

(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/090941 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 13/00 (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080087
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 26 日(26.12.2011)
- (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 2010-290071 2010 年 12 月 27 日(27.12.2010) JP
特願 2011-058938 2011 年 3 月 17 日(17.03.2011) JP
特願 2011-166331 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 友則 (NAKASHIMA, Tomonori) [JP/JP]; 〒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). 森 健太郎 (MORI, Kentarou) [JP/JP]; 〒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). 坂本 正人 (SAKAMOTO, Masato) [JP/JP]; 〒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). 江守 宣佳 (EMORI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒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).

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 2 号 西新宿 K N 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND CROSSLINKED RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: ゴム組成物およびゴム架橋物

(57) Abstract: Provided are: a nitrile rubber composition which contains a carboxyl group-containing nitrile rubber and a reactive silicone oil; and a crosslinked rubber product which is obtained using the nitrile rubber composition. Also provided is a rubber composition for sliding members, which contains: a carboxyl group-containing rubber that contains 0.1-20% by weight of a carboxyl group-containing monomer unit, 20% by weight or less of a monomer unit having an unsaturated carbon-carbon double bond, and 5% by weight or less of a monomer unit having a halogen atom; and a reactive silicone oil.

(57) 要約: カルボキシル基含有ニトリルゴムと、反応性シリコンオイルとを含有するニトリルゴム組成物、および該ニトリルゴム組成物用いて得られるゴム架橋物を提供する。また、カルボキシル基含有単量体単位を 0.1 ~ 20 重量% の割合で含有し、不飽和の炭素-炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合が 20 重量% 以下、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合が 5 重量% 以下であるカルボキシル基含有ゴムと、反応性シリコンオイルとを含有する摺動部材用ゴム組成物を提供する。



WO 2012/090941 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物およびゴム架橋物

技術分野

[0001] 本発明は、優れた加工性を有し、しかも、常態物性および耐寒性に優れ、かつ、油に接触させて使用した場合でも物性変化の少ないゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物、および該ニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物に関する。また、本発明は、表面摩擦抵抗の低いゴム架橋物を与えることのできる摺動部材用ゴム組成物、および該ゴム組成物を用いて得られる摺動部材用ゴム架橋物にも関する。

背景技術

[0002] 従来から、ニトリルゴム（アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム）は、耐油性、機械的特性、耐薬品性等を活かして、ホースやチューブなどの自動車用ゴム部品の材料として使用されており、また、ニトリルゴムのポリマー主鎖中の炭素－炭素二重結合を水素化した水素化ニトリルゴム（水素化アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム）はさらに耐熱性に優れるため、シール、ベルト、ホース、ダイアフラム等のゴム部品に使用されている。

[0003] このようなニトリルゴムの組成物として、たとえば、特許文献1では、 α ， β －エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単量体単位を有する水素化ニトリルゴム、ポリアミン系架橋剤及び塩基性架橋促進剤を含有するニトリルゴム組成物が提案されている。なお、特許文献1では、ニトリルゴム組成物の加工性や、架橋物とした際における常態物性や耐寒性を改善するために、可塑剤が用いられている。しかしながら、このようにニトリルゴム組成物に可塑剤を配合した場合には、加工性や、常態物性、耐寒性は改善するものの、油に接触させる用途（たとえば、自動車部品用としてのベルトやホース、シール等）に用いた際に、架橋物の物性（たとえば、硬さや耐寒性）が低下してしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-55471号公報（米国特許第6,657,014号）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、優れた加工性を有し、しかも、常態物性および耐寒性に優れ、かつ、油に接触させて使用した場合でも物性変化（たとえば、硬さや耐寒性の変化）の少ないゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物、および該ニトリルゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物を提供することを目的とする。また、本発明は、表面摩擦抵抗の低い摺動部材用のゴム架橋物を与えることのできる摺動部材用ゴム組成物、および該ゴム組成物を用いて得られる摺動部材用ゴム架橋物を提供することも目的とする。

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、カルボキシル基を含有するゴムと、反応性シリコンオイルとの関係について、鋭意研究した結果、以下の知見を見出した。

[0007] すなわち、第1に、本発明者等は、カルボキシル基含有ニトリルゴムに、反応性シリコンオイルを配合してなるニトリルゴム組成物が、常態物性および耐寒性に優れ、かつ、油に接触させて使用した場合でも物性変化の少ないゴム架橋物を与えることができることを見出した。また、第2に、本発明者等は、不飽和の炭素-炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合およびハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合が所定量以下であるカルボキシル基含有ゴムに、反応性シリコンオイルを配合してなるゴム組成物が、表面摩擦抵抗の低いゴム架橋物を与えることができ、該ゴム架橋物が摺動部のシール部材用途として好適であることを見出した。そして、本発明者等は、これらの知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、カルボキシル基含有ニトリルゴムと、反応性

シリコンオイルとを含有するニトリルゴム組成物が提供される。

[0009] 本発明のニトリルゴム組成物において、前記カルボキシル基含有ニトリルゴムのヨウ素価が120以下であることが好ましい。

本発明のニトリルゴム組成物において、前記カルボキシル基含有ニトリルゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位5～60重量%、カルボキシル基含有単量体単位0.1～20重量%および共役ジエン単量体単位15～94.9重量%を含有することが好ましい。

本発明のニトリルゴム組成物において、前記反応性シリコンオイルが、水酸基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリル基、およびメタクリル基からなる群より選択される少なくとも1つの反応性基を有することが好ましい。

また、本発明のニトリルゴム組成物は、シリカをさらに含有することが好ましい。

[0010] あるいは、本発明によれば、カルボキシル基含有単量体単位を0.1～20重量%の割合で含有し、不飽和の炭素-炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合が20重量%以下、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合が5重量%以下であるカルボキシル基含有ゴムと、反応性シリコンオイルとを含有する摺動部材用ゴム組成物が提供される。

[0011] 本発明の摺動部材用ゴム組成物において、前記カルボキシル基含有ゴムが、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を5～60重量%の割合で含有する高飽和ニトリルゴムであることが好ましい。

本発明の摺動部材用ゴム組成物において、前記反応性シリコンオイルが、水酸基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリル基、およびメタクリル基からなる群より選択される少なくとも1つの反応性基を有することが好ましい。

[0012] また、本発明によれば、上記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。該ゴム架橋物は、シール材、ベルト、ホースまたはガスケットであることが好ましい。

[0013] さらに、本発明によれば、上記摺動部材用ゴム組成物を架橋してなる摺動部材用ゴム架橋物が提供される。該摺動部材用ゴム架橋物は、摺動部のシール部材であることが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、優れた加工性を有し、しかも、常態物性および耐寒性に優れ、かつ、油に接触させて使用した場合でも物性変化（たとえば、硬さや耐寒性の変化）の少ないゴム架橋物を与えることができるニトリルゴム組成物、および、該ニトリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物を提供することができる。

また、本発明によれば、表面摩擦抵抗の低い摺動部材用のゴム架橋物を与えることができ、摺動部のシール部材用途として好適な摺動部材用ゴム組成物、および、該摺動部材用ゴム組成物を用いて得られ、表面摩擦抵抗の低い摺動部材用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

[0015] ニトリルゴム組成物

まず、本発明のニトリルゴム組成物について説明する。

本発明のニトリルゴム組成物は、カルボキシル基含有ニトリルゴムと、反応性シリコンオイルと、を含有してなる。

[0016] カルボキシル基含有ニトリルゴム

本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、カルボキシル基含有単量体および必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合することにより得られるゴムである。

[0017] 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特に限定されず、たとえば、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より好ましい。 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。

[0018] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～55重量%、さらに好ましくは15～50重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐油性が低下するおそれがあり、逆に、多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。

[0019] 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、ニトリルゴムに、カルボキシル基を導入することができる。

[0020] 本発明で用いるカルボキシ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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。これらの中でも、本発明の効果がより一層顕著になることから、 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、マレイン酸モ

ノアルキルエステルがより好ましく、マレイン酸モノ n -ブチルが特に好ましい。なお、上記マレイン酸モノアルキルエステルのアルキル基の炭素数は、2～8が好ましい。

[0025] カルボキシル基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.2～15重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%である。カルボキシル基含有単量体単位の含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の機械的強度および耐圧縮永久ひずみ性が悪化するおそれがあり、逆に、多すぎると、ニトリルゴム組成物のスコッチ安定性が悪化したり、得られるゴム架橋物の耐疲労性が低下するおそれがある。

[0026] また、本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、およびカルボキシル基含有単量体とともに、得られる架橋物がゴム弾性を発現するという点より、共役ジエン単量体を共重合したものであることが好ましい。

[0027] 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、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、クロロプレンなどの炭素数4～6の共役ジエン単量体が好ましく、1,3-ブタジエンおよびイソプレンがより好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。共役ジエン単量体は一種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0028] 共役ジエン単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは15～94.9重量%、より好ましくは20～89.8重量%、さらに好ましくは25～84.5重量%である。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物のゴム弾性が低下するおそれがあり、逆に、多すぎると耐熱性や耐化学的安定性が損なわれる可能性がある。なお、上記共役ジエン単量体単位の含有量は、後述する水素化を行った場合には、水素化された部分も含めた含有量である。

[0029] また、本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、 α 、 β -エチ

レン性不飽和ニトリル単量体、カルボキシル基含有単量体、および共役ジエン単量体とともに、これらと共重合可能なその他の単量体を共重合した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、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体（上述の「カルボキシル基含有単量体」に該当するものを除く）、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。

[0030] 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。

[0031] 芳香族ビニル単量体としては、たとえば、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。

[0032] α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、たとえば、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及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、メタクリル酸メトキシエチルなどの炭素数2～12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 α -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；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチルなどの α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル；ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリ

レートなどのジアルキルアミノ基含有 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル；などが挙げられる。

[0033] フッ素含有ビニル単量体としては、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が挙げられる。

