぎると混練時に分散不良が発生する可能性がある。

【0078】

また、該熱可塑性樹脂のTg(示差走査熱量計(DSC)により測定したガラス転移温度)は、50～180であることが好ましく、60～150であることが特に好ましい。

20

【0079】

ポリ塩化ビニル樹脂とアクリル樹脂の重合度または分子量は、特に限定されないが、塩化ビニル系樹脂では、JIS K6721に規定の溶液粘度法によって測定した平均重合度が、好ましくは400～3,000、より好ましくは600～2,000である。アクリル樹脂では、テトラヒドロフランを溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量が、好ましくは10,000～7,000,000、より好ましくは100,000～2,000,000である。

【0080】

30

重合度または分子量が小さすぎるとゴム架橋物の耐オゾン性が悪化するおそれがあり、逆に、大きすぎると成型加工性が劣る場合がある。

【0081】

ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂の含有量は、ニトリルゴム(A)100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは15～80重量部、特に好ましくは20～70重量部である。ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂の含有量が少なすぎると、その添加効果が得難くなる。一方、多すぎると耐寒性が悪化するおそれがある。

【0082】

40

〔可塑剤〕

本発明のニトリルゴム組成物は、可塑剤を含有することが好ましい。可塑剤としては、HOY法によるSP値(溶解度パラメータ)が8.0～10.2(cal/cm^3)^{1/2}である可塑剤を用いると、得られるゴム架橋物の耐ガソリン透過性が優れたものとなるとともに、脆化温度が低下し耐寒性にも優れたものとなる。

【0083】

このような可塑剤の具体例(SP値の単位は「(cal/cm^3)^{1/2}」)としては、たとえば、アジピン酸ジブトキシエチル(SP値:8.8)、アジピン酸ジ(ブトキシエトキシエチル)(SP値:9.2)、アジピン酸ジ(メトキシテトラエチレングリコール)、アジピン酸ジ(メトキシペンタエチレングリコール)、アジピン酸(メトキシテト

50

ラエチレングリコール) (メトキシペンタエチレングリコール) などのアジピン酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物；アゼライン酸ジブトキシエチル、アゼライン酸ジ(ブトキシエトキシエチル) などのアゼライン酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物；セバシン酸ジブトキシエチル、セバシン酸ジ(ブトキシエトキシエチル) などのセバシン酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物；フタル酸ジブトキシエチル、フタル酸ジ(ブトキシエトキシエチル) などのフタル酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物；イソフタル酸ジブトキシエチル、イソフタル酸ジ(ブトキシエトキシエチル) などのイソフタル酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物；アジピン酸ジ- (2-エチルヘキシル) (SP 値: 8.5)、アジピン酸ジイソデシル (SP 値: 8.3)、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジブチル (SP 値: 8.9) 10 などのアジピン酸ジアルキルエステル類；アゼライン酸ジ- (2-エチルヘキシル) (SP 値: 8.5)、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジ- n-ヘキシルなどのアゼライン酸ジアルキルエステル類；セバシン酸ジ- n-ブチル (SP 値: 8.7)、セバシン酸ジ- (2-エチルヘキシル) (SP 値: 8.4) などのセバシン酸ジアルキルエステル類；フタル酸ジブチル (SP 値: 9.4)、フタル酸ジ- (2-エチルヘキシル) (SP 値: 9.0)、フタル酸ジ- n-オクチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチル (SP 値: 9.0)、フタル酸ジイソデシル (SP 値: 8.5)、フタル酸ジウンデシル (SP 値: 8.5)、フタル酸ジイソノニル (SP 値: 8.9) などのフタル酸ジアルキルエステル類；フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸ジシクロアルキルエステル類；フタル酸ジフェニル、フタル酸ブチルベンジル (SP 値: 10.2) などのフタル酸アリールエステル類；イソフタル酸ジ- (2-エチルヘキシル)、イソフタル酸ジイソオクチルなどのイソフタル酸ジアルキルエステル類；テトラヒドロフタル酸ジ- (2-エチルヘキシル)、テトラヒドロフタル酸ジ- n-オクチル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシルなどのテトラヒドロフタル酸ジアルキルエステル類；トリメリット酸トリ- (2-エチルヘキシル) (SP 値: 8.9)、トリメリット酸トリ- n-オクチル (SP 値: 8.9)、トリメリット酸トリイソオクチル、トリメリット酸トリ- n-ヘキシル、トリメリット酸トリイソノニル (SP 値: 8.8)、トリメリット酸トリイソデシル (SP 値: 8.8) などのトリメリット酸誘導体；エポキシ化大豆油 (SP 値: 9.0)、エポキシ化アマニ油 (SP 値: 9.3) などのエポキシ系可塑剤；トリクレジルホスフェート (SP 値: 9.7) などのリン酸エステル系可塑剤；などが挙げられる。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。
20

30

【0084】

これらのなかでも、得られる架橋物の耐ガソリン透過性と耐寒性とを良好なものとすることができるところから、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びフタル酸などの二塩基酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物が好ましく、アジピン酸とエーテル結合含有アルコールとのエステル化合物がより好ましく、アジピン酸ジ(ブトキシエトキシエチル) が特に好ましい。

