

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/190214 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 236/04 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08F 220/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064876
- (22) 国際出願日: 2016年5月19日(19.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-106186 2015年5月26日(26.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 塩野 敦弘(SHIONO, Atsuhiko); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目2番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/190214 A1

(54) Title: NITRILE GROUP-CONTAINING, HIGHLY SATURATED COPOLYMER RUBBER

(54) 発明の名称: ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム

(57) Abstract: Provided is a nitrile group-containing, highly saturated copolymer rubber which includes at least 28 weight% of an α,β -ethylenically unsaturated nitrile monomer unit (a) and 20-72 weight% of a conjugated diene monomer unit (b), with the iodine value of the rubber being no higher than 120. At least a portion of the conjugated diene monomer unit (b) is hydrogenated, and the proportion of an isoprene unit in the conjugated diene monomer unit (b) is at least 33 weight%.

(57) 要約: α, β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a) 28重量%以上、および共役ジエン単量体単位 (b) 20~72重量%を含有し、ヨウ素価が120以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、前記共役ジエン単量体単位 (b) は、少なくとも一部は水素化されており、前記共役ジエン単量体単位 (b) 中における、イソプレン単位の割合が、33重量%以上であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを提供する。

明 細 書

発明の名称：ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム

技術分野

[0001] 本発明は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに係り、さらに詳しくは、耐油中膨潤性、および耐油中硬化性に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに関する。

背景技術

[0002] 水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムに代表されるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムなどの、主鎖構造に炭素-炭素間不飽和結合の多い、一般的なニトリル基含有共重合体ゴムに比べて、耐熱性、耐油性、耐オゾン性などに優れている。

[0003] このようなニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとして、特許文献1には、不飽和ニトリル単量体単位、ブタジエン単量体単位、およびイソプレン単量体単位を含み、ブタジエン単量体単位とイソプレン単量体単位とのモル比が3：1またはそれ未満である、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが提案されている。この特許文献1に記載された技術では、上述したニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの有する特性に加えて、低温下における、耐圧縮永久歪み性の向上や、柔軟性の向上を図っている。また、耐油中硬化性にも適している。しかしながら、この特許文献1に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを用いて得られるゴム架橋物は、根本的に耐油中膨潤性が低く、実用十分なものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2004-506087号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、耐油中膨潤性（

油中における体積変化が小さいこと)、および耐油中硬化性(縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化が小さいこと)に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに関する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 28 重量%以上、および共役ジエン単量体単位 20~72 重量%を含有し、ヨウ素価が 120 以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにおいて、共役ジエン単量体単位中における、イソプレン単位の割合を 33 重量%以上とすることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a) 28 重量%以上、および共役ジエン単量体単位 (b) 20~72 重量%を含有し、ヨウ素価が 120 以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、前記共役ジエン単量体単位 (b) は、少なくとも一部は水素化されており、前記共役ジエン単量体単位 (b) 中における、イソプレン単位の割合が、33 重量%以上であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが提供される。

[0008] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、前記共役ジエン単量体単位 (b) として、イソプレン単位と、1,3-ブタジエン単位とを含有することが好ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c) をさらに含有することが好ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにおいて、前記 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c) が、炭素数 1~18 のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにおいて、前記 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c) が、炭素数 2~18

のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、カルボキシル基含有単量体単位（d）をさらに含有することが好ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムにおいて、前記カルボキシル基含有単量体単位（d）が、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体単位であることが好ましい。

[0009] また、本発明によれば、上記のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、架橋剤とを含有してなる架橋性ゴム組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の架橋性ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐油中膨潤性（油中における体積変化が小さいこと）、および耐油中硬化性（縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化が小さいこと）に優れたゴム架橋物を与えることのできるニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、ならびに、このようなニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを用いて得られ、耐油中膨潤性、および耐油中硬化性に優れたゴム架橋物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム

α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位（a）28重量%以上、および共役ジエン単量体単位（b）20～72重量%を含有し、ヨウ素価が120以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、前記共役ジエン単量体単位（b）は、少なくとも一部は水素化されており、前記共役ジエン単量体単位（b）中における、イソプレン単位の割合が、33重量%以上のものである。

[0012] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位（a）を形成する α 、 β -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 α 、 β -エ

チレン性不飽和化合物であれば限定されず、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどの α -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、アクリロニトリルおよ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。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0013] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中における、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位（a）の含有割合は、全単量体単位中、28重量%以上であり、好ましくは28～50重量%、より好ましくは28～45重量%であり、さらに好ましくは28～35重量%、特に好ましくは28～33重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位（a）の含有割合が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油中膨潤性が低下してしまう。一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の耐寒性が低下してしまう。

[0014] 共役ジエン単量体単位（b）を形成する共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。

[0015] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中における、共役ジエン単量体単位（b）の含有割合は、全単量体単位中、20～72重量%であり、好ましくは25～72重量%、より好ましくは30～72重量%である。共役ジエン単量体単位（b）の含有割合が少なすぎると、得られるゴム架橋物がゴム弾性に劣るものとなってしまう、一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の耐熱性や耐化学的安定性が損なわれてしまう。なお、共役ジエン単量体単位（b）は、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中において、少なくとも一部は、水素化された状態で含有され、上記含有割合は、水素化された状態で含有される共役ジエン単量体単位（b）をも含む割合である。

[0016] また、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、共役ジエン単量体

単位（b）として、少なくともイソプレン単位を含むものであり、しかも、共役ジエン単量体単位（b）中における、イソプレン単位の含有割合が33重量%以上、好ましくは33重量%以上で75重量%以下、より好ましくは33重量%以上で50重量%以下の範囲である。なお、イソプレン単位も、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中において、少なくとも一部は、水素化された状態で含有されるため、上記含有割合は、水素化された状態で含有されるイソプレン単位をも含む割合である。本発明によれば、共役ジエン単量体単位（b）中における、イソプレン単位の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物を、耐油中膨潤性を良好なものとしながら、縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化が小さいもの、すなわち、耐油中硬化性に優れたものとすることができるものである。一方、イソプレン単位の含有割合が少なすぎると、得られるゴム架橋物は、耐油中硬化性に劣るものとなり、縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化が大きいものになってしまう。

[0017] なお、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、共役ジエン単量体単位（b）として、イソプレン単位を上記範囲で含有するものであればよく、共役ジエン単量体単位（b）として、イソプレン単位のみを含有するものであってもよいし、イソプレン単位と、イソプレン単位以外の1種または2種以上の共役ジエン単量体からなる単位とを含有するものであってもよい。特に、得られるゴム架橋物を耐油中硬化性と耐寒性のバランスに優れたものとすることができるという点より、共役ジエン単量体単位（b）として、イソプレン単位と、イソプレン単位以外の1種または2種以上の共役ジエン単量体からなる単位とを含有するものであることが好ましく、イソプレン単位と、1,3-ブタジエン単位とを含有するものであることがより好ましい。