[0034] 共重合性老化防止剤としては、たとえば、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。

[0035] これらの共重合可能なその他の単量体は、複数種類を併用してもよい。その他の単量体の単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

[0036] カルボキシル基含有ニトリルゴムのヨウ素価は、好ましくは120以下であり、より好ましくは60以下、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは30以下である。ヨウ素価を120以下とすることにより、得られるゴム架橋物の耐熱性および耐オゾン性を向上させることができる。

[0037] カルボキシル基含有ニトリルゴムのポリマームーニー粘度 (ML_{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30~70である。カルボキシル基含有ニトリルゴム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機械特性が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると、ニトリルゴム組成物の加工性が低下する可能性がある。

[0038] また、カルボキシル基含有ニトリルゴムにおけるカルボキシル基の含有量、すなわち、カルボキシル基含有ニトリルゴム100g当たりのカルボキシ

ル基のモル数は、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ e p h r、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ e p h r、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2}$ e p h rである。カルボキシル基含有ニトリルゴムのカルボキシル基含有量が少なすぎると得られるゴム架橋物の機械的強度が低下するおそれがあり、多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。

[0039] 本発明のカルボキシル基含有ニトリルゴムの製造方法は、特に限定されないが、乳化剤を用いた乳化重合により上述の単量体を共重合して共重合体ゴムのラテックスを調製し、これを水素化することにより製造することが好ましい。乳化重合に際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の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、オレイン酸及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スルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、ス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。乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～10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、クメンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、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。重合開始剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~2重量部である。

[0042] 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。

[0043] 乳化重合の媒体には、通常、水が使用される。水の量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは80~500重量部である。

[0044] 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。

[0045] なお、共重合して得られた共重合体のヨウ素価が120より高い場合には、ヨウ素価を120以下とするために、共重合体の水素化（水素添加反応）を行ってもよい。この場合における、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。

[0046] 反応性シリコンオイル

本発明で用いる反応性シリコンオイルは、反応性基を有するシリコンオイルであり、本発明のニトリルゴム組成物において、可塑剤として作用する。また、本発明で用いる反応性シリコンオイルは、ニトリルゴム組成物を架橋して、ゴム架橋物とした際に、カルボキシル基含有ニトリルゴムと化学的な結合を形成する。

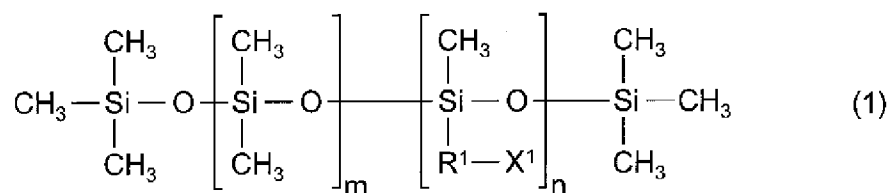
[0047] そのため、本発明においては、反応性シリコンオイルを添加することにより、ニトリルゴム組成物においては、その可塑剤としての作用により、可塑剤として作用し、優れた加工性を付与することができる。また、本発明で用いる反応性シリコンオイルは、ニトリルゴム組成物を架橋して、ゴム架橋物とした際に、カルボキシル基含有ニトリルゴムと化学的な結合を形成するため、架橋させてゴム架橋物とした際に、油に接触させて使用した場合でも、ゴム架橋物からの溶出が起こり難いという性質を有する。そのため、反応性シリコンオイルを配合することにより、油に接触させて使用した場合でも、反応性シリコンオイルによる可塑化作用を良好に保つことができ、これにより、油に接触させて使用した場合でも物性変化（たとえば、硬さや耐寒性の変化）を少なく抑えることが可能となる。

[0048] 本発明で用いる反応性シリコンオイルに含有される反応性基としては、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴムを構成するカルボキシル基と反応可能な官能基が好ましい。このような反応性基としては、水酸基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリル基（ $-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、なお $-\text{OOC}-$ はオキシカルボニル基を表す）、およびメタクリル基（ $-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、なお $-\text{OOC}-$ はオキシカルボニル基を表す）からなる群より選択される少なくとも1つを有するものが好ましく、これらのなかでも、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基およびカルボキシル基がより好ましく、アミノ基が特に好ましい。なお、エポキシ基としては、オキシラン環を有する基であればよく、特に限定されず、たとえば、直鎖状の炭化水素基にオキシラン環を有するものの他、環状の炭化水素基に

オキシラン環を有するものなども用いることができる。

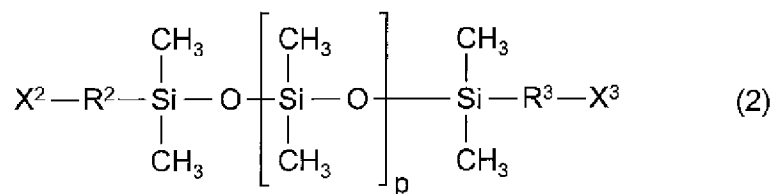
[0049] なお、本発明で用いる反応性シリコンオイルは、たとえば、下記一般式（１）、下記一般式（２）、下記一般式（３）、下記一般式（４）、または下記一般式（５）で表されるものを用いることができる。これらのなかでも、下記一般式（１）、（２）で表されるものが好ましく、反応性が高く、ニトリルゴム組成物に配合した際に、架橋剤としても良好に作用することができるという点より、下記一般式（６）、（７）で表されるものがより好ましく、下記一般式（７）で表されるものが特に好ましい。

[化1]



（上記式（１）中、 R^1 は、炭素数１～３０、好ましくは炭素数１～１０の主鎖中および／または側鎖中にヘテロ原子を有していてもよい２価の炭化水素基、 X^1 は、上述したいずれかの反応性基、 m は、１～１０、０００の整数、 n は、１～１０、０００の整数である。）

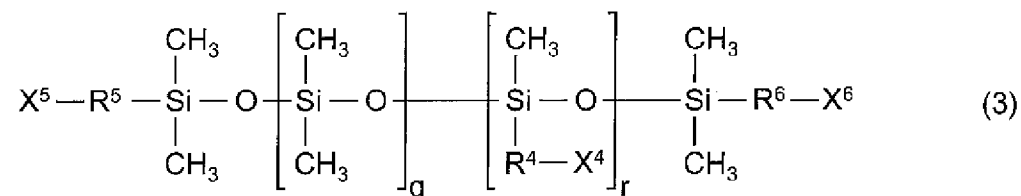
[化2]



（上記式（２）中、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、炭素数１～３０、好ましくは炭素数１～１０の主鎖中および／または側鎖中にヘテロ原子を有していてもよい２価の炭化水素基、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、上述したいずれかの反応性基、 p は、１～１０、０００の整数である。 R^2 、 R^3 は同

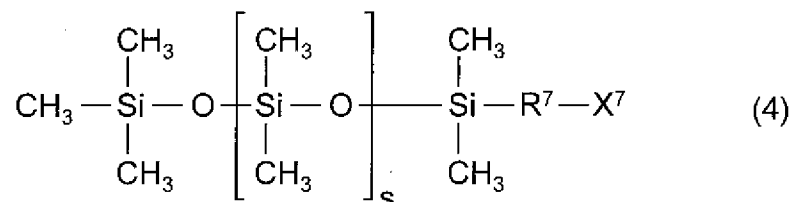
一でもよいし、互いに異なっているもよい。また、 X^2 、 X^3 は同一でもよいし、互いに異なっているもよい。)

[化3]



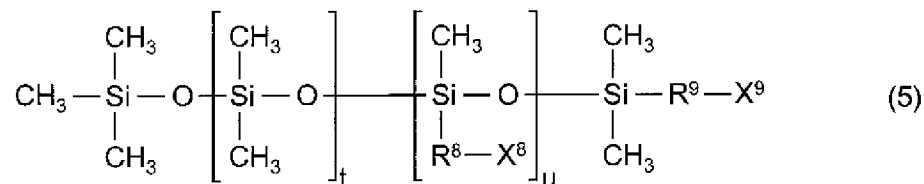
(上記式(3)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～30、好ましくは炭素数1～10の主鎖中および／または側鎖中にヘテロ原子を有しているもよい2価の炭化水素基、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、それぞれ独立して、上述したいずれかの反応性基、 q は、1～10,000の整数、 r は、1～10,000の整数である。 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一でもよいし、互いに異なっているもよい。また、 X^4 、 X^5 、 X^6 は同一でもよいし、互いに異なっているもよい。)

[化4]



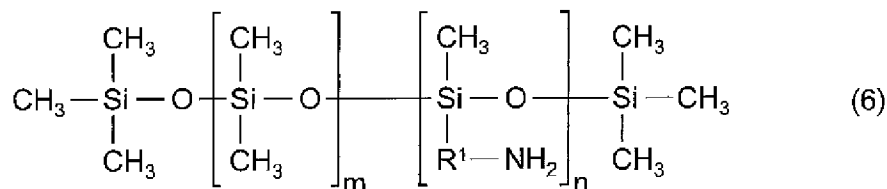
(上記式(4)中、 R^7 は、炭素数1～30、好ましくは炭素数1～10の主鎖中および／または側鎖中にヘテロ原子を有しているもよい2価の炭化水素基、 X^7 は、上述したいずれかの反応性基、 s は、1～10,000の整数である。)

[化5]



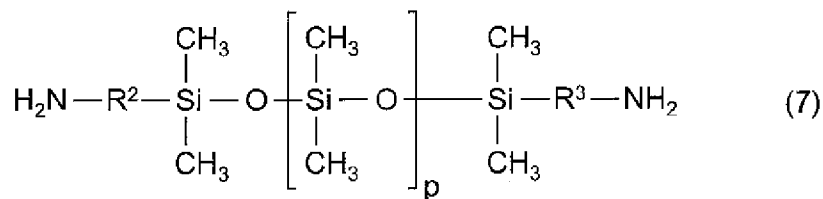
(上記式(5)中、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～30、好ましくは炭素数1～10の主鎖中および／または側鎖中にヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基、 X^8 、 X^9 は、それぞれ独立して、上述したいずれかの反応性基、 t は、1～10,000の整数、 u は、1～10,000の整数である。 R^8 、 R^9 は同一でもよいし、互いに異なってもよい。また、 X^8 、 X^9 は同一でもよいし、互いに異なってもよい。)

