

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7603083号
(P7603083)

(45)発行日 令和6年12月19日(2024.12.19)

(24)登録日 令和6年12月11日(2024.12.11)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	15/02 (2006.01)	C 0 8 L	15/02
C 0 8 K	5/09 (2006.01)	C 0 8 K	5/09
C 0 8 K	3/06 (2006.01)	C 0 8 K	3/06
C 0 8 C	19/20 (2006.01)	C 0 8 C	19/20
C 0 8 J	9/06 (2006.01)	C 0 8 J	9/06
		C E Q	
		請求項の数 9 (全19頁) 最終頁に続く	
(21)出願番号	特願2022-569712(P2022-569712)	(73)特許権者	000003296
(86)(22)出願日	令和3年9月3日(2021.9.3)		デンカ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/032526		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(87)国際公開番号	WO2022/130702	(74)代理人	100088155
(87)国際公開日	令和4年6月23日(2022.6.23)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	令和5年6月14日(2023.6.14)	(74)代理人	100128381
(31)優先権主張番号	特願2020-206562(P2020-206562)		弁理士 清水 義憲
(32)優先日	令和2年12月14日(2020.12.14)	(74)代理人	100185591
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 中塚 岳
		(74)代理人	100160897
			弁理士 古下 智也
		(72)発明者	熊谷 雄志
			東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
			デンカ株式会社内
		(72)発明者	松田 英博
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム材料、ゴム組成物、加硫物、発泡体、及び、ウェットスーツ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄変性クロロプレン重合体を含有するゴム材料であって、
クロロプレンの単量体単位の含有量が、前記硫黄変性クロロプレン重合体を構成する単量体単位の全量を基準として98質量%以上であり、
当該ゴム材料の全量を基準として、前記硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄の含有量X（質量%）と、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量Y（質量%）と、が下記式（A）を満たし、
前記含有量Xが0.25～0.60質量%であり、
前記合計量Yが1.00～3.70質量%である、ゴム材料。
$$13.90X - 5.10 \leq Y \cdots (A)$$

【請求項2】

当該ゴム材料の全量を基準として、前記含有量Xと前記合計量Yとが下記式（B）を満たす、請求項1に記載のゴム材料。
$$13.90X - 4.00 \leq Y \cdots (B)$$

【請求項3】

前記合計量Yが1.40～3.70質量%である、請求項1又は2に記載のゴム材料。

【請求項4】

前記硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄、及び、前記硫黄変性クロロプレン重合体を構成しない硫黄の合計量が、当該ゴム材料の全量を基準として0.50～1.00

質量%である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のゴム材料。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のゴム材料と、加硫剤と、を含有する、ゴム組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のゴム材料と、発泡剤と、を含有する、ゴム組成物。

【請求項 7】

請求項 5 に記載のゴム組成物の加硫物。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のゴム組成物の発泡体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の発泡体を備える、ウェットスーツ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム材料、ゴム組成物、加硫物、発泡体、ウェットスーツ等に関する。

【背景技術】

【0002】

クロロプレン重合体は、優れた特性を生かし、各種分野において用いられている。例えば、クロロプレン重合体は、優れた動的特性を生かし、一般産業用ベルト、自動車用空気バネ、防振ゴム等の材料として使用されている。また、クロロプレン重合体を含有するゴム組成物を発泡させて得られる発泡体は、自動車部品、建築分野、レジャー用品等の様々な分野で使用されている。

【0003】

このような発泡体としては、クロロプレンゴム、有機過酸化物、発泡剤、軟化剤、充填剤及び補強剤を含有するゴム組成物を加熱発泡させて得られる発泡体（例えば、下記特許文献 1 参照）、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム、軟化剤及び発泡剤を含有するゴム組成物を無圧オープン加硫により発泡させて得られる発泡体（例えば、下記特許文献 2 参照）等が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2012-067235 号公報

【文献】特開平 10-298328 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者の知見によれば、クロロプレン重合体を含有するゴム組成物を発泡させて発泡体を得た際に、発泡体を経時的に収縮する場合がある。発泡体が過剰に収縮すると、シワ等が生じ得ることから、発泡後の収縮を抑制することが求められる。また、クロロプレン重合体を含有するゴム組成物に対しては、このような収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることが求められる。