[0018] 共役ジエン単量体単位（b）として、イソプレン単位以外の共役ジエン単量体からなる単位を含有する場合における、共役ジエン単量体単位（b）中における、イソプレン単位以外の共役ジエン単量体からなる単位の含有割合は、好ましくは0重量%以上であり、より好ましくは25重量%以上、さら

に好ましくは50重量%以上である。すなわち、共役ジエン単量体単位（b）中における、イソプレン単位の含有割合の上限は、好ましくは100重量%以下、より好ましくは75重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。

[0019] また、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位（a）、および共役ジエン単量体単位（b）に加えて、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）を含有するものであってもよい。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）を含有することにより、得られるゴム架橋物の耐油中膨潤性、耐寒性をより高めることができる。

[0020] α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）を形成する α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの炭素数1~18のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（「メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル」の略記。以下同様。）；アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸エトキシドデシル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸エトキシペンチルなどの炭素数2~18のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；アクリル酸 α -シアノエチル、メタクリル酸 α -シアノエチル、メタクリル酸シアノブチルなどの炭素数2~12のシアノアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの炭素数1~12のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；アクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸テトラフルオロプロピルなどの炭素数1~12のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；などが挙げられる。

[0021] これらのなかでも、得られるゴム架橋物の耐油中膨潤性をより高めることに加えて、ゴム架橋物の耐寒性を改善できるという点より、炭素数1～18のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル、および炭素数2～18のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸n-ブチル、およびアクリル酸メトキシエチルが特に好ましい。耐寒性を特に高めることができるという観点からは、炭素数1～18のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、耐油中膨潤性の改善を図るという観点からは、炭素数2～18のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0022] α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）を含有させる場合における、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）の含有割合は、全単量体単位中、好ましくは10～52重量%、より好ましくは15～45重量%、さらに好ましくは20～40重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）を上記範囲で含有することにより、得られるゴム架橋物の耐油中膨潤性をより高めることができる。

[0023] さらに、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位（a）、共役ジエン単量体単位（b）、および必要に応じて用いられる α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位（c）に加えて、カルボキシル基含有単量体単位（d）を含有するものであってもよい。カルボキシル基含有単量体単位（d）を含有することにより、得られるゴム架橋物の耐圧縮永久歪み性を高めることができる。

[0024] カルボキシル基含有単量体単位（d）を形成するカルボキシル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能であり、かつ、エステル化等されていない無置換の（フリーの）カルボキシル基を

1個以上有する単量体であれば特に限定されない。カルボキシル基含有単量体を用いることにより、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムに、カルボキシル基を導入することができる。

[0025] 本発明で用いるカルボキシル基含有単量体としては、たとえば、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体、および α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体などが挙げられる。また、カルボキシル基含有単量体には、これらの単量体のカルボキシル基がカルボン酸塩を形成している単量体も含まれる。さらに、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸の無水物も、共重合後に酸無水物基を開裂させてカルボキシル基を形成するので、カルボキシル基含有単量体として用いることができる。

[0026] α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

[0027] α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸単量体としては、フマル酸やマレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アリルマロン酸、テラコン酸などが挙げられる。また、 α 、 β -不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

[0028] α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体としては、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノn-ブチルなどのマレイン酸モノアルキルエステル；マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘプチルなどのマレイン酸モノシクロアルキルエステル；マレイン酸モノメチルシクロペンチル、マレイン酸モノエチルシクロヘキシルなどのマレイン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノn-ブチルなどのフマル酸モノアルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシ

クロヘキシル、フマル酸モノシクロヘプチルなどのフマル酸モノシクロアルキルエステル；フマル酸モノメチルシクロペンチル、フマル酸モノエチルシクロヘキシルなどのフマル酸モノアルキルシクロアルキルエステル；シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸モノエチル、シトラコン酸モノプロピル、シトラコン酸モノn-ブチルなどのシトラコン酸モノアルキルエステル；シトラコン酸モノシクロペンチル、シトラコン酸モノシクロヘキシル、シトラコン酸モノシクロヘプチルなどのシトラコン酸モノシクロアルキルエステル；シトラコン酸モノメチルシクロペンチル、シトラコン酸モノエチルシクロヘキシルなどのシトラコン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノn-ブチルなどのイタコン酸モノアルキルエステル；イタコン酸モノシクロペンチル、イタコン酸モノシクロヘキシル、イタコン酸モノシクロヘプチルなどのイタコン酸モノシクロアルキルエステル；イタコン酸モノメチルシクロペンチル、イタコン酸モノエチルシクロヘキシルなどのイタコン酸モノアルキルシクロアルキルエステル；などが挙げられる。

[0029] カルボキシル基含有単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。カルボキシル基含有単量体の中でも、耐圧縮永久歪み性の向上効果がより顕著になるという点より、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体が好ましく、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル単量体がより好ましく、マレイン酸モノアルキルエステルがさらに好ましく、マレイン酸モノn-ブチルが特に好ましい。

[0030] カルボキシル基含有単量体単位（d）を含有させる場合における、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中における、カルボキシル基含有単量体単位（d）の含有割合は、全単量体単位中、好ましくは0～10重量%であり、より好ましくは2～9重量%、さらに好ましくは3～8重量%である。カルボキシル基含有単量体単位（d）の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の耐圧縮永久歪み性をより適切に高めることができる。

[0031] また、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a)、および共役ジエン単量体単位 (b)、ならびに、必要に応じて用いられる α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c)、およびカルボキシル基含有単量体単位 (d)に加えて、これらを形成する単量体と共重合可能なその他の単量体の単位を含有するものであってもよい。このようなその他の単量体としては、エチレン、 α -オレフィン単量体、芳香族ビニル単量体、フッ素含有ビニル単量体、共重合性老化防止剤などが例示される。

[0032] α -オレフィン単量体としては、炭素数が3~12のものが好ましく、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

[0033] 芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。

[0034] フッ素含有ビニル単量体としては、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、 α -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が挙げられる。

[0035] 共重合性老化防止剤としては、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)アニリンなどが挙げられる。

[0036] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中における、共重合可能なその他の単量体の単位の含有割合は、全単量体単位中、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

[0037] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中のヨウ素価は、120以下であり、好ましくは80以下、より好ましくは60以下、特に好ましくは5

0以下である。ヨウ素価が高すぎると、得られるゴム架橋物の耐熱性および耐オゾン性が低下するおそれがある。

[0038] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのポリマームーニー粘度 ($M_{L_{1+4}}$, 100°C) は、好ましくは10~200、より好ましくは15~150、さらに好ましくは15~100、特に好ましくは30~90である。ポリマームーニー粘度が10以上であることにより、得られるゴム架橋物の機械的特性が良好になる。また、ポリマームーニー粘度が200以下であることにより、架橋剤を添加し、架橋性ゴム組成物とした場合における加工性が良好になる。