[化6]



(上記式(6)中、 R^1 、 m 、 n は、それぞれ上記式(1)と同様。)

[化7]



(上記式(7)中、 R^2 、 R^3 、 p は、それぞれ上記式(2)と同様。)

[0050] なお、上記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および／または R^9 が主鎖中および／または側鎖中にヘテロ原子を有している場合、該ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が好ましく、酸素原子が特

に好ましい。

[0051] また、上記式（１）および式（６）で表される反応性シリコンオイルは、側鎖に反応性基を有する側鎖型反応性基変性シリコンオイルであり、上記式（２）および式（７）で表される反応性シリコンオイルは、両末端に反応性基を有する両末端型反応性基変性シリコンオイルであり、上記式（３）で表される反応性シリコンオイルは、側鎖および両末端に反応性基を有する側鎖両末端型反応性基変性シリコンオイルであり、上記式（４）で表される反応性シリコンオイルは、片方の末端に反応性基を有する片末端型反応性基変性シリコンオイルであり、また、上記式（５）で表される反応性シリコンオイルは、側鎖および片方の末端に反応性基を有する側鎖片末端型反応性基変性シリコンオイルである。

[0052] なお、上記式（１）で表される反応性シリコンオイルとしては、商品名「KF-868」、「KF-859」、「KF-102」、「KF-1001」、「KF-2001」、「X-22-3701E」、「X-22-4741」（いずれも、信越化学工業社製）などとして市販されており、このような市販のものを用いることができる。上記式（２）で表される反応性シリコンオイルとしては、商品名「X-22-161B」、「X-22-162C」、「X-22-163B」、「X-22-164B」、「X-22-167B」、「X-22-169B」、「X-22-4952」（いずれも、信越化学工業社製）などとして市販されており、このような市販のものを用いることができる。また、上記式（３）で表される反応性シリコンオイルとしては、商品名「KF-857」、「X-22-9002」（いずれも、信越化学工業社製）などとして市販されており、このような市販のものを用いることができる。さらに、上記式（４）で表される反応性シリコンオイルとしては、商品名「X-22-173DX」、「X-22-170DX」、「X-22-174DX」、「X-22-176DX」、「X-22-3710」（いずれも、信越化学工業社製）などとして市販されており、このような市販のものを用いることができる。

[0053] 反応性シリコンオイルの重量平均分子量は、好ましくは200～1000, 000であり、より好ましくは200～50, 000、さらに好ましくは200～20, 000である。反応性シリコンオイルの重量平均分子量が低すぎると、反応性シリコンオイルを添加することによる効果が小さくなるおそれがあり、一方、大きすぎると、反応性シリコンオイルの粘度が高くなり、取り扱いが困難となるおそれがある。

なお、反応性シリコンオイルの動粘度（20℃、単位： mm^2/s ）は、10～10000が好ましく、20～1000がより好ましく、20～500が特に好ましい。

[0054] また、本発明のニトリルゴム組成物中における、反応性シリコンオイルの配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～200重量部、より好ましくは0.5～100重量部、さらに好ましくは5～60重量部である。反応性シリコンオイルの配合量が少なすぎると、反応性シリコンオイルを配合することによる効果が得難くなり、一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の物性（たとえば、強度および伸び）が低下するおそれがある。

[0055] その他の配合剤

また、本発明のニトリルゴム組成物は、架橋剤を含有していてもよい。架橋剤としては、特に限定されないが、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、ポリアミン系架橋剤などが挙げられるが、これらのなかでも、有機過酸化物系架橋剤、ポリアミン系架橋剤が好ましく、ポリアミン系架橋剤がさらに好ましい。

[0056] 有機過酸化物系架橋剤としては、従来公知のものを用いることができ、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*-

ブチルーペルオキシ) - n - ブチルバレレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジー t - ブチルペルオキシヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジー t - ブチルペルオキシヘキシン - 3, 1, 1 - ジー 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。

[0057] 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 ($-CONHNH_2$ 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。その具体例として、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、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミンシンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンジベンゾエート塩などの脂肪族多価アミン類；2, 2 - ビス {4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル} プロパン、4, 4' - メチレンジアニリン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、4, 4' - メチレンビス (o - クロロアニリン) などの芳香族多価アミン類；イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどのヒドラジド構造を2つ以上有する化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、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] ここで、上述した反応性シリコーンオイルは、種類によっては、架橋剤としても作用するものもあり、そのため、本発明のニトリルゴム組成物中における、架橋剤の配合量は、使用する反応性シリコーンオイルの種類および配合量に応じて、適宜決定することが望ましいが、架橋剤の配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部であり、より好ましくは0.5～25重量部、さらに好ましくは1～

10重量部である。また、本発明においては、上述した反応性シリコーンオイルとして、高い架橋反応性を有するもの（たとえば、上記式（7）で表されるもの）を用いる場合には、その配合量によっては、必ずしも架橋剤を添加しなくてもよい。

[0059] また、本発明のニトリルゴム組成物は、塩基性架橋促進剤をさらに含有していることが好ましい。塩基性架橋促進剤をさらに含有させることにより、本発明の効果がより一層顕著になる。

[0060] 塩基性架橋促進剤の具体例としては、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセナー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]ノネナー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の環状アミジン構造を有する塩基性架橋促進剤；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－ジーオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニドなどのグアニジン系塩基性架橋促進剤；*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の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。これらのなかでも、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、１，３－ジーオルトトリルグアニジン、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がさらに好ましく、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がより好ましく、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕ウンデセン－７が特に好ましい。なお、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。

[0061] 本発明のニトリルゴム組成物中における、塩基性架橋促進剤の配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム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。塩基性架橋促進剤の配合量が少なすぎると、ニトリルゴム組成物の架橋速度が遅過ぎて架橋密度が低下する場合がある。一方、配合量が多すぎると、ニトリルゴム組成物の架橋速度が速過ぎてスコーチを起こしたり、貯蔵安定性が損なわれる場合がある。

[0062] 本発明のニトリルゴム組成物は、得られるゴム架橋物の機械的強度および耐圧縮永久歪み性改善の観点から、補強剤として、シリカを含有することが好ましい。

[0063] シリカとしては、特に制限はなく、組成式中に（ SiO_2 ）を含む化合物であればよい。具体的には、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;珪酸金属塩;等が挙げられ、これらの中でも、合成シリカ及び珪酸金属塩が好ましく、合成シリカが特に好ましい。なお、上記の天然シリカ及び合成シリカは、(SiO_2)又は($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の組成式を有する(n は正の整数)。

[0064] また、合成シリカは、所謂、白色補強材(ホワイトカーボン)として合成ゴムの補強材として一般的に用いられているものが好ましい。

[0065] 本発明のニトリルゴム組成物中における、シリカの含有量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム100重量部に対して、好ましくは5~200重量部、より好ましくは10~100重量部、さらに好ましくは20~80重量部である。シリカの含有量が少なすぎると、機械的強度の改善効果が得られない場合がある。一方、含有量が多すぎると、耐圧縮永久歪み性改善効果が得られない場合がある。

なお、シリカは、1種を単独で、あるいは複数種を併用して使用することができる。

[0066] また、本発明のニトリルゴム組成物には、上述した各成分に加えて、ゴム加工分野において通常使用されるその他の配合剤を配合してもよい。このような配合剤としては、たとえば、シリカ以外の補強剤、充填材、酸化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、受酸剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、シランカップリング剤、共架橋剤、架橋助剤、架橋遅延剤、発泡剤などが挙げられる。これらの配合剤の配合量は、配合目的に応じた量を適宜採用することができる。

[0067] なお、本発明のニトリルゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で上述したカルボキシル基含有ニトリル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、ウレタンゴム、クロロプレナムゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、天然ゴム、ポリイソプレナムゴムなどが挙げられる。

カルボキシル基含有ニトリルゴム以外のゴムを配合する場合における、ニトリルゴム組成物中の配合量は、カルボキシル基含有ニトリルゴム 100 重量部に対して、好ましくは 60 重量部以下、より好ましくは 30 重量部以下、さらに好ましくは 10 重量部以下である。

[0068] また、本発明のニトリルゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、上述した反応性シリコンオイルに加えて、可塑剤を配合してもよい。可塑剤としては、特に限定されず、ゴム加工分野において通常使用されている可塑剤を用いることができるが、本発明の効果がより一層顕著になることから、可塑剤を配合しないことが好ましい。

[0069] 本発明のニトリルゴム組成物は、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。本発明のニトリルゴム組成物を好適に調製する方法としては、反応性シリコンオイルや架橋剤など熱に不安定な成分を除いた成分を、バンバリーミキサ、インターミキサ、ニーダなどの混合機で一次混練した後、オープンロールなどに移して、反応性シリコンオイルや架橋剤など熱に不安定な成分を加えて二次混練することなどが挙げられる。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、10～100℃、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。

[0070] 本発明のニトリルゴム組成物のコンパウンドムーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）は、好ましくは5～200、より好ましくは10～150、特に好ましくは20～100である。特に、本発明のニトリルゴム組成物は、反応性シリコンオイルを含有するものであるため、コンパウンドムーニー粘度を上記範囲とすることができ、これにより、本発明のニトリルゴム組成物は加工性に優れるものとなる。

[0071] 摺動部材用ゴム組成物

次いで、本発明の摺動部材用ゴム組成物について説明する。

本発明の摺動部材用ゴム組成物は、所定のカルボキシル基含有ゴムと、反

応性シリコンオイルとを含有してなる。

[0072] カルボキシル基含有ゴム

本発明で用いるカルボキシル基含有ゴムは、カルボキシル基含有単量体単位を0.1～20重量%の割合で含有し、不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合が20重量%以下、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合が5重量%以下のゴムである。本発明で用いるカルボキシル基含有ゴムは、例えば、カルボキシル基含有単量体および共重合可能な単量体を共重合し、その後、必要に応じて不飽和の炭素－炭素二重結合を水素化することにより得ることもできる。