【0006】

本発明の一側面は、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることが可能なゴム材料を提供することを目的とする。本発明の他の一側面は、前記ゴム材料を含有するゴム組成物を提供することを目的とする。本発明の他の一側面は、前記ゴム組成物の加硫物を提供することを目的とする。本発明の他の一側面は、前記ゴム材料の発泡体を提供することを目的とする。本発明の他の一側面は、前記発泡体を備えるウェットスーツを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面に係るゴム材料は、硫黄変性クロロプレン重合体を含有するゴム材料であって、当該ゴム材料の全量を基準として、前記硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄の含有量 X （質量％）と、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量 Y （質量％）と、が下記式（A）を満たし、前記合計量 Y が 1.00 質量％以上である。

$$13.90X - 5.10 \leq Y \quad \cdots (A)$$

【0008】

このようなゴム材料によれば、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることができる。

【0009】

本発明の他の一側面に係るゴム組成物の第1実施形態は、上述のゴム材料と、加硫剤と、を含有する。本発明の他の一側面に係るゴム組成物の第2実施形態は、上述のゴム材料と、発泡剤と、を含有する。本発明の他の一側面に係る加硫物は、第1実施形態に係るゴム組成物の加硫物である。本発明の他の一側面に係る発泡体は、第2実施形態に係るゴム組成物の発泡体である。本発明の他の一側面に係るウェットスーツは、前記発泡体を備える。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一側面によれば、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることが可能なゴム材料を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、前記ゴム材料を含有するゴム組成物を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、前記ゴム組成物の加硫物を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、前記ゴム材料の発泡体を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、前記発泡体を備えるウェットスーツを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】ゴム材料における結合硫黄の含有量と共役樹脂酸成分の含有量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

【0013】

数値範囲の「A以上」とは、A、及び、Aを超える範囲を意味する。数値範囲の「A以下」とは、A、及び、A未満の範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。「アルキル基」は、特に断らない限り、直鎖状、分岐又は環状のいずれであってもよい。

【0014】

<ゴム材料>

本実施形態に係るゴム材料は、硫黄変性クロロプレン重合体を含有する。本実施形態に係るゴム材料においては、当該ゴム材料の全量を基準として、硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄の含有量 X （質量％）と、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量 Y （

質量%)と、が下記式(A)を満たし、合計量Yが1.00質量%以上である。

$$13.90X - 5.10 \leq Y \quad \cdots (A)$$

【0015】

本実施形態に係るゴム材料を発泡することで発泡体を得ることができる。本実施形態に係るゴム材料によれば、当該ゴム材料を発泡させることにより、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることができる。本実施形態に係るゴム材料は、ゴム材料を発泡させた際に上述の発泡体を得ることが可能な状態を有していればよく、発泡させることなく各種用途において用いてよい。

【0016】

本発明者は、鋭意検討の結果、硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄の含有量Xと、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量Yと、を調整することが発泡後の収縮の抑制及び耐オゾン性の向上に有効であることを見出した上で、合計量Yが、含有量Xに対して線形的な境界を有する式(A)を満たすと共に、1.00質量%以上である場合に、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることができることを見出した。

【0017】

硫黄変性クロロプレン重合体は、クロロプレン(2-クロロ-1,3-ブタジエン)を単量体単位(クロロプレンの単量体単位。単量体単位=構造単位)として有し、クロロプレン由来の単量体単位を有することができる。硫黄変性クロロプレン重合体としては、クロロプレンの単独重合体、クロロプレンの共重合体(クロロプレンと、クロロプレンに共重合可能な単量体との共重合体)等が挙げられ、これらの重合体の混合物を用いてもよい。硫黄変性クロロプレン重合体は、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得やすい観点から、クロロプレンの単独重合体を含んでよい。硫黄変性クロロプレン重合体のポリマー構造は、特に限定されるものではない。

【0018】

クロロプレンに共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸のエステル類((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等)、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(2-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、ブタジエン、イソプレン、エチレン、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。クロロプレンに共重合可能な単量体は1種に限定されるものではなく、例えば、クロロプレンの共重合体は、クロロプレンを含む3種以上の単量体を共重合した共重合体であってもよい。

【0019】

クロロプレンの単量体単位の含有量は、硫黄変性クロロプレン重合体を構成する単量体単位の全量を基準として、50質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、92質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、又は、99質量%以上であってよい。

【0020】

硫黄変性クロロプレン重合体は、硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄(結合硫黄、硫黄変性クロロプレン重合体に結合している硫黄)を有する。硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄は、クロロプレンの単量体単位に直接又は間接的に化学結合することにより硫黄変性クロロプレン重合体を構成している。硫黄変性クロロプレン重合体は、硫黄変性クロロプレン重合体を構成するモノスルフィド結合及び/又はポリスルフィド結合(例えばS₂~S₈)を有してよい。

【0021】

硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄(結合硫黄)の含有量Xは、ゴム材料の全量を基準として、0質量%を超え、下記の範囲であってよい。含有量Xは、発泡後の収縮を抑制しやすい観点から、0.10質量%以上、0.15質量%以上、0.20質量%以