[0039] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法は、特に限定されないが、上述した単量体を共重合し、得られる共重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化することによって製造することができる。重合方法は、特に限定されず公知の乳化重合法や溶液重合法によればよいが、工業的生産性の観点から乳化重合法が好ましい。乳化重合に際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤に加えて、通常用いられる重合副資材を使用することができる。

[0040] 乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、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等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸およびリノレン酸等の脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性乳化剤； α , β -不飽和カルボン酸のシルホエステル、 α , β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、シルホアルキルアリールエーテル等の共重合性乳化剤；などが挙げられる。乳化剤の添加量は、重合に用いる単量体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0.5~5重量部である。

[0041] 重合開始剤としては、ラジカル開始剤であれば特に限定されないが、過硫

酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤としては、無機または有機の過酸化物が好ましい。重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄等の還元剤と組み合わせ、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。重合開始剤の添加量は、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~2重量部である。

分子量調整剤としては、特に限定されないが、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素； α -メチルスチレンダイマー；テトラエチルチウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物等が挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、メルカプタン類が好ましく、*t*-ドデシルメルカプタンがより好ましい。分子量調整剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1~0.8重量部である。

[0042] 乳化重合の媒体には、通常、水が使用される。水の量は、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは80~500重量部、より好ましくは80~300重量部である。

- [0043] 乳化重合に際しては、さらに、必要に応じて安定剤、分散剤、pH調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等の重合副資材を用いることができる。これらを用いる場合においては、その種類、使用量とも特に限定されない。
- [0044] また、本発明においては、得られた共重合体について、必要に応じて、共重合体の水素化（水素添加反応）を行ってもよい。水素添加は公知の方法によればよく、乳化重合で得られた共重合体のラテックスを凝固した後、油層で水素添加する油層水素添加法や、得られた共重合体のラテックスをそのまま水素添加する水層水素添加法などが挙げられる。
- [0045] 水素添加を油層水素添加法で行う場合、好適には上記乳化重合により調製した共重合体のラテックスを塩析やアルコールによる凝固、濾別および乾燥を経て、有機溶媒に溶解する。次いで水素添加反応（油層水素添加法）を行い、得られた水素化物を大量の水中に注いで凝固、濾別および乾燥を行うことにより本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得ることができる。
- [0046] ラテックスの塩析による凝固には、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムなど公知の凝固剤を使用することができる。また、塩析による凝固に代えて、メタノールなどのアルコールを用いて凝固を行ってもよい。油層水素添加法の溶媒としては、乳化重合により得られた共重合体を溶解する液状有機化合物であれば特に限定されないが、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサノンおよびアセトンなどが好ましく使用される。
- [0047] 油層水素添加法の触媒としては、公知の選択的水素化触媒であれば限定なく使用でき、パラジウム系触媒およびロジウム系触媒が好ましく、パラジウム系触媒（酢酸パラジウム、塩化パラジウムおよび水酸化パラジウムなど）がより好ましい。これらは2種以上併用してもよいが、その場合はパラジウム系触媒を主たる活性成分とすることが好ましい。これらの触媒は、通常、担体に担持させて使用される。担体としては、シリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、珪藻土、活性炭などが例示される。触媒使用量は、共重合体に対

して好ましくは10～20000重量ppm、より好ましくは100～15000重量ppmである。

[0048] あるいは、水素添加を水層水素添加法で行う場合、好適には上記乳化重合により調製した共重合体のラテックスに、必要に応じて水を加えて希釈し、水素添加反応を行う。水層水素添加法は、水素化触媒存在下の反応系に水素を供給して水素化する水層直接水素添加法と、酸化剤、還元剤および活性剤の存在下で還元して水素化する水層間接水素添加法とが挙げられるが、これらの中でも、水層直接水素添加法が好ましい。

[0049] 水層直接水素添加法において、水層における共重合体の濃度（ラテックス状態での濃度）は、凝集を防止するため40重量%以下であることが好ましい。水素化触媒は、水で分解しにくい化合物であれば特に限定されない。その具体例として、パラジウム触媒では、ギ酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、オレイン酸、フタル酸などのカルボン酸のパラジウム塩；塩化パラジウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムなどのパラジウム塩素化物；ヨウ化パラジウムなどのヨウ素化物；硫酸パラジウム・二水和物などが挙げられる。これらの中でもカルボン酸のパラジウム塩、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウムおよびヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムが特に好ましい。水素化触媒の使用量は、適宜定めればよいが、重合により得られた共重合体に対し、好ましくは5～20000重量ppm、より好ましくは10～15000重量ppmである。

[0050] 水層直接水素添加法においては、水素添加反応終了後、ラテックス中の水素化触媒を除去する。その方法として、たとえば、活性炭、イオン交換樹脂などの吸着剤を添加して攪拌下で水素化触媒を吸着させ、次いでラテックスを濾過または遠心分離する方法を採ることができる。水素化触媒を除去せずにラテックス中に残存させることも可能である。

[0051] そして、水層直接水素添加法においては、このようにして得られた水素添加反応後のラテックスについて、塩析による凝固、濾別および乾燥などを行

なうことにより、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得ることができる。この場合における、凝固に続く濾別および乾燥の工程はそれぞれ公知の方法によって行なうことができる。

[0052] 架橋性ゴム組成物

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、架橋剤と、を含有してなるものである。なお、本発明の架橋性ゴム組成物は、上記本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとして、2種以上のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを含有していてもよく、たとえば、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを構成する単量体単位の種類や含有割合の異なるものを適宜、組み合わせて用いることができる。一例を挙げると、耐寒性と、耐油中膨潤性とを高度にバランスさせるという観点より、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位(c)として、炭素数1~18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含有するものと、炭素数2~18のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを含有するものとを組み合わせて用いることができる。

[0053] 架橋剤としては、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを架橋できるものであればよく、特に限定されず、硫黄架橋剤、有機過酸化物架橋剤またはポリアミン系架橋剤などが挙げられる。

[0054] 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、ジベンゾチアジルスルフィド、N, N'-ジチオービス(ヘキサヒドロ-2H-アゼピン-2-オン)、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。

[0055] 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*-ブチルペルオキシイ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。

[0056] ポリアミン系架橋剤としては、2つ以上のアミノ基を有する化合物、または、架橋時に2つ以上のアミノ基を有する化合物の形態になるもの、であれば特に限定されないが、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素の複数の水素原子が、アミノ基またはヒドラジド構造($-\text{CONHNH}_2$ で表される構造、COはカルボニル基を表す。)で置換された化合物および架橋時にその化合物の形態になるものが好ましい。

[0057] ポリアミン系架橋剤の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N-ジシナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミンシナムアルデヒド付加物などの脂肪族多価アミン類；4, 4-メチレンジアニン、*m*-フェレンジアミン、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4-(*m*-フェレンジイソプロピリデン)ジアニン、4, 4-(*p*-フェレンジイソプロピリデン)ジアニン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4-ジアミノベンズアニリド、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどの芳香族多価アミン類；イソフタル酸ジヒド