【0085】

本発明のニトリルゴム組成物における可塑剤の含有割合は、ニトリルゴム (A) 100 重量部に対し、好ましくは 0.1 ~ 200 重量部であり、より好ましくは 1 ~ 150 重量部、特に好ましくは 5 ~ 50 重量部である。可塑剤の含有量が上記範囲にある場合に、ブリードが防止できることに加えて、本発明の効果がより一層顕著なものとなる。
40

【0086】

本発明のニトリルゴム組成物には、その他必要に応じて一般的なゴムに使用される配合剤、例えば、架橋遮延剤、補強剤、層状無機充填剤 (B) 以外の充填剤、老化防止剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、加工助剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を配合してもよい。

【0087】

また、本発明のニトリルゴム組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ニトリルゴ
50

ム(A)以外のゴムを含有していてもよい。ニトリルゴム(A)以外のゴムは、特に限定されないが、アクリルゴム、エチレン-アクリル酸共重合体ゴム、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム、エピクロロヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロブレンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、天然ゴム及びポリイソブレンゴムなどを挙げることができる。なお、ニトリルゴム(A)以外のゴムを配合する場合における配合量は、ニトリルゴム(A)の優れた耐油性や常態物性を損なわないために、ニトリルゴム(A) 100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは50重量部以下、特に好ましくは30重量部以下である。

【0088】

10

〔ニトリルゴム組成物の調製〕

本発明のニトリルゴム組成物の調製方法は、特に限定されないが、以下の方法で行うことが好ましい。

【0089】

20

すなわち、ニトリルゴム(A)として、乳化重合、懸濁重合などによって平均粒径が好ましくは0.05~10μmのラテックスとして得たものを用い、このラテックスに層状無機充填剤(B)の水性分散液を添加してラテックス組成物とする。このラテックス組成物を、凝固剤を含む凝固液と接触させることにより凝固させてクラムを生成させ、ろ過、洗浄、次いで乾燥することにより、ニトリルゴム(A)と層状無機充填剤(B)を含有する本発明のニトリルゴム組成物を得る。この方法を採ると、ニトリルゴム(A)と層状無機充填剤(B)がミクロの構造で均一に混合して、耐ガソリン透過性及び常態物性が優れたゴム架橋物が得られ易い。

【0090】

ニトリルゴム組成物が可塑剤を含有するものである場合は、前記のラテックス組成物に、可塑剤を水性エマルションとして加えて混合すればよい。この方法を採ると、ニトリルゴム(A)、層状無機充填剤(B)及び可塑剤がミクロの構造で均一に混合して、可塑剤のブリードが起こりにくくなり、耐寒性にも優れたゴム架橋物が得られ易い。

【0091】

30

可塑剤の水性エマルションを調製する方法は特に限定はないが、可塑剤の0.5~10重量%となる量の界面活性剤を含有する水媒体を強く攪拌しながら、可塑剤を添加して調製することが好ましい。界面活性剤としては、ロジン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン界面活性剤；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エステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどのノニオン界面活性剤；ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン界面活性剤；等が挙げられる。なお、水性エマルション中の可塑剤の濃度は、5~70重量%とすることが好ましい。

【0092】

40

ラテックス組成物の凝固方法は、特に限定されず、塩析凝固等の公知の方法が適用される。その中でも、凝固剤を含む水溶液に、ラテックス組成物を添加して塩析させることにより行なうことが好ましい。凝固剤としては、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、水酸化カルシウム、硫酸アルミニウム及び水酸化アルミニウムなどが挙げられる。凝固剤の使用量は、ニトリルゴム(A) 100重量部に対して、好ましくは0.5~150重量部、特に好ましくは0.5~20重量部である。

【0093】

50

ここで、ニトリルゴム(A)が、カチオン性単量体単位を含有するものである場合には、ラテックス組成物を塩析する際に、希硫酸水溶液などを添加して、凝固剤水溶液のpHをニトリルゴム(A)のラテックス組成物の等電点以下に制御することが好ましい。凝固剤水溶液のpHを制御することにより、ニトリルゴム(A)に含まれるカチオン性単量体単位が有する官能基のゼータ電位が上昇し、これにより、層状無機充填剤(B)の分散性

が向上するとともに、凝固によって得られるクラム粒径を大きなものとすることができます。

【0094】

クラム粒径は、凝固、洗浄工程に続く振動スクリーンやスクイーザーでの脱水度、クラム回収率、さらには乾燥工程での乾燥度に大きな影響を及ぼすものであるので、クラムの平均粒径は、0.5～40mmであることが好ましい。クラムの洗浄、脱水及び乾燥方法は、一般的なゴムの製造における洗浄・脱水方法及び乾燥方法と同様である。洗浄・脱水方法としては網目状のフィルター、遠心分離機等を用いて、凝固によって得られたクラムと水とを分離させた後、洗浄し、スクイーザー等でクラムを脱水すればよい。次に一般にゴムの製造に用いられるバンドドライヤー、二軸押出機等により、所望の含水率になるまで乾燥させることにより、本発明のニトリルゴム組成物を得ることができる。また、二軸押出機内で、凝固と乾燥を同時に行ってもよい。

10

【0095】

本発明のニトリルゴム組成物中に、ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂を含有させる場合には、従来から公知の乳化重合法により製造したラテックス状態のポリ塩化ビニル樹脂またはアクリル樹脂を、上記のように調製した層状無機充填剤（B）を含有するラテックス組成物に、混合（ラテックスブレンド）すればよい。