[0073] カルボキシル基含有単量体としては、炭素－炭素二重結合を有し、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。

[0074] 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、これらは、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様のものを用いることができる。

[0075] 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。これらの中でも、本発明の効果がより一層顕著になることから、 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、フマル酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸モノアルキルエステルがより好ましく、フマル酸モノ n －ブチルおよびマレイン酸モノ n －ブチルが特に好ましい。なお、上記フマル酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸モノアルキルエステルのアルキル基の炭素数は、2～8が好ましい。

[0076] カルボキシル基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、0.1～20重量%、好ましくは0.2～15重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。カルボキシル基含有単量体単位の含有量が少なすぎると

、得られる摺動部材用ゴム架橋物の機械的強度および耐圧縮永久歪み性が悪化するおそれがあり、逆に、多すぎると、摺動部材用ゴム組成物のスコーチ安定性が悪化したり、得られる摺動部材用ゴム架橋物の耐疲労性が低下するおそれがある。

[0077] また、カルボキシル基含有ゴムは、不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合が20重量%以下であり、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。ここで、「不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位」とは、カルボキシル基含有ゴム中において、不飽和のままの炭素－炭素二重結合を有する状態で存在している単量体の単位を意味する。すなわち、たとえば、1,3-ブタジエンは、重合後、カルボキシル基含有ゴム中において、炭素－炭素二重結合を有する状態で単量体単位として存在しており、「不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位」となる。その一方で、重合前の単量体としては、炭素－炭素二重結合を有するものであっても、重合後、カルボキシル基含有ゴム中において、炭素－炭素二重結合を有しないような状態となるものは、「不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位」に含まれない。さらに、たとえば、1,3-ブタジエンのように、重合後においては、炭素－炭素二重結合を有していたとしても、その後、例えば、水素化反応などにより飽和化する処理を行なうことにより、たとえば、飽和化1,3-ブタジエン単位のように、炭素－炭素二重結合を有しない状態となったものも、同様に「不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位」に含まれない。このような不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合が高すぎると、得られる摺動部材用ゴム架橋物の耐熱性が低下する。

[0078] さらに、本発明で用いるカルボキシル基含有ゴムは、環境保護の観点から、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合が5重量%以下であり、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0重量%である。

[0079] カルボキシル基含有ゴムのポリマームーニー粘度 (ML_{1+4} , 100℃) は、好ましくは15～200、より好ましくは20～150、特に好ましくは

20～120である。カルボキシル基含有ゴムのポリマームーニー粘度が低すぎると、得られる摺動部材用ゴム架橋物の機械特性が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると、摺動部材用ゴム組成物の加工性が低下する可能性がある。

[0080] また、本発明で用いるカルボキシル基含有ゴムは、上述した各単量体単位が上記した範囲にあるものであればよく、特に限定されないが、本発明の効果がより一層顕著なものとなるという点より、カルボキシル基含有ゴムとしては、 α ， β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を5～60重量%の割合で含有するカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム、または（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（「アクリル酸エステル単量体単位および／またはメタクリル酸エステル単量体単位」の意。以下同様。）を60～99.9重量%の割合で含有するカルボキシル基含有アクリルゴムが好ましく、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムであることがより好ましい。

[0081] カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムは、 α ， β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位5～60重量%を含有するカルボキシル基含有ゴムである。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムとしては、ヨウ素価が90以下であることが好ましい。

[0082] カルボキシル基含有単量体単位を形成するカルボキシル基含有単量体としては、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様のものを用いることができる。中でも、本発明の効果がより一層顕著になることから、 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、フマル酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸モノアルキルエステルがより好ましく、フマル酸モノn-ブチルおよびマレイン酸モノn-ブチルが特に好ましい。なお、上記フマル酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸モノアルキルエステルのアルキル基の炭素数は、2～8が好ましい。

[0083] また、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム中における、カルボキシル基含有単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、0.1～20重量

％、好ましくは0.2～15重量％、より好ましくは0.5～10重量％である。

[0084] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様のものを用いることができるが、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より好ましい。

[0085] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは5～60重量％、より好ましくは10～55重量％、さらに好ましくは15～50重量％である。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎると、得られる摺動部材用ゴム架橋物の耐油性が低下するおそれがあり、逆に、多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。

[0086] また、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムは、カルボキシル基含有単量体、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体とともに、得られる架橋物がゴム弾性を発現するという点より、共役ジエン単量体を共重合したものであることが好ましい。

[0087] 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、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様のものを用いることができるが、1,3-ブタジエンおよびイソプレンがより好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

[0088] 共役ジエン単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは25～89.9重量％、より好ましくは30～79.8重量％、さらに好ましくは30～69.5重量％である。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、得られる摺動部材用ゴム架橋物のゴム弾性が低下するおそれがあり、逆に、多すぎると耐熱性や耐化学的安定性が損なわれる可能性がある。なお、上記共役ジエン単量体単位の含有量は、例えば、後述する水素化を行った場合には、水素化された部分（飽和化された部分）も含めた含有量である。

。また、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムにおいては、共役ジエン単量体単位のうち、水素化されていない部分（飽和化されていない部分）は、上述した「不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位」に該当することとなり、共役ジエン単量体単位のうち、水素化された部分（飽和化された部分）は、上述した「不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位」には該当しないものとなる。

[0089] さらに、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムは、カルボキシル基含有単量体、 α ， β －エチレン性不飽和ニトリル単量体、共役ジエン単量体とともに、耐寒性向上の観点より、（メタ）アクリル酸エステル（「メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル」の略記。以下同様。）を共重合したものであることが好ましい。

[0090] （メタ）アクリル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 *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；アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチルなどの炭素数 2～12 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 α －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；などが挙げられるが、これらの中でも炭素数 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、炭素数 2～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルがより好ましく、アクリル酸 *n*－ブチルが特に好ましい。

[0091] （メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは 5～50 重量%、より好ましくは 10～40 重量%、さらに好ましくは 15～40 重量%である。

- [0092] また、本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムは、カルボキシル基含有単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、共役ジエン単量体、および（メタ）アクリル酸エステル単量体とともに、これらと共重合可能なその他の単量体を共重合した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、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体（上述の「カルボキシル基含有単量体」および「（メタ）アクリル酸エステル単量体」に該当するものを除く）、共重合性老化防止剤などが例示される。これらその他の単量体の具体例としては、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様のものを挙げることができる。
- [0093] これらの共重合可能なその他の単量体は、複数種類を併用してもよい。その他の単量体の単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。
- [0094] カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのヨウ素価は、90以下であることが好ましく、より好ましくは60以下、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは30以下である。ヨウ素価を90以下とすることにより、得られる摺動部材用ゴム架橋物の耐熱性を向上させることができる。
- [0095] カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのポリマームーニー粘度（ ML_{1+4} 、100℃）は、好ましくは15～200、より好ましくは20～150、さらに好ましくは20～120である。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのポリマームーニー粘度が低すぎると、得られる摺動部材用ゴム架橋物の機械特性が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると、摺動部材用ゴム組成物の加工性が低下する可能性がある。
- [0096] 本発明で用いるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムの製造方法は、特に限定されないが、乳化剤を用いた乳化重合により上述の単量体を共重合して共重合体ゴムのラテックスを調製し、これを水素化することにより製造することが好ましい。乳化重合に際しては、上述した本発明のニトリルゴム組

成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様に、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の通常用いられる重合副資材を使用することができる。また、重合副資材の使用量も、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様とすればよい。

[0097] また、本発明で用いるカルボキシル基含有アクリルゴムは、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 60～99.9 重量%を含有するカルボキシル基含有ゴムである。

[0098] カルボキシル基含有単量体単位を形成するカルボキシル基含有単量体としては、上述したカルボキシル基含有ゴムの説明において例示したものと同様の単量体を用いることができ、本発明の効果がより一層顕著になることから、 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、フマル酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸モノアルキルエステルがより好ましく、フマル酸モノ *n*-ブチルおよびマレイン酸モノ *n*-ブチルが特に好ましい。なお、上記フマル酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸モノアルキルエステルのアルキル基の炭素数は、2～8 が好ましい。

[0099] また、カルボキシル基含有アクリルゴム中における、カルボキシル基含有単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、0.1～20 重量%、好ましくは 0.2～15 重量%、より好ましくは 0.5～10 重量%である。

[0100] (メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体および(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体等が挙げられる。

[0101] (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数 1～8 のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられるが、アクリル酸エチルおよびアクリル酸 *n*-ブチルが

より好ましい。なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0102] (メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、炭素数2～8のアルコキシアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられるが、アクリル酸2-メトキシエチルおよびアクリル酸2-エトキシエチルがより好ましい。なお、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体は、一種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0103] カルボキシル基含有アクリルゴム中における、(メタ)アクリル酸エステル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60～99.9重量%、より好ましくは75～99.8重量%、さらに好ましくは89.5～99.5重量%である。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有量が上記範囲にある場合に、本発明の効果がより一層顕著なものとなる。

[0104] また、本発明で用いるカルボキシル基含有アクリルゴムは、カルボキシル基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、これらと共重合可能なその他の単量体を共重合した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、芳香族ビニル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体などが挙げられる。カルボキシル基含有アクリルゴム中の、その他の単量体の単位の含有量は、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。

[0105] 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、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、

メタクリロニトリルなどが例示される。

[0106] カルボキシル基含有アクリルゴムのポリマームーニー粘度 (ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$) は、好ましくは $15 \sim 200$ 、より好ましくは $20 \sim 150$ 、特に好ましくは $20 \sim 120$ である。カルボキシル基含有アクリルゴムのポリマームーニー粘度が低すぎると、得られる摺動部材用ゴム架橋物の機械特性が低下するおそれがあり、逆に、高すぎると、摺動部材用ゴム組成物の加工性が低下する可能性がある。