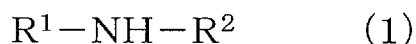
ラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタレン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタミン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ブラッシル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジドなどの多価ヒドラジド類；が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果をより一層顕著なものとすることができるという点より、脂肪族多価アミン類および芳香族多価アミン類が好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートおよび2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンがより好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートが特に好ましい。

[0058] 本発明の架橋性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基含有高飽和共重合体ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは1~15重量部である。

[0059] また、架橋剤として、ポリアミン系架橋剤を用いる場合には、塩基性架橋促進剤をさらに含有させることが好ましい。

[0060] 塩基性架橋促進剤の具体例としては、下記一般式(1)で表される化合物や、環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤、グアニジン系塩基性架橋促進剤、アルデヒドアミン系塩基性架橋促進剤などが挙げられる。

[化1]



(上記一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、または、置換基を有していて

もよい炭素数5～12のシクロアルキル基である。)

[0061] R¹およびR²は、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、または、置換基を有していてもよい炭素数5～12のシクロアルキル基であるが、置換基を有していてもよい炭素数5～12のシクロアルキル基であることが好ましく、置換基を有していてもよい炭素数5～8のシクロアルキル基であることが特に好ましい。

また、R¹およびR²は、置換基を有していないことが好ましい。

[0062] なお、R¹およびR²が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0063] また、上記一般式(1)で表される化合物のなかでも、加工性およびスコーチ安定性をより高めることができるという点より、下記一般式(2)で表される化合物がより好ましい。

[化2]



(上記一般式(2)中、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数5～8のシクロアルキル基である。)

[0064] R³およびR⁴は、置換基を有していてもよい炭素数5～8のシクロアルキル基であるが、炭素数5または6の置換基を有していてもよいシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数6の置換基を有していてもよいシクロアルキル基であることがより好ましい。

また、R³およびR⁴は、置換基を有していないことが好ましい。

[0065] なお、R³およびR⁴が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ヒドキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0066] 上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘプチルアミンなどのジシクロ

アルキルアミン；N-メチルシクロペンチルアミン、N-ブチルシクロペンチルアミン、N-ヘプチルシクロペンチルアミン、N-オクチルシクロペンチルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-ブチルシクロヘキシルアミン、N-ヘプチルシクロヘキシルアミン、N-オクチルシクロオクチルアミンなどのアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-ヒドロキシメチルシクロペンチルアミン、N-ヒドロキシブチルシクロヘキシルアミンなどのヒドロキシ基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-メトキシエチルシクロペンチルアミン、N-エトキシブチルシクロヘキシルアミンなどのアルコキシ基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-メトキシカルボニルブチルシクロペンチルアミン、N-メトキシカルボニルヘプチルシクロヘキシルアミンなどのアルコキシカルボニル基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；N-アミノプロピルシクロペンチルアミン、N-アミノヘプチルシクロヘキシルアミンなどのアミノ基を有するアルキル基とシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；ジ（2-クロロシクロペンチル）アミン、ジ（3-クロロシクロペンチル）アミンなどのハロゲン原子を有するシクロアルキル基が窒素原子に結合した二級アミン；などが挙げられるが、加工性およびスコーチ安定性をより高めることができるという点より、ジシクロアルキルアミンが好ましく、ジシクロペンチルアミンおよびジシクロヘキシルアミンがより好ましく、ジシクロヘキシルアミンが特に好ましい。

[0067] また、環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤としては、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7（以下「DBU」と略す場合がある）および1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン-5（以下「DBN」と略す場合がある）、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-メトキシエチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジ

ル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルイミダゾール、1,4-ジメチルイミダゾール、1,5-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾール、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-メチル-2-メトキシイミダゾール、1-メチル-2-エトキシイミダゾール、1-メチル-4-メトキシイミダゾール、1-メチル-2-メトキシイミダゾール、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-4-ニトロイミダゾール、1,2-ジメチル-5-ニトロイミダゾール、1,2-ジメチル-5-アミノイミダゾール、1-メチル-4-(2-アミノエチル)イミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5-ニトロベンゾイミダゾール、1-メチルイミダゾリン、1,2-ジメチルイミダゾリン、1,2,4-トリメチルイミダゾリン、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-フェニルイミダゾリン、1-メチル-2-ベンジルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン、1-メチル-2-ウンデシルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプタデシルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾリンなどが挙げられる。これら環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤のなかでも、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7および1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5が好ましく、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7がより好ましい。

グアニジン系塩基性架橋促進剤としては、テトラメチルグアニジン、テトラエチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-オルト-トリルグアニジン、オルトトリルビグアニドなどが挙げられる。

アルデヒドアミン系塩基性架橋促進剤としては、n-ブチルアルデヒドアニリン、アセトアルデヒドアンモニアなどが挙げられる。

[0068] これら塩基性架橋促進剤のなかでも、上記一般式(1)で表される化合物、グアニジン系塩基性架橋促進剤および環状アミジン構造を有する塩基性架

橋促進剤が好ましく、上記一般式（１）で表される化合物、および環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤がより好ましい。

[0069] なお、上記一般式（１）で表される化合物は、アルキレングリコールや炭素数５～２０のアルキルアルコールなどのアルコール類が混合されたものであってもよく、さらに無機酸および／または有機酸を含んでいてもよい。また、一般式（１）で表される化合物としては、一般式（１）で表される化合物と前記無機酸および／または有機酸とで塩を形成し、さらにアルキレングリコールと複合体を形成していてもよい。また、上記環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤は、有機カルボン酸やアルキルリン酸などと塩を形成していてもよい。

[0070] 塩基性架橋促進剤を配合する場合における、本発明の架橋性ゴム組成物中の配合量は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム１００重量部に対して、好ましくは０．１～２０重量部であり、より好ましくは０．２～１５重量部、さらに好ましくは０．５～１０重量部である。

[0071] また、本発明の架橋性ニトリルゴム組成物には、上記以外に、ゴム分野において通常使用される配合剤、たとえば、カーボンブラックやシリカなどの補強剤、炭酸カルシウム、タルクやクレイなどの充填材、酸化亜鉛や酸化マグネシウムなどの金属酸化物、メタクリル酸亜鉛やアクリル酸亜鉛などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、共架橋剤、架橋助剤、架橋遅延剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、一級アミンなどのスコーチ防止剤、ジエチレングリコールなどの活性剤、カップリング剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、受酸剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤などを配合することができる。これらの配合剤の配合量は、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、配合目的に応じた量を配合することができる。

[0072] カップリング剤としては、たとえば、シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などが挙げられる。