【0096】

そして、ラテックス組成物（可塑剤、ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂等を含有していてもよい）を凝固させてクラムを生成させ、乾燥することにより得られたゴム組成物に、必要に応じて老化防止剤、補強剤などの成分を添加し、ロールやバンパリーミキサー等の混練機で混練することにより、本発明のニトリルゴム組成物は調製される。

20

【0097】

なお、本発明のニトリルゴム組成物の調製方法としては、上述した方法以外にも、たとえば、ニトリルゴム（A）のラテックスに、無機充填剤（B）、及び、必要に応じて添加される可塑剤、ポリ塩化ビニル樹脂及びアクリル樹脂等の全成分、または1つ以上の成分の全量もしくはその一部を含有させ、凝固・乾燥した後、必要に応じて添加される層状無機充填剤（B）以外の充填剤、老化防止剤、補強剤などの成分と共に残余の上記成分をロールやバンパリーミキサー等の混練機で混練して得ることもできる。

30

【0098】

〔架橋性ニトリルゴム組成物〕

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物は、本発明のニトリルゴム組成物と架橋剤とを含有するものである。架橋剤としては、硫黄系架橋剤、有機過酸化物架橋剤等が挙げられる。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができるが、硫黄系架橋剤を用いることが好ましい。

【0099】

硫黄系架橋剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降性硫黄、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、ジベンゾチアジルジスルフィド、N,N'-ジチオ-ビス(ヘキサヒドロ-2H-アゼノピン-2)、含リンポリスルフィド、高分子多硫化物などの含硫黄化合物；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供与性化合物；などが挙げられる。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

40

【0100】

有機過酸化物架橋剤としては、ジクミルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ-t-ブチルペルオキシ-3,3-トリメチルシクロヘキサン、4,4-ビス-(t-ブチル-ペルオキシ)-n-ブ

50

チルバレレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルペルオキシヘキシン-3、1,1-ジ-t-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、p-クロロベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシソプロピルカーボネート、t-ブチルペルオキシベンゾエート等が挙げられる。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

【0101】

本発明のニトリルゴム組成物から形成される架橋性ニトリルゴム組成物中における、架橋剤の含有量は特に限定されないが、ニトリルゴム(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.2~5重量部である。

【0102】

硫黄系架橋剤を用いる場合には、亜鉛華、ステアリン酸などの架橋助剤；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、スルファンアミド系、チオ尿素系などの架橋促進剤；を併用することができる。これらの架橋助剤及び架橋促進剤の使用量も特に限定されず、ニトリルゴム(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部の範囲である。

【0103】

有機過酸化物架橋剤を用いる場合には、架橋助剤として、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、イソシアヌル酸トリアリルなどの多官能性单量体などを併用することができる。これらの架橋助剤の使用量は特に限定されないが、ニトリルゴム(A)100重量部に対して、好ましくは0.5~20重量部の範囲である。

【0104】

また、本発明のニトリルゴム組成物から形成される架橋性ニトリルゴム組成物には、その他必要に応じて一般的なゴムに使用される配合剤、例えば、架橋遮延剤、補強剤、層状無機充填剤(B)以外の充填剤、老化防止剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、加工助剤、難燃剤、防黴剤、帶電防止剤、着色剤などの添加剤を配合してもよい。老化防止剤としては、フェノール系、アミン系、ベンズイミダゾール系、リン酸系などの老化防止剤を使用することができる。フェノール系では、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)等が、アミン系では、4,4'-ビス(2,6-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が、ベンズイミダゾール系では2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上併せて使用される。

【0105】

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物の調製方法としては、特に限定されないが、上記の方法で得られたニトリルゴム組成物に、架橋剤、架橋助剤及びその他の配合剤を添加し、ロールやバンパリーミキサー等の混練機で混練すればよい。なお、この場合における、配合順序は特に限定されないが、熱で反応や分解しにくい成分を充分に混合した後、熱で分解しやすい成分(架橋剤、架橋促進剤など)を、分解が起こらない温度で短時間で混合すればよい。

【0106】

本発明の架橋性ニトリルゴム組成物のムーニー粘度(以下、「コンパウンド・ムーニー粘度」と記すことがある。)(ML₁₊₄、100)は、好ましくは5~300、より好ましくは10~250である。

【0107】

〔ゴム架橋物〕

本発明のゴム架橋物は、上記架橋性ニトリルゴム組成物を架橋してなるものである。

【0108】

架橋性ニトリルゴム組成物を架橋する際には、製造する成形品(ゴム架橋物)の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、次いで架橋反応させることにより架橋物の形状を固定化する。架橋を行う際には、予め

10

20

30

40

50

成形した後に架橋してもよいし、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常、10～200、好ましくは25～120である。架橋温度は、通常、100～200、好ましくは130～190であり、架橋時間は、通常、1分～24時間、好ましくは2分～1時間である。

【0109】

ゴム架橋物は、その形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

【0110】

このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、耐油性が良好なニトリルゴム本来の特性に加え、耐ガソリン透過性に優れたニトリルゴム架橋物である。

10

【0111】

その結果、本発明のニトリルゴム組成物、架橋性ニトリルゴム組成物、及び、その架橋物は、燃料ホース、燃料シールなど多くの分野への使用に適したものであり、また、ガソリンなど燃料の大気中への蒸散量を低減することにより環境への負荷を低減することができる効果を奏すことができる。