[0107] カルボキシル基含有アクリルゴムの製造方法は、特に限定されないが、乳化剤を用いた乳化重合により上述の単量体を共重合することが好ましい。乳化重合に際しては、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様に、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の通常用いられる重合副資材を使用することができる。また、重合副資材の使用量も、上述した本発明のニトリルゴム組成物を構成するカルボキシル基含有ニトリルゴムと同様とすればよい。

[0108] 反応性シリコーンオイル

本発明の摺動部材用ゴム組成物は、上述したカルボキシル基含有ゴムに加えて、反応性シリコーンオイルを含有する。反応性シリコーンオイルとしては、反応性基を有するシリコーンオイルであり、上述した本発明のニトリルゴム組成物と同様のものを用いることができる。

[0109] 本発明で用いる反応性シリコーンオイルは、本発明の摺動部材用ゴム組成物において、可塑剤として作用する。また、本発明で用いる反応性シリコーンオイルは、摺動部材用ゴム組成物を架橋して、摺動部材用ゴム架橋物とした際に、カルボキシル基含有ゴムと化学的な結合を形成する。

[0110] そのため、本発明においては、反応性シリコーンオイルを添加することにより、摺動部材用ゴム組成物においては、その可塑剤としての作用により、優れた加工性を付与することができる。また、本発明で用いる反応性シリコーンオイルは、摺動部材用ゴム組成物を架橋して、摺動部材用ゴム架橋物とした際においても、表面摩擦抵抗を低減する効果を奏する。しかも、本発明

で用いる反応性シリコンオイルは、摺動部材用ゴム組成物を架橋して、摺動部材用ゴム架橋物とした際に、カルボキシル基含有ゴムと化学的な結合を形成することにより、表面摩擦抵抗の低減効果がより一層顕著になる。

[0111] また、本発明の摺動部材用ゴム組成物中における、反応性シリコンオイルの配合量は、カルボキシル基含有ゴム 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～200 重量部、より好ましくは 1～100 重量部、さらに好ましくは 2～50 重量部、特に好ましくは 2～30 重量部である。反応性シリコンオイルの配合量が少なすぎると、反応性シリコンオイルを配合することによる効果が得難くなり、一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の物性（たとえば、強度および伸び）が低下するおそれがある。

[0112] その他の配合剤

本発明の摺動部材用ゴム組成物は、架橋剤をさらに含有していることが好ましい。架橋剤としては、上述したニトリルゴム組成物と同様のものを用いることができる。なお、上述したように、反応性シリコンオイルは、種類によっては、架橋剤としても作用するものもあり、そのため、本発明の摺動部材用ゴム組成物中における、架橋剤の配合量は、使用する反応性シリコンオイルの種類および配合量に応じて、適宜決定することが望ましいが、架橋剤の配合量は、カルボキシル基含有ゴム 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～50 重量部であり、より好ましくは 0.2～10 重量部、さらに好ましくは 0.2～5 重量部である。

[0113] また、本発明の摺動部材用ゴム組成物は、塩基性架橋促進剤をさらに含有していることが好ましい。塩基性架橋促進剤をさらに含有させることにより、本発明の効果がより一層顕著になる。塩基性架橋促進剤としては、上述したニトリルゴム組成物と同様のものを用いることができ、その配合量も同様とすることができる。

[0114] さらに、本発明の摺動部材用ゴム組成物には、上述した各成分に加えて、ゴム加工分野において通常使用されるその他の配合剤を配合してもよい。このような配合剤としては、たとえば、補強剤、充填材、酸化防止剤、光安定

剤、スコーチ防止剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、シランカップリング剤、架橋助剤、架橋遅延剤、発泡剤などが挙げられる。これらの配合剤の配合量は、配合目的に応じた量を適宜採用することができる。

[0115] なお、本発明の摺動部材用ゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で上述したカルボキシル基含有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、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、エチレンープロピレン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴムなどが挙げられる。

カルボキシル基含有ゴム以外のゴムを配合する場合における、摺動部材用ゴム組成物中の配合量は、カルボキシル基含有ゴム 100 重量部に対して、好ましくは 60 重量部以下、より好ましくは 30 重量部以下、さらに好ましくは 10 重量部以下である。

[0116] また、本発明の摺動部材用ゴム組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、上述した反応性シリコンオイルに加えて、可塑剤を配合してもよい。可塑剤としては、特に限定されず、ゴム加工分野において通常使用されている可塑剤を用いることもできる。可塑剤の配合量は、カルボキシル基含有ゴム 100 重量部に対して、0～20 重量部が好ましい。

[0117] 本発明の摺動部材用ゴム組成物は、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。各成分を混合する際の条件は、上述した本発明のニトリルゴム組成物と同様とすることができる。

[0118] ゴム架橋物、摺動部材用ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のニトリルゴム組成物を架橋してなるものである。また、本発明の摺動部材用ゴム架橋物は、上述した本発明の摺動部材用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、摺動部材用ゴム架橋物は、本発明のニトリルゴム組成物、摺動部材用ゴム組成物を用い、たとえば、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～12時間、特に好ましくは3分～6時間である。

[0119] また、ゴム架橋物、摺動部材用ゴム架橋物の形状、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。

[0120] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オーブン加熱、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。

[0121] 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ゴム組成物を用いて得られるものであるため、常態物性および耐寒性に優れ、かつ、油に接触させて使用した場合でも物性変化（たとえば、硬さや耐寒性の変化）が抑制されたものである。

また、このようにして得られる本発明の摺動部材用ゴム架橋物は、上述した本発明の摺動部材用ゴム組成物を用いて得られるものであるため、表面摩擦抵抗の低いものである。

[0122] このため、本発明のゴム架橋物は、上記特性を活かし、Ｏーリング、パッキン、ダイアフラム、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、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、リニアガイド装置及びボールねじ等)用のシール、バルブ及びバルブシート、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、電解質板及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、油中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、防振材などの減衰材ゴム部品；ダストカバー、自動車内装部材、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その他、化粧品、及び医薬品の分野、食品と接触する分野、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。これらのなかでも、本発明のゴム架橋物は、シール材、ベルト、ホースまたはガスケットとして好適に用いることができる。

[0123] さらに、本発明の摺動部材用ゴム架橋物は、上記特性を活かし、各種装置

の摺動部のシール部材用途に好適に用いることができる。具体的には、ベアリングシール、ハブシール、シャフトシール、オイルシール、ショックアブソーバーシール、シリンダーシール、ウェルヘッドシール、空気圧機器用シール、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、リニアガイド装置及びボールねじ等)用のシールなどに使用することができる。

実施例

[0124] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験及び評価は下記によった。

[0125] カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴムの組成

カルボキシル基含有（高飽和）ニトリル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、2 mm角のカルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴム 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、カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴム 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-ブタジエン単位および飽和化ブタジエン単位の含有割合は、カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴムを用いて、水素添加反応前と水素添加反応後のヨウ素価（JIS K 6235 による）を測定することにより算出した。

アクリロニトリル単位の含有割合は、JIS K 6383 に従い、ケルダール法により、カルボキシル基含有（高飽和）ニトリル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 *n*-ブチル単位の含有割合は、上記各単量体単位に対する残り成分として算出した。

[0126] ヨウ素価

カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴムのヨウ素価は、JIS K 6235 に準じて測定した。

[0127] ムーニー粘度（ポリマー・ムーニー、コンパウンド・ムーニー）

カルボキシル基含有（高飽和）ニトリルゴム、カルボキシル基含有アクリルゴムおよびゴム組成物のムーニー粘度（ポリマー・ムーニー、コンパウンド・ムーニー）は、JIS K 6300-1 に従って測定した（単位は [ML₁₊₄, 100℃]）。

[0128] 常態物性（引張強さ、伸び、硬さ）

ゴム組成物を、縦 15 cm、横 15 cm、深さ 0.2 cm の金型に入れ、プレス圧 10 MPa 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 時間二次架橋し、得られたシート状のゴム架橋物を 3 号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。そして、得られたこの試験片を用いて、JIS K 6251 に従い、ゴム架橋物の引張強さ、伸びを、また、JIS K 6253 に従い、デュロメータ硬さ試験機（タイプ A）を用いてゴム架橋物の硬さをそれぞれ測定した。

[0129] 耐寒性試験（TR 試験）

上記常態物性の評価と同様にしてシート状のゴム架橋物を得た後、JIS K 6261 に従い TR 試験（低温弾性回復試験）により耐寒性を測定した。TR10（単位：℃）は耐寒性の指標であり、この値が低いほど耐寒性に優れると判断できる。

[0130] 耐油浸漬試験（IRM901、IRM903）

上記常態物性の評価と同様にして、シート状のゴム架橋物を得た後、JIS K 6258 に従い、該架橋物を 150℃ に調整した試験油（IRM901 および IRM903）に、72 時間浸漬することにより、耐油浸漬試験を

行った。

なお、耐油浸漬試験においては、油浸漬後の体積膨潤度 ΔV 、油浸漬後の硬さ、油浸漬前後の硬さ変化、油浸漬後のTR10、および油浸漬前後のTR10の変化 $\Delta TR10$ の各評価を行った。

油浸漬後の体積膨潤度 ΔV （単位：％）は、油浸漬前後のゴム架橋物の体積を測定し、「 $\Delta V = ([\text{油浸漬後の体積} - \text{油浸漬前の体積}] / \text{油浸漬前の体積}) \times 100$ 」に従って算出した。

また、油浸漬後の硬さ、油浸漬前後の硬さ変化、油浸漬後のTR10、および油浸漬前後のTR10の変化 $\Delta TR10$ の各評価において、油浸漬後のゴム架橋物としては、100℃で48時間真空乾燥し、温度23℃、湿度50％の雰囲気下で充分冷却したものを用いた。