シランカップリング剤としては特に限定されないが、その具体例としては

、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトヘキサメチルジシラザン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピルジスルファンなどの硫黄を含有するシランカップリング剤； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル- β -チリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシ基含有シランカップリング剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロプロピル基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤； p -スチリルトリメトキシシラン等のスチリル基含有シランカップリング剤；3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基含有シランカップリング剤；ジアリルジメチルシラン等のアリル基

含有シランカップリング剤；テトラエトキシシラン等のアルコキシ基含有シランカップリング剤；ジフェニルジメトキシシラン等のフェニル基含有シランカップリング剤；トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフロロ基含有シランカップリング剤；イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のアルキル基含有シランカップリング剤；などが挙げられる。

アルミニウム系カップリング剤としては特に限定されないが、その具体例としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソポロピレートなどが挙げられる。

チタネート系カップリング剤としては特に限定されないが、その具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルーアミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなどが挙げられる。これらのシランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などは1種または複数種併せて用いることができる。

[0073] カーボンブラックとしては、たとえば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、オースチンブラック、グラファイトなどが挙げられる。これらは1種または複数種併せて用いることができる。

[0074] シリカとしては、石英粉末、珪石粉末等の天然シリカ；無水珪酸（シリカゲル、アエロジル等）、含水珪酸等の合成シリカ；等が挙げられ、これらの中でも、合成シリカが好ましい。またこれらシリカはカップリング剤等で表

面処理されたものであってもよい。表面処理に用いるカップリング剤としては、たとえば、上述したものをを用いることができる。

[0075] 共架橋剤としては、特に限定されないが、ラジカル反応性の不飽和基を分子中に複数個有する低分子または高分子の化合物が好ましく、たとえば、ジビニルベンゼンやジビニルナフタレンなどの多官能ビニル化合物；トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレートなどのイソシアヌレート類；トリアリルシアヌレートなどのシアヌレート類；N, N' - m - フェニレンジマレイミドなどのマレイミド類；ジアルシルフタレート、ジアルシルソフタレート、ジアルシルマレエート、ジアルシルフマレート、ジアルシルセバケート、トリアリルホスフェートなどの多価酸のアリルエステル；ジエチレングリコールビスアリルカーボネート；エチレングリコールジアルシルエーテル、トリメチロールプロパンのトリアリルエーテル、ペンタエリトリットの部分的アリルエーテルなどのアリルエーテル類；アリル化ノボラック、アリル化レゾール樹脂等のアリル変性樹脂；トリメチロールプロパントリメタクリレートやトリメチロールプロパントリアクリレートなどの、3～5官能のメタクリレート化合物やアクリレート化合物；などが挙げられる。これらは1種または複数種併せて用いることができる。

[0076] 可塑剤としては、特に限定されないが、トリメリット酸系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、フタル酸系可塑剤、アジピン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、セバシン酸エステル系可塑剤、アルキルスルホン酸エステル化合物類可塑剤、エポキシ化植物油系可塑剤などを用いることができる。具体例としては、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸イソノニルエステル、トリメリット酸混合直鎖アルキルエステル、ジペンタエリスリトールエステル、ピロメリット酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエーテルエステル（分子量300～5000程度）、アジピン酸ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エチル]、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸系のポリエステル（分子量300～5000程度）、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソ

ノニル、フタル酸ジブチル、リン酸トリクレシル、セバシン酸ジブチル、アルキルスルホン酸フェニルエステル、エポキシ化大豆油、ジヘプタノエート、ジ-2-エチルヘキサノエート、ジデカノエートなどが挙げられる。これらは1種または複数種併せて用いることができる。

[0077] さらに、本発明の架橋性ゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、上述した本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム以外のゴムを配合してもよい。

このようなゴムとしては、アクリルゴム、エチレン-アクリル酸共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、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、フッ素ゴム、ウレタンゴム、クロロプレンゴム、シリコーンゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴムなどが挙げられる。

[0078] 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム以外のゴムを配合する場合における、架橋性ゴム組成物中の配合量は、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部に対して、好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。

[0079] また、本発明の架橋性ゴム組成物は、上記各成分を好ましくは非水系で混合することで調製される。本発明の架橋性ゴム組成物を調製する方法に限定はないが、通常、架橋剤および熱に不安定な成分を除いた成分を、バンバリ-ミキサ、インターミキサ、ニーダなどの混合機で一次混練した後、オーブンロールなどに移して架橋剤や熱に不安定な成分を加えて二次混練することにより調製できる。なお、一次混練は、通常、10~200℃、好ましくは30~180℃の温度で、1分間~1時間、好ましくは1分間~30分間行い、二次混練は、通常、10~90℃、好ましくは20~60℃の温度で、1分間~1時間、好ましくは1分間~30分間行う。

[0080] ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の架橋性ゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明の架橋性ゴム組成物を用い、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。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。

[0081] また、架橋物の形状、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。

加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

[0082] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを用いて得られるものであり、耐油中膨潤性（油中における体積変化が小さいこと）、および耐油中硬化性（縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化が小さいこと）に優れたものである。

このため、本発明のゴム架橋物は、このような特性を活かし、Oリング、パッキン、ダイヤフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシール、ウェルヘッドシール、ショックアブソーバシール、空気圧機器用シール、エアコンディショナの冷却装置や空調装置の冷凍機用コンプレッサに使用されるフロン若しくはフルオロ炭化水素または二酸化炭素の密封用シール、精密洗浄の洗浄媒体に使用される超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素の密封用シール、転動装置（転がり軸受、自動車用ハブユニット、自動車用ウォーターポンプ、リニアガイド装置およびボールねじ等）用のシール、バルブおよびバルブシート、BOP（Blow Out Preventer）、プラターなどの各種シール材；インテークマニホールドとシリンダヘッドとの接続部に装着されるインテークマニホールドガスケット、シリンダブロッ

クとシリンダヘッドとの接続部に装着されるシリンダヘッドガスケット、ロッカーカバーとシリンダヘッドとの接続部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダブロックあるいはトランスミッションケースとの接続部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板および負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着される燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケット；印刷用ロール、製鉄用ロール、製紙用ロール、工業用ロール、事務機用ロールなどの各種ロール；平ベルト（フィルムコア平ベルト、コード平ベルト、積層式平ベルト、単体式平ベルト等）、Vベルト（ラップドVベルト、ローエッジVベルト等）、Vリブドベルト（シングルVリブドベルト、ダブルVリブドベルト、ラップドVリブドベルト、背面ゴムVリブドベルト、上コグVリブドベルト等）、CVT用ベルト、タイミングベルト、歯付ベルト、コンベアーベルト、などの各種ベルト；燃料ホース、ターボエアーホース、オイルホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ウォーターホース、バキュームブレーキホース、コントロールホース、エアコンホース、ブレーキホース、パワーステアリングホース、エアーホース、マリンホース、ライザー、フローラインなどの各種ホース；CVJブーツ、プロペラシャフトブーツ、等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツなどの各種ブーツ；クッション材、ダイナミックダンパ、ゴムカップリング、空気バネ、防振材、クラッチフェーシング材などの減衰材ゴム部品；ダストカバー、自動車内装部材、摩擦材、タイヤ、被覆ケーブル、靴底、電磁波シールド、フレキシブルプリント基板用接着剤等の接着剤、燃料電池セパレーターの他、エレクトロニクス分野など幅広い用途に使用することができる。