【0112】

本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム架橋物からなる層を少なくとも1つの層とする一層または二層以上からなるホースとすることにより燃料用ホースなどとして好適に用いられる。二層以上の積層体の場合においては、本発明のゴム架橋物からなる層を内層、中間層、外層のいずれに用いてもよい。積層体の他の層としては、、 - エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量が好ましくは5～35重量%、より好ましくは18～30重量%であるニトリルゴムのほか、該ニトリルゴムとポリ塩化ビニル樹脂またはアクリル樹脂とを含有するものや、フッ素ゴム、クロロブレンゴム、ヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、アクリルゴム、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン3元共重合体、ブチルゴム、イソブレンゴム、天然ゴム、スチレン - ブタジエン共重合体、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン - 酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン - ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリブチレンナフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

20

【0113】

また、必要に応じて、本発明のゴム架橋物からなる層と、他の層を接着させるために、本発明のゴム架橋物からなる層と、他の層のいずれか/または両方にテトラブチルホスホニウム ベンゾトリアゾレート、テトラオクチルホスホニウム ベンゾトリアゾレート、メチルトリオクチルホスホニウム ベンゾトリアゾレート、テトラブチルホスホニウム トリルトリアゾレート、テトラオクチルホスホニウム トリルトリアゾレートなどのホスホニウム塩、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7塩(DBU塩)、1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)-ノネン-5塩(DBN塩)などを含有させてもよい。

30

【0114】

上述の構成を有する、本発明のゴム架橋物を含むホースを製造する方法は、特に限定されないが、押出機などを用いて筒状に成形し、それを架橋することによりホースを製造することができる。本発明のニトリルゴム組成物から形成される架橋性ニトリルゴム組成物は、マンドレルを用いて製造することができる。すなわち、ホースを、本発明のニトリルゴム架橋物のみからなる単層のものとする場合には、まず、本発明のニトリルゴム組成物から形成される架橋性ニトリルゴム組成物を筒状に成形し、得られた筒状の成形体にマンドレルを挿入することにより形状を固定し、架橋性ニトリルゴム組成物を架橋させることにより製造することができる。

40

【0115】

本発明のゴム架橋物は、パッキン、ガスケット、O-リング、オイルシール等のシール部材；オイルホース、燃料ホース、インレットホース、ガスホース、ブレーキホース、冷

50

媒ホース等のホース類；ダイアフラム類；アキュムレータプラダ；ブーツ類；などに好適である。上記ガスホースで輸送するガスとしては、空気、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ジメチルエーテル、LPG、水蒸気等が挙げられる。

【実施例】

【0116】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、この実施例に限られるものではない。以下において、特記しない限り、「部」は重量基準である。物性及び特性の試験または評価方法は以下のとおりである。

【0117】

(1) ムーニー粘度

ニトリルゴム(A)のムーニー粘度(ポリマー・ムーニー粘度)(ML₁₊₄、100)は、JIS K 6300に従って測定した。

【0118】

(2) 常態物性(引張強さ、伸び、及び硬さ)

架橋性ニトリルゴム組成物を縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、10MPaに加圧しながら160で20分間プレス成形してシート状ゴム架橋物を得た。得られたシート状ゴム架橋物をJIS 3号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。架橋物の引張強さ及び伸びは、これらの試験片を用いて、JIS K 6251に従って測定した。また、架橋物の硬さは、JIS K 6253に従い、デュロメータ硬さ試験機タイプAを用いて、測定した。

【0119】

(3) 耐ガソリン透過性

試験用燃料油CE-20(容積比:イソオクタン/トルエン/エタノール=40/40/20)を用いてアルミカップ法により、ガソリン透過量を測定した。すなわち、100ml容量のアルミニウム製のカップ(開口部は、直径57mmの円形)に50mlの試験用燃料油CE-20を入れ、これに直径61mmの円板状に切り取った厚さ2mmの上記(2)と同様にして得たシート状ゴム架橋物で蓋をし、締め具で該シート状ゴム架橋物によりアルミカップ内外を隔てる面積が25.50cm²になるように調整し、該アルミカップを23の恒温槽内にて放置し、24時間毎に重量測定することにより、24時間毎の試験用燃料油の透過量を測定し、その最大値をガソリン透過量P(単位:g·mm/m²·day)とした。ガソリン透過量が少ない程、耐ガソリン透過性に優れる。

【0120】

(4) 層状無機充填剤の体積粒度分布

層状無機充填剤の体積粒度分布は、レーザー回折散乱粒度測定装置(ベックマン・コールター社製LS230)を用い、純水を使用して、層状無機充填剤の濁度10%のスラリー液を調製し、測定屈折率1.33で測定を行った。

【0121】

(5) メチルエチルケトン不溶解分

ニトリルゴム1gを200mlのメチルエチルケトンに浸漬させ、23で24時間放置後、325メッシュ金網を用いてろ過し、ろ液を蒸発乾燥固化させ、得られた残存乾燥固体分[メチルエチルケトン可溶分:(y)g]を秤量し、下式によりメチルエチルケトン不溶解分を算出する。

$$\text{メチルエチルケトン不溶解分(重量\%)} = 100 \times (1 - y) / 1$$

【0122】

[実施例1]

(ニトリルゴムのラテックスの製造)