油浸漬後の硬さは、油浸漬後のゴム架橋物の硬さを、上記した方法で測定した。また、油浸漬前後の硬さ変化は、油浸漬前後のゴム架橋物の硬さから、「硬さ変化＝油浸漬後の硬さ－油浸漬前の硬さ」に従って算出した。

油浸漬後のTR10は、油浸漬後のゴム架橋物のTR10を、上記した方法で測定した。また、油浸漬前後のTR10の変化 $\Delta TR10$ は、油浸漬前後のゴム架橋物のTR10から、「 $\Delta TR10 = \text{油浸漬後のTR10} - \text{油浸漬前のTR10}$ 」に従って算出した。

[0131] 圧縮永久歪み試験

内径30mm、リング径3mmの金型を用いて、ゴム組成物を170℃で20分間、プレス圧10MPaで架橋した後、170℃で4時間二次架橋を行うことにより、Oリング状の試験片を得た。そして、得られたOリング状の試験片を用いて、Oリング状の試験片を挟んだ二つの平面間の距離をリング厚み方向に25％圧縮した状態で150℃にて168時間保持する条件で、JIS K6262に従って、Oリング圧縮永久歪みを測定した。この値が小さいほど、耐圧縮永久歪みに優れる。

[0132] 表面摩擦抵抗試験

上述した常態物性の評価と同様にして、シート状のプレス架橋物を得て、

得られたシート状のプレス架橋物について、ヘイドン式表面性測定機（商品名「HEIDON-14D」、新東科学社製）を用いて、表面摩擦抵抗の測定を行なった。なお、測定は、測定治具として、ボール圧子（SUSφ10）を用い、試験加重100g（垂直荷重N）、試験速度50mm/minの条件にて、シート状のプレス架橋物を水平に移動させた際に、ヘイドン式表面性測定機の動歪みアンプにかかる摩擦力F（単位：gf）を計測し、下記式に基づいて、摩擦係数 μ を計算した。

$$\mu = F / N$$

本試験では、シート状のプレス架橋物が静止している状態から、試験速度で一定となるまでの間、連続的に摩擦係数 μ の値を記録し、摩擦係数 μ の最大値を「静摩擦係数」、摩擦係数 μ が一定状態となった時の値を「動摩擦係数」とした。

「静摩擦係数」および「動摩擦係数」の値が小さいほど、表面摩擦抵抗が低く、摺動特性に優れると判断することができる。

[0133] 合成例1（カルボキシル基含有ニトリルゴム（R1）、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R2）の製造）

反応器に、イオン交換水180部、濃度10重量%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37.0部、マレイン酸モノn-ブチル4部、およびt-ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）0.5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57部を仕込んだ。反応器を5℃に保ち、クメンハイドロパーオキサイド（重合開始剤）0.1部を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、途中重合転化率が40%、および60%になった時点で、それぞれ1部のマレイン酸モノn-ブチルを添加し16時間重合反応を継続した。次いで、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後、水温60℃のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、カルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックス（L1）（固形分濃度約30重量%）を得た。

[0134] 次いで、得られたラテックス（L 1）に2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、ろ過して固形物（クラム）を取り出し、これを60℃で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有ニトリルゴム（R 1）を得た。カルボキシル基含有ニトリルゴム（R 1）のポリマー・ムーニー粘度〔ML₁₊₄、100℃〕は12であった。また、得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム（R 1）を構成する各単量体単位の含有割合は、アクリロニトリル単位36.7重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位5.7重量%、1,3-ブタジエン単位57.6重量%であった。

[0135] 次いで、上記にて得られたラテックス（L 1）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1,000ppmになるように、オートクレーブ中に、ラテックス（L 1）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、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックス（L 2）を得た。

[0136] そして、得られたラテックス（L 2）に2倍容量のメタノールを加えて凝固した後、ろ過して固形物（クラム）を取り出し、これを60℃で12時間真空乾燥することにより、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 2）を得た。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 2）のヨウ素価は6.5、ポリマー・ムーニー粘度〔ML₁₊₄、100℃〕は40であった。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 2）を構成する各単量体単位の含有割合は、アクリロニトリル単位35.7重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位5.7重量%、1,3-ブタジエン単位（水素化された部分も含む）58.6重量%であった。

[0137] 実施例1

バンバリーミキサを用いて、合成例1で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 2）100部に、MTカーボン（商品名「Therma x MT」、Cancarb社製、カーボンブラック）200部、側鎖型アミノ変性シリコンオイル（商品名「KF-868」、信越化学工業社製、

25℃における動粘度：90 mm²/s、官能基当量：8800 g/mol、上記式（1）において、X¹=NH₂である化合物）49.5部、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸（商品名「フォスファノールRL-210」、東邦化学社製、加工助剤）1部、および、4,4'-ジ（α,α-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（商品名「Naugard 445」、Crompton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-ジ-orthoトリルグアニジン（商品名「ノクセラーDT」、大内新興化学工業社製、塩基性架橋促進剤）2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・ダウ・エラストマー社製、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン系架橋剤）2.2部を添加して混練し、ゴム組成物を調製した。

[0138] そして、上述した方法により、コンパウンドムーニー粘度、常態物性、耐寒性試験、および耐油浸漬試験の各評価・試験を行った。結果を表1に示す。

[0139] 実施例2

実施例1において、側鎖型アミノ変性シリコンオイル49.5部の代わりに、両末端型アミノ変性シリコンオイル（商品名「X-22-161B」、信越化学工業社製、25℃における動粘度：55 mm²/s、官能基当量：1500 g/mol、上記式（7）に示す化合物）49.5部を用い、かつ、ヘキサメチレンジアミンカルバメートを使用しなかった以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0140] 実施例3

実施例2において、1,3-ジ-orthoトリルグアニジン2部の代わりに、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）」、Rhein Chemie社製、DBU60%（ジメチル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%からな

るもの、塩基性架橋促進剤) 4部を使用した以外は、実施例2と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0141] 実施例4

実施例2において、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(R2) 100部の代わりに、カルボキシル基含有ニトリルゴム(R1) 100部を使用した以外は、実施例2と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0142] 実施例5

実施例1において、側鎖型アミノ変性シリコンオイル49.5部の代わりに、両末端型エポキシ変性シリコンオイル(商品名「X-22-163B」、信越化学工業社製、25℃における動粘度: 60 mm²/s、官能基当量: 1750 g/mol、上記式(2)において、X², X³=エポキシエチルである化合物) 49.5部を用い、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.2部から0.4部に変更した以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0143] 実施例6

実施例1において、側鎖型アミノ変性シリコンオイル49.5部の代わりに、両末端型メルカプト変性シリコンオイル(商品名「X-22-167B」、信越化学工業社製、25℃における動粘度: 55 mm²/s、官能基当量: 1670 g/mol、上記式(2)において、X², X³=-SHである化合物) 49.5部を用い、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.2部から0.3部に変更した以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0144] 実施例7

実施例1において、側鎖型アミノ変性シリコンオイル49.5部の代わりに、両末端型カルボキシル変性シリコンオイル(商品名「X-22-162C」、信越化学工業社製、25℃における動粘度: 220 mm²/s、官能基当量: 2300 g/mol、上記式(2)において、X², X³=-C (

=O) OHである化合物) 49.5部を使用し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.2部から5.2部に変更した以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0145] 実施例8

実施例2において、両末端型アミノ変性シリコンオイル49.5部の代わりに、片末端型エポキシ変性シリコンオイル（商品名「X-22-173DX」、信越化学工業社製、25℃における動粘度：65mm²/s、官能基当量：4500g/mol、上記式(4)において、X⁷=エポキシエチルである化合物) 49.5部を使用し、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジンを使用せず、架橋剤として1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン（有機過酸化物）40%品（GEO Specialty Chemicals Inc製社製、バルカップ40KE）8部を使用した以外は、実施例2と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0146] 実施例9

実施例8において、片末端型エポキシ変性シリコンオイル49.5部の代わりに、側鎖型アミノ変性シリコンオイル（商品名「KF-868」、信越化学工業社製、25℃における動粘度：90mm²/s、官能基当量：8800g/mol、上記式(1)において、X¹=NH₂である化合物) 49.5部を使用した以外は、実施例8と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0147] 比較例1

実施例1において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルを使用せず、かつ、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.2部から2.6部に変更した以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0148] 比較例2

実施例1において、側鎖型アミノ変性シリコンオイル49.5部の代わ

りに、トリメリット酸トリ－２－エチルヘキシル（商品名「ADK Cizer C－８」、ADEKA社製、可塑剤）４９．５部を使用し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を２．２部から２．６部に変更した以外は、実施例１と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0149]

[表1]