実施例

[0083] 以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下において、特記しない限り「部」は重量基準である。なお、試験、評価は以下によった。

[0084] カルボキシル基含有量

2 mm角のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム0.2 gに、2-ブタノン100 mLを加えて16時間攪拌した後、エタノール20 mLおよび水10 mLを加え、攪拌しながら水酸化カリウムの0.02 N含水エタノール溶液を用いて、室温でチモールフタレインを指示薬とする滴定により、ゴム100 gに対するカルボキシル基のモル数として求めた（単位は e p h r）。

[0085] ヨウ素価

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価は、J I S K 6 2 3 5 に準じて測定した。

[0086] ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの組成

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを構成する各単量体単位の含有割合は、以下の方法により測定した。

すなわち、マレイン酸モノ n-ブチル単位の含有割合は、上記「カルボキシル基含有量」の測定方法により、水素化後のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100 gに対するカルボキシル基のモル数を求め、求めたモル数をマレイン酸モノ n-ブチル単位の量に換算することにより算出した。

1, 3-ブタジエン単位（水素化された部分も含む）およびイソプレン単位（水素化された部分も含む）の含有割合は、次の方法により測定した。すなわち、まず、水素添加反応前のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価を上記方法で測定することにより、これらの合計含有量を算出し、次いで、¹H-NMR測定を行うことで、これらの重量比率を求めることにより測定した。

アクリロニトリル単位の含有割合は、J I S K 6 3 8 4 に従い、ケルダール法により、水素化後のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム中の窒素含量を測定することにより算出した。

アクリル酸メトキシエチル単位およびアクリル酸 n-ブチル単位の含有割合は、上記各単量体単位の残部として算出した。

[0087] 耐油中膨潤性試験

架橋性ゴム組成物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら170℃で20分間プレス成形してシート状の架橋物を得た。次いで、得られた架橋物をギヤー式オーブンに移して170℃で4時間または150℃で4時間二次架橋することで、シート状のゴム架橋物を作製した。JIS K6258に従い、得られたシート状のゴム架橋物を40℃に調整した試験燃料油（Fuel C：イソオクタン：トルエン=50：50（体積比率）の混合物である。）に、168時間浸漬することにより、耐油中膨潤性試験を行った。

なお、耐油中膨潤性試験においては、燃料油浸漬前後のゴム架橋物の体積を測定し、燃料油浸漬後の体積膨潤度 ΔV （単位：%）を、「 $\Delta V = ([\text{燃料油浸漬後の体積} - \text{燃料油浸漬前の体積}] / \text{燃料油浸漬前の体積}) \times 100$ 」に従って算出し、算出した体積膨潤度 ΔV により評価した。体積膨潤度 ΔV が小さいほど、耐油中膨潤性に優れる。

[0088] 耐油中硬化性試験

上記耐油中膨潤性試験と同様にして、シート状のゴム架橋物を作製した。また、これとは別に、Fuel C（イソオクタン：トルエン=50：50（体積比率）の混合物である。）と、エタノールとの混合液（Fuel C：エタノール=80：20（体積比率））に、フェナントレン10重量%を溶解させることにより、フェナントレン含有試験燃料油を調製した。

そして、上記にて得られたシート状のゴム架橋物について、JIS K6253に従い、国際ゴム硬さ試験機（IRDH法）を用いて、硬さの測定を行った。次いで、上記にて調製したフェナントレン含有試験燃料油に、上記にて得られたシート状のゴム架橋物を、60℃、168時間浸漬させた後、ゴム架橋物をフェナントレン含有試験燃料油から取り出して、120℃で3時間乾燥し、さらに室温条件下で24時間静置した後に、上記同様の条件にて、再度、硬さの測定を行った。そして、「硬さ変化 $\Delta H_s = \text{燃料油浸漬後の硬さ} - \text{燃料油浸漬前の硬さ}$ 」に従って、硬さ変化 ΔH_s を求めた。硬さ変化 ΔH_s の絶対値が小さいほど、試験燃料油に浸漬することによる硬度の上

昇が小さく、耐油中硬化性に優れると判断できる。

[0089] 耐寒性試験（TR試験）

上記耐油中膨潤性試験と同様にして、シート状のゴム架橋物を得て、JIS K6261に従い、TR試験（低温弾性回復試験）によりゴム架橋物の耐寒性を測定した。具体的には、伸長させたゴム架橋物を凍結させ、温度を連続的に上昇させることによって伸長されていたゴム架橋物の回復性を測定し、昇温により試験片の長さが10%収縮（回復）した時の温度TR10を測定した。TR10が低いほど、耐寒性に優れると判断できる。

[0090] 製造例1（ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（n1）の製造）

反応器に、イオン交換水180部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液25部、アクリロニトリル43部、マレイン酸モノn-ブチル4.5部、およびt-ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）0.75部の順に仕込み、内部の気体を窒素で3回置換した後、1,3-ブタジエン34部およびイソプレン18.5部を仕込んだ。そして、反応器を10℃に保ち、クメンハイドロパーオキサイド（重合開始剤）0.1部、還元剤、およびキレート剤適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が80%になった時点で、濃度10重量%のヒドロキノン水溶液（重合停止剤）0.1部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温60℃で残留単量体を除去し、ニトリル基含有共重合体ゴム（X1）のラテックス（固形分濃度25重量%）を得た。

[0091] そして、上記にて得られたニトリルゴム（X1）のラテックスに含有されるゴムの乾燥重量に対するパラジウム含有量が5,000ppmになるように、オートクレーブ中に、ニトリルゴム（X1）のラテックスおよびパラジウム触媒（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、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（n1）のラテックスを得た。

[0092] 得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（n1）のラテックスに2倍

容量のメタノールを加えて凝固した後、60℃で12時間真空乾燥することによりニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n1)を得た。得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n1)は、ヨウ素価が28であった。また、得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n1)は、アクリロニトリル単位44重量%、イソプレン単位(水素化されている部分含む)28重量%、ブタジエン単位(水素化されている部分含む)23重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位5重量%であった。

[0093] 製造例2～26(ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n2)～(n26)の製造)

重合に用いる単量体の種類および配合量を、表1および表2に示すように変更した以外は、製造例1と同様にして、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n2)～(n26)を得た。得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n2)～(n26)のヨウ素価および単量体組成を表1および表2に示す。なお、重合反応の重合転化率および水素添加反応のパラジウム触媒量については、表1および表2に示すようなものに変更した。