反応容器に、水240部、アクリロニトリル50部、2-ビニルピリジン2.2部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(乳化剤)2.5部を仕込み、温度を5に調整した。次いで、気相を減圧して十分に脱気してから、1,3-ブタジエン20部、重合開

10

20

30

40

50

始剤であるパラメンタンヒドロペルオキシド 0.06 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.02 部、硫酸第一鉄（7水塩）0.006 部及びホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.06 部、ならびに連鎖移動剤の t - ドデシルメルカプタン 1 部を添加して乳化重合の1段目の反応を開始した。反応開始後、仕込み単量体に対する重合転化率が、42重量%及び60重量%に達した時点で、反応容器に1,3-ブタジエンをそれぞれ20部及び18部追加して2段目及び3段目の重合反応を行った。その後、仕込み全単量体に対する重合転化率が75重量%に達した時点で、ヒドロキシルアミン硫酸塩 0.3 部及び水酸化カリウム 0.2 部を添加して重合反応を停止させた。反応停止後、反応容器の内容物を70に加温し、減圧下に水蒸気蒸留により未反応の単量体を回収してニトリルゴム（n1）ラテックス（固体分24重量%、等電点のpH 2.6）を得た。

10

【0123】

上記ラテックスの一部をサンプリングし、多量のメタノールで凝固後、ろ過、乾燥してニトリルゴム（n1）を得た。得られたニトリルゴム（n1）を構成する各単量体単位の含有割合を、日本電子株式会社製FT-NMR装置（JNM-EX400WB）を用いて ^1H -NMRにより測定したところ、アクリロニトリル単位40重量%、1,3-ブタジエン単位58重量%、2-ビニルピリジン単位2重量%であった。また、ニトリルゴム（n1）のムーニー粘度（ポリマー・ムーニー粘度）は73であり、メチルエチルケトン不溶解分は1重量%以下であった。

【0124】

（層状無機充填剤水性分散液の調製）

20

層状無機充填剤としての精製モンモリロナイト（製品名「ベンゲルHVP」、株式会社ホージュン製、アスペクト比285）100部を、蒸留水1995部に、ポリアクリル酸ナトリウム5部の存在下に添加し、攪拌機を用いて500rpmにて24時間攪拌後、目視にて溶解を確認した。次に、溶液を安定させるため24時間放置し、固体分濃度5%、pH 10の層状無機充填剤の水性分散液（b1）を得た。次いで、水性分散液（b1）の分級をおこなうため、遠心分離機（製品名「H-2000B」、株式会社コクサン製）を用いて1000rpmで10分間回転させ、遠心分離した水性分散液（b1）の上澄み（液面上部より溶液体積全体の50%の部分）を採取し、層状無機充填剤の水性分散液（b2）とした。水性分散液（b2）中の層状無機充填剤の体積粒度分布は表1に記載のとおりである。

30

【0125】

（ニトリルゴム組成物の調製）

上記にて得られたニトリルゴム（n1）ラテックスを容器内で攪拌しつつ、上記にて調製した層状無機充填剤の水性分散液（b2）を添加して層状無機充填剤を分散させた。なお、層状無機充填剤の水性分散液（b2）は、ニトリルゴム（n1）ラテックスの固体分（ニトリルゴム量）100部に対して、層状無機充填剤20部となるように添加し、固体分（ニトリルゴムと層状無機充填剤）濃度15%のニトリルゴムラテックス（a1）を得た。

【0126】

一方、可塑剤であるアジピン酸ジ（ブトキシエトキシエチル）（製品名「アデカサイザ-RS-107」、旭電化工業社製）の50重量%水性エマルションを、乳化剤としてのオレイン酸カリウムを該可塑剤の2重量%使用し、強攪拌下で混合して調製した。

40

【0127】

上記のニトリルゴムラテックス（a1）に、ニトリルゴム（n1）100部に対して、上記にて調製したアジピン酸ジ（ブトキシエトキシエチル）を含有する水性エマルション20部（可塑剤量は10部）を加えて混合・分散して、ニトリルゴムのラテックス組成物（c1）を得た。

【0128】

得られたニトリルゴム（n1）のラテックス組成物（c1）を、該ラテックス組成物（c1）中のニトリルゴム（n1）100重量部に対して4重量部となる量の塩化カルシウ

50

ム(凝固剤)を含有する水溶液中に、凝固中の水溶液のpHが2.0となるよう10%希硫酸を適時添加してpHを調整しながら、搅拌下で注ぎ入れて凝固させ、ニトリルゴム(n1)、層状無機充填剤及び可塑剤の混合物からなるクラムを生成させた。

【0129】

そして、得られたクラムを濾別、水洗した後、60で減圧乾燥してニトリルゴム組成物を得た。

【0130】

(架橋性ニトリルゴム組成物の調製及びニトリルゴム架橋物の作製)

次いで、パンバリーミキサーを用いて、ニトリルゴム組成物中のニトリルゴム(n1)100部に対して、MTカーボンブラック〔「Thermax(登録商標) medium thermal carbon black N990」、CANCARB社製〕10部、架橋助剤としての亜鉛華5部、及びステアリン酸1部を添加して50にて混合した。そして、この混合物をロールに移して架橋剤である325メッシュ硫黄0.5部、テトラメチルチウラムジスルフィド(製品名「ノクセラーTT」、大内新興化学工業株式会社製、架橋促進剤)1.5部、及び、架橋促進剤であるN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(製品名「ノクセラーザ」、大内新興化学工業株式会社製)1.5部を添加して50で混練し、架橋性ニトリルゴム組成物を調製した。