表 1

	実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
配合												
カルボキシル基含有ニトリルゴム(R1)	(部)			100								
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(R2)	(部)	100	100		100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	(部)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
4,4'-ジ-(α,α -ジメチルベンジル)フェニルアミン	(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリオキシエチレンステアリン酸エーテルリン酸	(部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,3-ビス(4-ブチル-2-オキシプロピル)ベンゼン(40%品)	(部)							8	8			
ヘキサリンジアミンカルバマート	(部)	2.2			0.4	0.3	5.2			2.6	2.6	2.6
側鎖型アミノ変性シリコンオイル	(部)	49.5							49.5			
両末端型アミノ変性シリコンオイル	(部)		49.5	49.5								
両末端型エポキシ変性シリコンオイル	(部)				49.5							
両末端型カルバト変性シリコンオイル	(部)					49.5						
両末端型カルボキシル変性シリコンオイル	(部)						49.5					
片末端型エポキシ変性シリコンオイル	(部)							49.5				
トリメチル酸トリ-2-エチルヘキシル	(部)											49.5
1,3-ジ- α -トリルグアニジン	(部)	2	2		2	2	2			2	2	2
1,8-ジシアジン[5,4,0]-ウンデセン-7(60%)	(部)			4								
コンパウンドムーニー粘度		48	41	42	16	50	49	51	53	49	253	55
常態物性												
引張強さ (MPa)	15.4	15.2	15.9	16.1	18.5	13.7	11.6	17.9	15.8	16.8	16.3	16.3
伸び (%)	200	210	200	170	220	320	500	230	210	160	190	190
硬さ (DURO A)	82	84	82	82	80	81	80	82	80	91	76	76
耐寒性試験 (定伸長試験)												
TR10	(°C)	-23	-22	-22	-21	-22	-21	-21	-23	-19	-25	-25
耐油浸漬試験 (IRM901, 150°C, 72時間)												
体積膨潤度 ΔV (%)	-0.3	-1.5	-1.6	-0.3	-0.1	-0.1	-0.2	-0.5	-0.3	-0.5	-17.8	-17.8
油浸漬後の硬さ (DURO A)	83	84	83	83	82	82	81	82	82	92	92	92
油浸漬前後の硬さ変化 (DURO A)	1	0	1	1	2	1	1	0	2	1	16	16
油浸漬後のTR10	(°C)	-23	-21	-22	-22	-21	-21	-21	-23	-21	-18	-18
油浸漬前後のTR10の変化 Δ TR10	(°C)	0	1	0	-1	1	0	0	0	-2	7	7
耐油浸漬試験 (IRM903, 150°C, 72時間)												
体積膨潤度 ΔV (%)	8.0	13.0	13.4	8.0	12.1	11.8	10.4	10.9	11.7	7.3	-10.3	-10.3
油浸漬後の硬さ (DURO A)	83	86	85	83	82	82	80	82	82	92	92	92
油浸漬前後の硬さ変化 (DURO A)	1	2	3	1	2	1	0	0	2	1	16	16
油浸漬後のTR10	(°C)	-22	-21	-22	-21	-22	-23	-21	-22	-20	-17	-17
油浸漬前後のTR10の変化 Δ TR10	(°C)	1	1	0	0	0	1	0	1	-1	8	8

[0150] 表1より、カルボキシル基含有ニトリルゴム（R1）またはカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R2）に、反応性シリコンオイルを配合した場合には、コンパウンドムーニー粘度が低く加工性に優れ、優れた常態物性および耐寒性を有し、また、油浸漬による体積変化、硬さ変化および耐寒性の指標であるTR10の変化が、いずれも小さく、耐油性に優れる結果であった（実施例1～9）。

[0151] 一方、反応性シリコンオイルを配合しない場合には、コンパウンドムーニー粘度が高くなり、加工性に劣るものであった（比較例1）。また、反応性シリコンオイルの代わりに、可塑剤として、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシルを用いた場合には、油浸漬による体積変化、硬さ変化および耐寒性の指標であるTR10の変化がいずれも大きく、耐油性に劣る結果となった（比較例2）。

[0152] 実施例10

バンバリーミキサを用いて、合成例1で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R2）100部に、シリカ（商品名「ニプシルER」、東ソー・シリカ社製）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）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」、大内新興化学社製、老化防止剤）1.5部、ステアリン酸1部、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸（商品名「フォスファノールRL-210」、東邦化学社製、加工助剤）1部、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（商品名「Z-6011」、東レ・ダウコーニング社製、シランカップリング剤）1部、さらに側鎖型アミノ変性シリコンオイル（商品名「KF-868」、信越化学工業社製、25℃における動粘度：90 mm²/s、官能基当量：8800 g/mol、上記式（1）において、X¹=NH₂である化合物）5部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカルバメート（商品名「Diak #1」、デュポンダウエラストマー社製、脂肪族多

価アミン類に属するポリアミン架橋剤) 2.55部、および1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]-ウンデセン-7(DBU)(商品名「RHENOGRA N XLA-60(GE2014)」、RheinChemie社製、DBU60%(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も含む)、塩基性架橋促進剤)4部を添加して混練し、ゴム組成物を調製した。

[0153] そして、得られたゴム組成物を用いて、上述した方法により、コンパウンドムーニー粘度、常態物性、耐油浸漬試験(IRM901、油浸漬後の体積膨潤度 ΔV)、圧縮永久歪み試験、耐寒性試験および表面摩擦抵抗試験の各評価を行った。結果を表2に示す。

[0154] 実施例 1.1

実施例10において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルの使用量を5部から10部に変更し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.55部から2.51部に変更した以外は、実施例10と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0155] 実施例 1.2

実施例10において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルの使用量を5部から15部に変更し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.55部から2.46部に変更した以外は、実施例10と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0156] 実施例 1.3

実施例10において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルの使用量を5部から10部に変更し、3-アミノプロピルトリエトキシシランの使用量を1部から0部に変更し、さらにヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を2.55部から2.51部に変更した以外は、実施例10と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0157] 実施例 1.4

実施例10において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルの使用量を5部

から 10 部に変更し、ヘキサメチレンジアミンカルバメートの使用量を 2.55 部から 2.51 部に変更し、さらにステアリルアルコール（和光純薬工業社製、炭素数 18 の飽和アルコール）5 部を添加した以外は、実施例 10 と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0158]

[表2]

表 2

		実 施 例				
		10	11	12	13	14
配合						
カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(R2)	(部)	100	100	100	100	100
シリカ	(部)	50	50	50	50	50
トリメチット酸トリ-2-エチルヘキシル	(部)	5	5	5	5	5
4,4'-ジ-(α,α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	(部)	1	1	1	1	1
ホリオキシエチレンステアリン酸	(部)	1	1	1	1	1
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	(部)	1	1	1		1
側鎖型アミノ変性シリコンオイル	(部)	5	10	15	10	10
ステアリアルコール	(部)					5
ヘキサメチレンジアミンカルハメート	(部)	2.55	2.51	2.46	2.51	2.51
1,8-シアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7(60%)	(部)	4	4	4	4	4
コンパウンドムーニー粘度						
		101	91	82	88	71
常態物性						
引張強さ	(MPa)	21.0	19.0	20.0	20.5	21.7
伸び	(%)	140	150	150	260	160
硬さ (DURO A)		73	73	73	72	73
耐油浸漬試験 (IRM901,150°C,72時間)						
体積膨潤度 ΔV	(%)	-2.7	-2.6	-2.4	-2.3	-2.9
圧縮永久歪み試験 (O-リング)						
圧縮永久歪み	(%)	20.9	18.6	23.2	25.6	24.1
耐寒性試験 (定伸長試験)						
TR-10	(°C)	-21	-21	-21	-21	-22
表面摩擦抵抗試験						
静摩擦係数		0.4	0.3	0.2	0.3	0.3
動摩擦係数		0.3	0.1	0.1	0.2	0.2

[0159] 表2より、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムと、反応性シリコンオイルおよびシリカを含有するゴム組成物を架橋して得られるゴム架橋物は

、優れた常態物性および耐油性を有するとともに、耐圧縮永久歪み性および表面摩擦抵抗にも優れる結果であった（実施例 10～14）。なお、実施例 10～14 においても、上述した方法にしたがい、耐寒性試験（TR 試験）を行なったところ、いずれも実施例 1～9 と同程度となり、耐寒性に優れるものであった。

[0160] 合成例 2（カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R3）の製造）

金属製ボトルに、イオン交換水 180 部、濃度 10 重量%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 20 部、マレイン酸モノ n-ブチル 5 部、アクリル酸 n-ブチル 35 部、および t-ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）0.5 部を、この順に仕込み、内部の気体を窒素で 3 回置換した後、1,3-ブタジエン 40 部を仕込んだ。金属製ボトルを 5℃に保ち、クメンハイドロパーオキサイド（重合開始剤）0.1 部を添加し、金属製ボトルを回転させながら 16 時間重合反応を行った。そして、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後、水温 60℃のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、カルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックス（L3）（固形分濃度約 30 重量%）を得た。

[0161] 次に、得られたラテックス（L3）に含有されるカルボキシル基含有ニトリルゴムに対して、パラジウム含有量が重量比で 1,000 ppm になるようにオートクレーブにパラジウム触媒（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、温度 50℃、水素圧 3 MPa で 6 時間水素添加反応を行い、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R3）のラテックス（L4）を得た。

[0162] そして、得られたラテックス（L4）に 2 倍容量のメタノールを加えてゴムを凝固した後、60℃で 12 時間真空乾燥してカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R3）を得た。カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R3）は、ヨウ素価が 10、カルボキシル基含有量が 2.5×10^{-2} ephr、ポリマームーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）が 45 であった。そして、カ

ルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 3）のヨウ素価から計算した不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位の含有量は6.6重量%であった（残存する炭素－炭素二重結合を有する1,3-ブタジエン単位を1単量体単位として計算）。

また、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 3）の組成は、アクリロニトリル単位22重量%、1,3-ブタジエン単位（水素化された部分も含む）44重量%、マレイン酸モノn-ブチル単位4重量%およびアクリル酸n-ブチル単位30重量%であった。

なお、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R 3）を製造する際には、ハロゲン原子を有する単量体を用いなかったため、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合は0重量%であった。

[0163] 合成例3（カルボキシル基含有アクリルゴム（R 4）の製造）

温度計、攪拌装置を備えた重合反応器に、水200部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、アクリル酸エチル49部、アクリル酸n-ブチル49部、およびマレイン酸モノn-ブチル2部を仕込み、減圧脱気および窒素置換を2度行って酸素を十分に除去した後、クメンハイドロパーオキサイド0.005部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.002部を加えて常圧下、温度30℃で乳化重合を開始し、重合転化率95%に達するまで反応させた。得られた乳化重合液を塩化カルシウム溶液で凝固し、水洗、乾燥してカルボキシル基含有アクリルゴム（R 4）を得た。カルボキシル基含有アクリルゴム（R 4）の組成は、アクリル酸エチル単位49重量%、アクリル酸n-ブチル単位49重量%、およびマレイン酸モノn-ブチル単位2重量%であり、ポリマームーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）は35であった。また、カルボキシル基含有アクリルゴム（R 4）を製造する際には、重合において、ジエン類などの、不飽和の炭素－炭素二重結合を有する状態で含有されることとなる単量体を使用しなかったため、不飽和の炭素－炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合は0重量%であった。さらに、また、カルボキシル基含有アクリルゴム（R 4）を製造する際に、ハロゲン原子を有す