また、アクリル酸メトキシエチルまたはアクリル酸n-ブチルを配合する場合における、アクリル酸メトキシエチルまたはアクリル酸n-ブチルの添加タイミングは、アクリロニトリルの添加後に、アクリル酸メトキシエチルまたはアクリル酸n-ブチルと、マレイン酸モノn-ブチルとをこの順に添加する形とした。

[0094] 実施例1

バンバリーミキサを用いて、製造例1で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n1)100部に、FEFカーボン(商品名「シーストSO」、東海カーボン社製、カーボンブラック)50部、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル(商品名「アデカサイザーC-8」、ADEKA社製、可塑剤)1部、トリメリット酸イソノニルエステル(商品名「アデカサイザーC-9N」、ADEKA社製)1部、ポリエーテルエステル系可塑剤(商品名「アデカサイザーRS-700」、ADEKA社製)1部、ポリエーテ

ルエステル系可塑剤（商品名「アデカサイザー RS-735」、ADEKA社製）1部、アジピン酸エーテルエステル系可塑剤（商品名「アデカサイザー RS-107」、ADEKA社製）1部、ステアリン酸1部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル（商品名「フォスファノール RL210」、東邦化学工業社製、加工助剤）1部、および、4,4'-ジ- $(\alpha, \alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン（商品名「ノクラック CD」、大内振興化学社製、老化防止剤）1.5部を添加して混練し、次いで、混合物をロールに移して1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7 (DBU)（商品名：「RHENOGRAN XLA-60 (GE2014)」、RheinChemie社製、DBU重量60%（ジンクジアルキルジフォスフェイト塩になっている部分を含む）、および、アクリル酸ポリマーと分散剤40重量%からなるもの、塩基性架橋促進剤）4部、および、ヘキサメチレンジアミンカルバメート（商品名「Diak #1」、デュポン社製、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン系架橋剤）2.0部を添加して混練することで、架橋性ゴム組成物を得た。

[0095] そして、上述した方法により、上記にて調製した架橋性ゴム組成物を用いてゴム架橋物を得て、得られたゴム架橋物について、耐油中硬化性試験、耐油中膨潤性試験および耐寒性試験を行った。結果を表1に示す。

[0096] 実施例2～9

製造例1で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n1)に代えて、製造例2～9で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n2)～(n9)を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性ゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。なお、架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量はマレイン酸モノn-ブチル単位に比例して変量させた。

[0097] 実施例10

バンバリーミキサを用いて、製造例10で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n10)100部に、FEFカーボン（商品名「シーストS

〇)、東海カーボン社製、カーボンブラック) 50部、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル(商品名「アデカサイザー C-8」、ADEKA社製、可塑剤) 1部、トリメリット酸イソノニルエステル(商品名「アデカサイザー C-9N」、ADEKA社製) 1部、ポリエーテルエステル系可塑剤(商品名「アデカサイザー RS-700」、ADEKA社製) 1部、ポリエーテルエステル系可塑剤(商品名「アデカサイザー RS-735」、ADEKA社製) 1部、アジピン酸エーテルエステル系可塑剤(商品名「アデカサイザー RS-107」、ADEKA社製) 1部、ステアリン酸(架橋促進助剤) 1部、酸化亜鉛(亜鉛華2種、正同化学社製) 5部、4,4'-ジ-(α , α' -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(商品名「ノクラック CD」、大内振興化学社製、老化防止剤) 1.5部、および、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩(商品名「ノクラック MBZ」、大内振興化学社製、老化防止剤) 1.5部を添加して混練し、次いで、混合物をロールに移して1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(40%品)(商品名「バルカップ40KE」、アルケマ社製、有機過酸化物架橋剤) 8.0部を添加して混練することで、架橋性ゴム組成物を得た。

[0098] そして、上述した方法により、上記にて調製した架橋性ゴム組成物を用いてゴム架橋物を得て、得られたゴム架橋物について、耐油中硬化性試験、耐油中膨潤性試験および耐寒性試験を行った。結果を表1に示す。

[0099] 実施例11~18

製造例10で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n10)に代えて、製造例11~18で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n11)~(n18)を使用した以外は、実施例10と同様にして、架橋性ゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

[0100] 比較例1~3

製造例1で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n1)に代えて、製造例19~21で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n19)~(n21)を使用した以外は、実施例1と同様にして、架橋性ゴム組成

物を得て、同様に評価を行った。結果を表2に示す。なお、架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンカルバメートの配合量はマレイン酸モノn-ブチル単位に比例して変量させた。

[0101] 比較例4～8

製造例10で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n10)に代えて、製造例22～26で得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴム(n22)～(n26)を使用した以外は、実施例10と同様にして、架橋性ゴム組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0102]

[表1]

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(n1)	(n2)	(n3)	(n4)	(n5)	(n6)	(n7)	(n8)	(n9)	(n10)	(n11)	(n12)
ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの種類												
重合に用いた単量体												
アクリロニトリル (部)	43	43	43	35	35	35	31	31	28	43	43	43
イソプレン (部)	34	15	52.5	13	17.5	33	31.5	43.5	67.5	29.5	45.5	57
1,3-ブタジエン (部)	18.5	13	16	16	11.5		31.5	21		27.5	11.5	
アクリル酸メトキシエチル (部)				31	31							
アクリル酸n-ブチル (部)		24.5				27						
マレイン酸モノn-ブチル (部)	4.5	4.5	4.5	5	5	5	6	4.5	4.5			
重合転化率 (%)	80	80	80	80	80	75	80	80	80	80	80	80
水素添加反応時のパラジウム触媒使用量 (ppm)	5000	8000	8000	6000	6000	15000	6000	12000	4000	11000	9000	7000
ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの単量体組成												
アクリロニトリル単位 (重量%)	44	44	44	36	36	36	32	32	29	44	44	44
イソプレン単位 (飽和化部分も含む) (重量%)	28	14	51	15	21	35	22	37	66	22	42	56
1,3-ブタジエン単位 (飽和化部分も含む) (重量%)	23	16		20	14		39	26		34	14	
アクリル酸メトキシエチル単位 (重量%)				23	23							
アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)		21				23						
マレイン酸モノn-ブチル単位 (重量%)	5	5	5	6	6	6	7	5	5			
共役ジエン単量体単位中のイソプレン単位の割合 (重量%)	54.9	46.7	100	42.9	60	100	36.1	58.7	100	39.3	75	100
ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価	28	20	14	25	30	8	22	10	50	11	18	28
耐油中膨潤性試験												
体積膨潤度ΔV (%)	40	40	40	46	46	50	68	70	77	44	44	43
耐油中硬化性試験												
硬さ変化ΔHs	-3	-4	-4	-5	-6	-6	-5	-6	-6	-3	-3	-3
耐寒性試験												
TR10 (°C)	2	7	8	-2	0	3	-19	-17	-13	-6	-1	3