【0131】

得られた架橋性ニトリルゴム組成物を架橋して得られたゴム架橋物について、常態物性(引張強さ、伸び、及び硬さ)と耐ガソリン透過性の各評価を行った。結果を表1に示す。

【0132】

[実施例2]

ニトリルゴムを製造する際に、乳化重合の1段目の反応の仕込み单量体を、アクリロニトリル50部及び1,3-ブタジエン30部にそれぞれ変更し、仕込み单量体に対する重合転化率が34重量%に達した時点と、58重量%に達した時点で、反応容器に1,3-ブタジエンをそれぞれ20部ずつ追加して、2段目及び3段目の重合反応を行った以外は、実施例1と同様にして、アクリロニトリル単位40重量%、1,3-ブタジエン単位60重量%、ムーニー粘度(ポリマー・ムーニー粘度)65、メチルエチルケトン不溶解分が1重量%以下であるニトリルゴム(n2)のラテックスを得た。そして、ニトリルゴム(n1)のラテックスに代えて、ニトリルゴム(n2)のラテックスを用いた以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0133】

[実施例3]

実施例2と同様にして、ニトリルゴム(n2)のラテックスを製造し、次いでニトリルゴム(n2)のラテックスについて、該ラテックスに含有される乾燥ゴム重量に対してパラジウム含有量が1000ppmになるように反応器にパラジウム触媒(1重量%酢酸パラジウムアセトン溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液)を添加して、水素圧3MPa、温度50で6時間水素添加反応を行い、アクリロニトリル単位40重量%、1,3-ブタジエン単位(水素化された部分も含む)60重量%、ポリマー・ムーニー粘度100、ヨウ素価15、メチルエチルケトン不溶解分が1重量%以下である水素化ニトリルゴム(n3)のラテックスを得た。

【0134】

また、実施例1の層状無機充填剤水性分散液の調製において、遠心分離を行う時間を10分間から20分間に変更した以外は、実施例1と同様にして、層状無機充填剤水性分散液の分級を行い、層状無機充填剤の水性分散液(b3)を得た。

【0135】

そして、ニトリルゴム(n1)のラテックスに代えてニトリルゴム(n3)のラテックスを用い、水性分散液(b2)に代えて水性分散液(b3)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0136】

[実施例4]

耐圧反応容器に、水120部、ラウリル硫酸ナトリウム0.8部及び過硫酸カリウム0.06部を仕込んで、減圧脱気を2回くり返した後、塩化ビニルを100部仕込み、攪拌しつつ加温して47にて乳化重合を行った。重合転化率が90%に達した後、室温に冷却して未反応单量体を除去した。得られたポリ塩化ビニル樹脂ラテックスの濃度は41重量%であった。ポリ塩化ビニル樹脂の遠心沈降濁度法による平均粒径は0.3μmであり、JIS K6721によって測定した平均重合度は1300、ガラス転移温度は80であった。

【0137】

10

また、実施例1の層状無機充填剤水性分散液の調製において、遠心分離を行う時間を10分間から3時間に変更した以外は、実施例1と同様にして層状無機充填剤水性分散液の分級を行い、層状無機充填剤の水性分散液(b4)を得た。

【0138】

層状無機充填剤の水性分散液(b2)に代えて層状無機充填剤の水性分散液(b4)を用い、ニトリルゴム(n1)のラテックスの固体分(ニトリルゴム量)70部に対して層状無機充填剤20部及び可塑剤10部を使用し、可塑剤の水性エマルションとともに上記ポリ塩化ビニル樹脂ラテックス(ニトリルゴム量70部に対してポリ塩化ビニル樹脂30部)を加えて混合・分散した以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0139】

[実施例5]

反応器に、イオン交換水150部、オクチル硫酸ナトリウム2部、過硫酸アンモニウム(重合開始剤)0.3部、メタクリル酸メチル80部、アクリロニトリル20部及びt-ドデシルメルカプタン(分子量調整剤)0.05部を入れ、攪拌しながら温度80にて乳化重合を開始し、5時間後に反応を停止してラテックスを得た。得られたアクリル樹脂ラテックスの濃度は39重量%で重合転化率は98重量%であった。アクリル樹脂の平均粒径は0.2μmであり、数平均分子量は600,000、ガラス転移温度は103であった。

【0140】

30

また、実施例4と同様にして調製した層状無機充填剤の水性分散液(b4)を冷凍粉碎機(Reutsch社製)を用いて、凍結・粉碎を行った。すなわち、層状無機充填剤の水性分散液(b4)を冷却して凍結して凍結物を得、タンゲステンカーバイド製の鋼球と上記凍結物の入った試料容器を粉碎ロッドに装着した後、該粉碎ロッドを本体に装着して試料容器全体を液体窒素中に浸し、凍結物及び鋼球を十分に冷却した後、粉碎ロッドを上下往復運動させることによって、試料容器内部の鋼球を運動させて10分間凍結粉碎し、次に粉碎後の凍結物を加熱融解させ、層状無機充填剤の水性分散液(b5)を得た。