る単量体も用いなかったため、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合も0重量%であった。

[0164] 実施例 1 5

バンバリーミキサを用いて、合成例2で得られたカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(R3)100部に、FEFカーボンブラック(商品名「シーストSO」、東海カーボン社製)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)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「ナウガード445」、Crompton社製、老化防止剤)1.5部、ステアリン酸(架橋促進助剤)1部、および、側鎖型アミノ変性シリコンオイル(商品名「KF-865」、信越化学工業社製、25℃における動粘度:90mm²/s、官能基当量:5000g/mol、上記式(6)に示す化合物)10部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカルバメート(商品名「Diak#1」、デュボンダウエラストマー社製、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン架橋剤)1.2部、および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、DBU60%(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も含む)、塩基性架橋促進剤)4部を配合して、混練することにより、ゴム組成物を得た。

[0165] そして、得られたゴム組成物を用いて、上述した方法により、常態物性および表面摩擦抵抗の各評価を行った。結果を表3に示す。

[0166] 実施例 1 6

実施例15において、側鎖型アミノ変性シリコンオイル10部の代わりに、両末端型アミノ変性シリコンオイル(商品名「X-22-161B」、信越化学工業社製、25℃における動粘度:55mm²/s、官能基当量:1500g/mol、上記式(7)に示す化合物)10部を用いた以外は、

実施例 15 と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0167] 実施例 17

バンバリーミキサを用いて、合成例 3 で得られたカルボキシル基含有アクリルゴム (R4) 100 部に、FEF カーボンブラック (商品名「シースト SO」、東海カーボン社製) 60 部、4, 4'-ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (商品名「ナウガード 445」、Crompton 社製、老化防止剤) 2 部、ステアリン酸 (架橋促進剤) 2 部、および、側鎖型アミノ変性シリコンオイル (商品名「KF-865」、信越化学工業社製、25℃における動粘度: 90 mm²/s、官能基当量: 5000 g/mol、上記式 (6) に示す化合物) 10 部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカルバメート (商品名「Diak #1」、デュポンドウエラストマー社製、脂肪族多価アミン類に属するポリアミン架橋剤) 0.6 部、および1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -ウンデセン-7 (DBU) (商品名「RHENOGRA XLA-60 (GE2014)」、Rhein Chemie 社製、DBU 60% (ジnkジアルキルジフォスフェイト塩になっている部分も含む)、塩基性架橋促進剤) 4 部を配合して、混練することにより、ゴム組成物を得た。

[0168] そして、得られたゴム組成物を用いて、上述した方法により、常態物性および表面摩擦抵抗の各評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0169] 比較例 3

実施例 15 において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルを使用しなかった以外は、実施例 15 と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0170] 比較例 4

実施例 15 において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルを使用せず、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシルを15部使用した以外は、実施例 1

5と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0171] 比較例5

実施例17において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルを使用しなかった以外は、実施例17と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0172] 比較例6

実施例17において、側鎖型アミノ変性シリコンオイルを使用せず、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）を10部使用した以外は、実施例17と同様にしてゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0173]

[表3]

表 3

	実 施 例			比 較 例		
	15	16	17	3	4	5
6						
配合						
カルボキシル基含有高飽和ニトリコーム(R3) (部)	100	100	-	100	100	-
カルボキシル基含有アクリルコーム(R4) (部)	-	-	100	-	-	100
カーボンブラック (部)	50	50	60	50	50	60
側鎖型アミノ変性シリコンオイル (部)	10	-	10	-	-	-
両末端型アミノ変性シリコンオイル (部)	-	10	-	-	-	-
ポリエーテルエステル系可塑剤 (部)	-	-	-	-	-	10
トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル(可塑剤) (部)	5	5	-	5	15	-
ステアリン酸 (部)	1	1	2	1	1	2
4,4'-ジ-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (部)	1.5	1.5	2	1.5	1.5	2
ヘキサメチレンジアミンカルバメート (部)	1.2	1.2	0.6	1.2	1.2	0.6
1,8-ジアザビシシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7 (部)	4	4	4	4	4	4
常態物性						
引張強さ (MPa)	17.0	16.1	8.3	20.9	18.2	10.8
伸び (%)	240	170	220	270	290	200
硬さ (DURO A)	69	69	64	70	66	65
表面摩擦抵抗試験						
静摩擦係数	0.5	0.4	1.2	1.8	1.5	2.0
動摩擦係数	0.3	0.3	0.8	1.4	1.0	1.7
						1.3

[0174] 表3より、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（R3）およびカルボキシル基含有アクリルゴム（R4）に、それぞれ反応性シリコンオイルを配合した場合には、得られるゴム架橋物は、静摩擦係数および動摩擦係数のいずれも低く、表面摩擦抵抗に優れる結果となり、表面摩擦抵抗に優れることから、摺動部のシール部材用として好適であることが確認できた（実施例15～17）。

[0175] 一方、反応性シリコンオイルを配合しない場合には、可塑剤の量および種類にかかわらず、静摩擦係数および動摩擦係数のいずれも高くなり、表面摩擦抵抗に劣る結果となった（比較例3～6）。

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシル基含有ニトリルゴムと、反応性シリコーンオイルとを含有するニトリルゴム組成物。
- [請求項2] 前記カルボキシル基含有ニトリルゴムのヨウ素価が120以下である請求項1に記載のニトリルゴム組成物。
- [請求項3] 前記カルボキシル基含有ニトリルゴムが、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位5～60重量%、カルボキシル基含有単量体単位0.1～20重量%および共役ジエン単量体単位15～94.9重量%を含有する請求項1または2に記載のニトリルゴム組成物。
- [請求項4] 前記反応性シリコーンオイルが、水酸基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリル基、およびメタクリル基からなる群より選択される少なくとも1つの反応性基を有する請求項1～3のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。
- [請求項5] シリカをさらに含有する請求項1～4のいずれかに記載のニトリルゴム組成物。
- [請求項6] カルボキシル基含有単量体単位を0.1～20重量%の割合で含有し、不飽和の炭素-炭素二重結合を有する単量体単位の含有割合が20重量%以下、ハロゲン原子を有する単量体単位の含有割合が5重量%以下であるカルボキシル基含有ゴムと、
 反応性シリコーンオイルとを含有する摺動部材用ゴム組成物。
- [請求項7] 前記カルボキシル基含有ゴムが、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を5～60重量%の割合で含有する高飽和ニトリルゴムである請求項6に記載の摺動部材用ゴム組成物。
- [請求項8] 前記反応性シリコーンオイルが、水酸基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、アクリル基、およびメタクリル基からなる群より選択される少なくとも1つの反応性基を有する請求項6または7に記載の摺動部材用ゴム組成物。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれかに記載のニトリルゴム組成物を架橋してな

るゴム架橋物。

[請求項10] シール材、ベルト、ホースまたはガスケットである請求項9に記載のゴム架橋物。

[請求項11] 請求項6～8のいずれかに記載の摺動部材用ゴム組成物を架橋してなる摺動部材用ゴム架橋物。

[請求項12] 摺動部のシール部材である請求項11に記載の摺動部材用ゴム架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L13/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2003-120824 A (NSK Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), paragraphs [0009], [0033] to [0034], [0066] (Family: none)	1-12
X A	JP 2002-372061 A (NSK Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), paragraphs [0055], [0068]; comparative example 13 & US 2003/0002759 A1	1, 3-5, 9-10 2, 6-8, 11-12
X A	JP 2002-302571 A (NSK Ltd.), 18 October 2002 (18.10.2002), paragraphs [0005], [0041] & US 2002/0061961 A1	1, 3-5, 9-10 2, 6-8, 11-12

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2012 (01.02.12)Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-212341 A (NSK Ltd.), 31 July 2002 (31.07.2002), paragraphs [0002], [0040] & US 2002/0061961 A1	1, 3-4, 9-10 2, 5-8, 11-12
X A	JP 9-67473 A (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), paragraphs [0015], [0025], [0050], [0075] (Family: none)	1-9, 11 10, 12
X A	JP 9-48879 A (Uchiyama Manufacturing Corp.), 18 February 1997 (18.02.1997), paragraph [0008]; examples (Family: none)	6, 8, 11-12 1-5, 7, 9-10
A	JP 2002-275312 A (NSK Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L13/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L83/04(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 (I P C))

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-120824 A (日本精工株式会社) 2003. 04. 23, 段落【0009】, 段落【0033】 - 【0034】, 段落【0066】 (ファミリーなし)	1-12
X A	JP 2002-372061 A (日本精工株式会社) 2002. 12. 26, 段落【0055】, 段落【0068】, 比較例 13 & US 2003/0002759 A1	1, 3-5, 9-10 2, 6-8, 11-12
X A	JP 2002-302571 A (日本精工株式会社) 2002. 10. 18, 段落【0005】, 段落【0041】 & US 2002/0061961 A1	1, 3-5, 9-10 2, 6-8, 11-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

米村 耕一

4 J

3 7 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X A	JP 2002-212341 A (日本精工株式会社) 2002. 07. 31, 段落【0002】, 段落【0040】 & US 2002/0061961 A1	1, 3-4, 9-10 2, 5-8, 11-12
X A	JP 9-67473 A (日本バルカー工業株式会社) 1997. 03. 11, 段落【0015】, 段落【0025】, 段落【0050】, 段落【0075】 (ファミリーなし)	1-9, 11 10, 12
X A	JP 9-48879 A (内山工業株式会社) 1997. 02. 18, 段落【0008】, 実施例 (ファミリーなし)	6, 8, 11-12 1-5, 7, 9-10
A	JP 2002-275312 A (日本精工株式会社) 2002. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-12