表_1

[表2]

表 2

	実施例							比較例						
	13 (n13)	14 (n14)	15 (n15)	16 (n16)	17 (n17)	18 (n18)	19 (n19)	2 (n20)	3 (n21)	4 (n22)	5 (n23)	6 (n24)	7 (n25)	8 (n26)
ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの種類														
重合に用いた単量体														
アクリロニトリル (部)	35	32	32	29	29	29	43	35	20	41	35	35	29	23
イソブレン (部)	65	23.5	51.5	30.5	54	71	21		76.5	27	26.5			46.5
1,3-ブタジエン (部)		30	16.5	28	17		30.5	59.5		32	38.5	65	71	30.5
アクリル酸メトキシエチル (部)		14.5												
アクリル酸n-ブチル (部)				12.5										
マレイン酸モノn-ブチル (部)							5.5	5.5	3.5					
重合転化率 (%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
水素添加反応時のパラジウム触媒使用量 (ppm)	7000	7000	10000	10000	8000	6000	7000	5000	6000	8000	8000	1000	2000	3000
ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの単量体組成														
アクリロニトリル単位 (重量%)	36	33	33	30	30	30	44	36	21	42	36	36	30	24
イソブレン単位 (飽和化部分も含む) (重量%)	64	20	47	25	49	70	12		75	18	16			38
1,3-ブタジエン単位 (飽和化部分も含む) (重量%)		37	20	35	21		38	58		40	48	64	70	38
アクリル酸メトキシエチル単位 (重量%)		10												
アクリル酸n-ブチル単位 (重量%)				10										
マレイン酸モノn-ブチル単位 (重量%)							6	6	4					
共役ジエン単量体単位中のイソブレン単位の割合 (重量%)	100	35.1	70.1	41.7	70	100	24	0	100	31	25	0	0	50
ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価	20	28	18	15	18	28	10	7	25	11	11	50	28	25
耐油中膨潤性試験														
体積膨潤度 ΔV (%)	60	70	70	78	78	77	40	53	105	48	62	61	78	100
耐油中硬化性試験														
硬さ変化 ΔHs	-6	-5	-5	-6	-6	-6	15	29	-6	8	10	21	18	-6
耐寒性試験														
TR10 (°C)	-7	-21	-18	-25	-22	-16	-2	-23	-27	-10	-21	-26	-28	-28

[0104] 表1、表2より、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a)、および共役ジエン単量体単位 (b) の含有割合、ならびにヨウ素価が本発明所定の範囲にあり、かつ、共役ジエン単量体単位 (b) 中における、イソプレン単位の割合が、33重量%以上であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを用いて得られたゴム架橋物は、油中における体積変化、および縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化がいずれも小さく、耐油中膨潤性および耐油中硬化性に優れるものであった (実施例1~18)。

[0105] 一方、共役ジエン単量体単位 (b) 中における、イソプレン単位の割合が、33重量%未満である場合には、縮合芳香族化合物が含まれた油中における硬度変化が大きくなり、耐油中硬化性に劣るものであった (比較例1, 2, 4~7)。

また、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a) の含有割合が少なすぎる場合には、得られるゴム架橋物は、油中における体積変化が大きくなり、耐油中膨潤性に劣るものであった (比較例3, 8)。

請求の範囲

- [請求項1] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a) 28重量%以上、および共役ジエン単量体単位 (b) 20~72重量%を含有し、ヨウ素価が120以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、
- 前記共役ジエン単量体単位 (b) は、少なくとも一部は水素化されており、前記共役ジエン単量体単位 (b) 中における、イソプレン単位の割合が、33重量%以上であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。
- [請求項2] 前記共役ジエン単量体単位 (b) として、イソプレン単位と、1,3-ブタジエン単位とを含有する請求項1に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。
- [請求項3] α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c) をさらに含有する請求項1または2に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。
- [請求項4] 前記 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c) が、炭素数1~18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルである請求項3に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。
- [請求項5] 前記 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体単位 (c) が、炭素数2~18のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルである請求項3に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。
- [請求項6] カルボキシル基含有単量体単位 (d) をさらに含有する請求項1~5のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。
- [請求項7] 前記カルボキシル基含有単量体単位 (d) が、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体単位である請求項1~5のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、架橋剤とを含有してなる架橋性ゴム組成物。

[請求項9] 請求項8に記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/064876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F236/04(2006.01)i, C08F220/42(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F236/04, C08F220/42, C08L15/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-261407 A (Bayer AG.), 17 September 1992 (17.09.1992), entire text; all drawings & EP 471250 A1 & DE 4025781 A & CA 2048929 A1 entire text; all drawings	1-9
A	JP 8-104778 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 23 April 1996 (23.04.1996), entire text (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 July 2016 (08.07.16)	Date of mailing of the international search report 19 July 2016 (19.07.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-152525 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 June 1998 (09.06.1998), entire text; all drawings & US 6410653 B1 entire text; all drawings & WO 1998/013390 A1 & EP 933381 A1 & DE 69722231 D	1-9
A	WO 98/44039 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 October 1998 (08.10.1998), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2004-506087 A (Bayer Inc.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text & US 2004/0097660 A1 entire text & WO 2002/016441 A1 & EP 1313773 A1 & DE 60113439 D & CN 1471540 A & CA 2317364 A1	1-9
A	JP 2004-190030 A (Bayer Inc.), 08 July 2004 (08.07.2004), entire text & US 2004/0132891 A1 entire text & EP 1426383 A1 & DE 60319325 D & RU 2003135265 A & CA 2413607 A1 & CN 1511855 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F236/04(2006.01)i, C08F220/42(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F236/04, C08F220/42, C08L15/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 4-261407 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1992.09.17, 全文全図 & EP 471250 A1 & DE 4025781 A & CA 2048929 A1, 全文全図	1-9	
A	JP 8-104778 A (日本ゼオン株式会社) 1996.04.23, 全文 (ファミリーなし)	1-9	
A	JP 10-152525 A (日本ゼオン株式会社) 1998.06.09, 全文全図 & US 6410653 B1, 全文全図 & WO 1998/013390 A1 & EP 933381 A1 & DE	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 08.07.2016		国際調査報告の発送日 19.07.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲	4 J 9 1 2 1
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	69722231 D	
A	WO 98/44039 A1 (日本ゼオン株式会社) 1998.10.08, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-506087 A (バイエル・インコーポレーテッド) 2004.02.26, 全文 & US 2004/0097660 A1, 全文 & WO 2002/016441 A1 & EP 1313773 A1 & DE 60113439 D & CN 1471540 A & CA 2317364 A1	1-9
A	JP 2004-190030 A (バイエル・インコーポレーテッド) 2004.07.08, 全文 & US 2004/0132891 A1, 全文 & EP 1426383 A1 & DE 60319325 D & RU 2003135265 A & CA 2413607 A1 & CN 1511855 A	1-9