【0141】

層状無機充填剤の水性分散液(b2)に代えて、層状無機充填剤の水性分散液(b5)を用い、ニトリルゴム(n1)のラテックスの固体分(ニトリルゴム量)70部に対して層状無機充填剤20部及び可塑剤10部を使用し、可塑剤の水性エマルションとともに上記アクリル樹脂ラテックス(ニトリルゴム量70部に対してアクリル樹脂30部)を加えて混合・分散した以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0142】

[実施例6]

反応容器に、水240部、スチレン24部、アクリロニトリル45部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(乳化剤)2.5部を仕込み、温度を20に調整した。次いで、気相を減圧して十分に脱気してから、1,3-ブタジエン31部、重合開始剤であるパラメンタンヒドロペルオキシド0.06部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.0

50

2部、硫酸第一鉄(7水塩)0.006部及びホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.06部、ならびに連鎖移動剤のt-ドデシルメルカプタン0.05部を添加して乳化重合の1段目の反応を開始した。反応開始後、仕込み单量体に対する重合転化率が、75重量%に達した時点で、ヒドロキシルアミン硫酸塩0.3部及び水酸化カリウム0.2部を添加して重合反応を停止させた。反応停止後、反応容器の内容物を70に加温し、減圧下に水蒸気蒸留により未反応の单量体を回収してニトリルゴム(n4)のラテックス(固体分20重量%)を得た。

【0143】

上記ラテックスの一部をサンプリングし、多量のメタノールで凝固後、ろ過、乾燥してニトリルゴム(n4)を得た。得られたニトリルゴム(n4)を構成する各单量体単位の含有割合を、NMR装置(商品名:ADVANCE II 400、ブルカー・バイオスピン株式会社製)を用いて測定したところ、アクリロニトリル単位40重量%、1,3-ブタジエン単位40重量%、スチレン単位20重量%であった。また、ニトリルゴム(n4)のメチルエチルケトン不溶解分は60重量%であった。

【0144】

次に、実施例2と同様にしてニトリルゴム(n2)のラテックスを製造し、ニトリルゴム(n2)のラテックスと、ニトリルゴム(n4)のラテックスを、ニトリルゴム(n2)の重量:ニトリルゴム(n4)の重量=60:40になるように混合し、ニトリルゴム(n5)のラテックスを得た。

【0145】

ニトリルゴム(n5)ラテックスの一部をサンプリングし、多量のメタノールで凝固後、ろ過、乾燥してニトリルゴム(n5)を得た。得られたニトリルゴム(n5)を構成する各单量体単位の含有割合を、NMR装置(商品名:ADVANCE II 400、ブルカー・バイオスピン株式会社製)を用いて¹H-NMRにより測定したところ、アクリロニトリル単位40重量%、1,3-ブタジエン単位52重量%、スチレン単位8重量%であった。また、ニトリルゴム(n5)のメチルエチルケトン不溶解分は24重量%であった。

【0146】

そして、ニトリルゴム(n1)のラテックスに代えて、ニトリルゴム(n5)のラテックスを用いた以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0147】

[比較例1]

層状無機充填剤の水性分散液(b2)に代えて、層状無機充填剤の水性分散液(b1)を使用した以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0148】

[比較例2]

層状無機充填剤の水性分散液(b1)の分級において、遠心分離機の処理条件を1000rpmで10分間から、1000rpmで1分間に変更して層状無機充填剤の水性分散液(b6)を得た。層状無機充填剤の水性分散液(b2)に代えて、水性分散液(b6)を用いる以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0149】

[比較例3]

実施例5と同様にして調製した層状無機充填剤の水性分散液(b5)を冷凍粉碎機(日本分析工業株式会社製)を用いて、再び凍結・粉碎を行った。すなわち、層状無機充填剤の水性分散液(b5)を冷却して凍結し凍結物を得、タンゲステンカーバイド製の鋼球と上記凍結物の入った試料容器を粉碎ロッドに装着した後、該粉碎ロッドを本体に装着して試料容器全体を液体窒素中に浸し、凍結物及び鋼球を十分に冷却した後、粉碎ロッドを上

10

20

30

40

50

下往復運動させることによって、試料容器内部の鋼球を運動させて1時間凍結粉碎し、次に粉碎後の凍結物を加熱融解させ、層状無機充填剤の水性分散液（b7）を得た。

【0150】

層状無機充填剤の水性分散液（b2）に代えて、水性分散液（b7）を用いる以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0151】

[比較例4]

層状無機充填剤の代わりに、未処理の炭酸カルシウム（製品名「シルバーW」、白石工業社製、アスペクト比3.5、平均粒径3μm、比表面積5.5m²/g）を用いた以外は、実施例1と同様にして、各組成物を調製し、同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0152】

【表1】

層状無機充填剤の水性分散液		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
b2	b2	b3	b4	b5	b2	b1	b6	b7	b7	b7	-
1.0 μm 以上の粒度分布面積比率 (%)	26.1	26.1	20.1	1.5	2.6	26.1	71.1	32.3	24.1	86.5	
最大ピーク粒子径 (μm)	0.26	0.26	0.26	0.24	0.12	0.26	1.83	0.31	0.08	2.75	
最大ピーク粒子径における頻度体積 (%)	5.0	5.0	5.4	5.9	6.4	5.0	8.0	2.9	7.7	9.6	
分級方法	遠心分離 10分間	遠心分離 10分間	遠心分離 20分間	遠心分離 3時間	b4を凍結粉碎・ 再融解	遠心分離 10分間	遠心分離 10分間	遠心分離 1分間	b5を凍結粉碎・ 再融解	遠心分離 1分間	遠心分離 1分間
ニトリルゴム	n1	n2	n3	n1	n1	n5	n1	n1	n1	n1	n1
アクリロニトリル単位 (重量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
1,3-ブタジエン単位 (水素化された部分を含む) (重量%)	58	60	60	58	58	52	58	58	58	58	58
2-ビニルビリジン単位 (重量%)	2	0	0	2	2	0	2	2	2	2	2
スチレン単位 (重量%)	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0
メチルエチルケトン不溶解分 (重量%)	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	24%	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下
ヨウ素価	測定せず	測定せず	15	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず
ニトリルゴム組成物											
ニトリルゴム (部)	100	100	100	70	70	100	100	100	100	100	100
モンモリロナイト (部)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-
炭酸カルシウム (未処理) (部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
ポリ塩化ビニル樹脂 (部)	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
アクリル樹脂 (部)	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
可塑剤 (部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
引張強さ (MPa)	16.4	16.8	16.2	16.8	17.0	21.5	16.8	16.2	17.2	7.9	
伸び (%)	490	470	440	470	490	330	470	500	430	550	
硬さ (Duro-A)	79	78	82	81	80	92	74	78	83	55	
ガソリン透過係数 (Fuel CE20) (g · mm/m ² · day)	321	421	359	312	348	312	555	518	528	1498	

【0153】

表1から、本願で規定する要件を全て満たす場合には、常態物性が良好であるとともに、優れた耐ガソリン透過性を有する結果となつたことが分かる（実施例1～6）。

【0154】

一方、層状無機充填剤の分級を行わなかったために、「全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0 μm以上の粒度分布面積比率」及び「最大ピーク粒子径」が大き過ぎて本発明の要件を満たさない比較例1においては、得られたゴム架橋物の耐ガソリン透過性が劣る結果となった。

【0155】

また、層状無機充填剤の分級は行ったものの遠心分離を行う時間が短く、得られた層状無機充填剤の「全粒度分布面積に対する体積粒子径1.0 μm以上の粒度分布面積比率」が大き過ぎ、かつ、「最大ピーク粒子径における頻度体積」が小さ過ぎて本発明の要件を満たさない比較例2においても、得られたゴム架橋物の耐ガソリン透過性が劣る結果となつた。

10

【0156】

さらに、本発明で規定する体積粒度分布を満たす層状無機充填剤の水性分散液(b5)に、再び凍結粉碎・加熱融解処理を行ったために、「最大ピーク粒子径」が小さ過ぎて本発明の要件を満たさない比較例3においても、得られたゴム架橋物の耐ガソリン透過性が劣る結果となつた。

【0157】

そして、アスペクト比が3.5であって、層状無機充填剤には属しない炭酸カルシウムを用いた場合には、得られたゴム架橋物の耐ガソリン透過性が劣るのみならず、常態物性における引張強さと硬さにおいても劣る結果となつた(比較例4)。

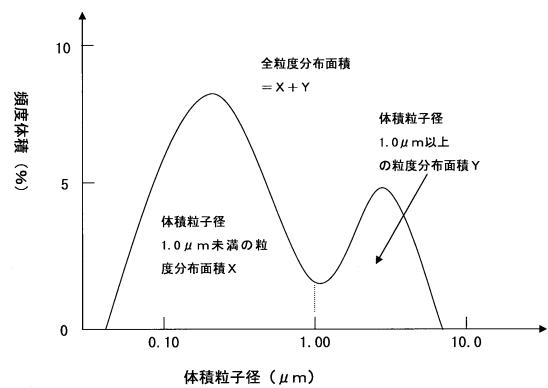
【産業上の利用可能性】

20

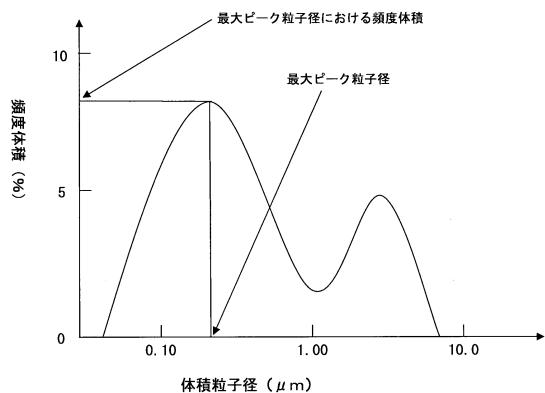
【0158】

本発明によれば、耐ガソリン透過性に優れたニトリルゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物及び架橋性ニトリルゴム組成物、並びに、そのゴム架橋物を提供することができる。その結果、本発明のニトリルゴム組成物から得られるゴム架橋物は、耐油性が良好なニトリルゴム本来の特性に加え、耐ガソリン透過性にも優れ、燃料ホース、燃料シールなど多くの分野への使用に適したものであり、また、ガソリンなど燃料の大気中への蒸散量を低減することにより環境への負荷を低減することができる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 匠
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2002-293984 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L	9 / 02
C 08 J	3 / 215
C 08 K	3 / 00
C 08 L	27 / 06
C 08 L	33 / 00