10

20

30

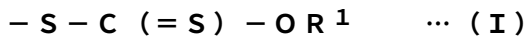
40

50

上、0.25質量%以上、0.25質量%超、0.27質量%以上、0.28質量%以上、0.30質量%以上、0.35質量%以上、0.40質量%以上、0.41質量%以上、0.42質量%以上、0.43質量%以上、0.45質量%以上、又は、0.50質量%以上であってよい。含有量Xは、優れた耐オゾン性を得やすい観点から、1.00質量%以下、0.90質量%以下、0.80質量%以下、0.70質量%以下、0.60質量%以下、0.55質量%以下、0.52質量%以下、0.50質量%以下、0.45質量%以下、0.43質量%以下、0.42質量%以下、0.41質量%以下、0.40質量%以下、0.35質量%以下、0.30質量%以下、0.28質量%以下、又は、0.27質量%以下であってよい。これらの観点から、含有量Xは、0.10～1.00質量%、0.25～0.60質量%、0.25～0.55質量%、0.25～0.50質量%、0.25～0.45質量%、0.25～0.41質量%、0.25～0.30質量%、0.30～0.60質量%、0.40～0.60質量%、0.50～0.60質量%、0.30～0.50質量%、又は、0.40～0.50質量%であってよい。含有量Xは、0.52質量%以上、0.55質量%以上、又は、0.60質量%以上であってよい。含有量Xは、JIS K 6233-1で規定される酸素燃焼フラスコ法によって測定できる。含有量Xは、例えば、硫黄変性クロロプレン重合体の重合時に用いる硫黄の使用量が増えることにより増加する傾向がある。

【0022】

硫黄変性クロロプレン重合体は、下記一般式(I)で表される構造、及び、下記一般式(II)で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも一種を分子末端に有さなくてよい(R¹は、炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は、炭素数8～20のアルキル基を示す)。



【0023】

本実施形態に係るゴム材料は、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得やすい観点から、硫黄変性クロロプレン重合体を構成しない硫黄（遊離硫黄、硫黄変性クロロプレン重合体に結合していない硫黄）を含有してよい。硫黄変性クロロプレン重合体を構成しない硫黄は、クロロプレンの単量体単位に直接及び間接的に化学結合せず、硫黄変性クロロプレン重合体を構成していない。

【0024】

硫黄変性クロロプレン重合体を構成しない硫黄（遊離硫黄）の含有量C1は、ゴム材料の全量を基準として下記の範囲であってよい。含有量C1は、発泡後の収縮を抑制しやすい観点から、0.10質量%以上、0.15質量%以上、0.20質量%以上、0.21質量%以上、0.23質量%以上、0.25質量%以上、0.28質量%以上、0.30質量%以上、0.35質量%以上、0.36質量%以上、0.38質量%以上、0.40質量%以上、又は、0.43質量%以上であってよい。含有量C1は、優れた耐オゾン性を得やすい観点から、1.00質量%以下、0.90質量%以下、0.80質量%以下、0.70質量%以下、0.60質量%以下、0.55質量%以下、0.52質量%以下、0.50質量%以下、0.45質量%以下、0.43質量%以下、0.40質量%以下、0.38質量%以下、0.36質量%以下、0.35質量%以下、0.30質量%以下、0.28質量%以下、0.25質量%以下、0.23質量%以下、又は、0.21質量%以下であってよい。これらの観点から、含有量C1は、0.10～1.00質量%、0.20～0.60質量%、0.20～0.50質量%、0.20～0.43質量%、0.20～0.40質量%、0.20～0.30質量%、0.20～0.25質量%、0.25～0.60質量%、0.30～0.60質量%、0.40～0.60質量%、0.25～0.50質量%、又は、0.25～0.43質量%であってよい。含有量C1は、0.45質量%以上、0.50質量%以上、又は、0.52質量%以上であってよい。含有量C1は、0.20質量%以下であってよい。含有量C1は、液体クロマトグラフィーによって測定できる。含有量C1は、例えば、硫黄変性クロロプレン重合体の重合時に用い

る硫黄の使用量が増えることにより増加する傾向がある。

【0025】

硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄（結合硫黄）、及び、硫黄変性クロロプレン重合体を構成しない硫黄（遊離硫黄）の合計量C2は、ゴム材料の全量を基準として、0質量%を超え、下記の範囲であってよい。合計量C2は、発泡後の収縮を抑制しやすい観点から、0.20質量%以上、0.30質量%以上、0.40質量%以上、0.45質量%以上、0.47質量%以上、0.49質量%以上、0.50質量%以上、0.55質量%以上、0.58質量%以上、0.60質量%以上、0.63質量%以上、0.65質量%以上、0.70質量%以上、0.75質量%以上、0.79質量%以上、0.80質量%以上、0.83質量%以上、0.85質量%以上、0.90質量%以上、又は、0.93質量%以上であってよい。合計量C2は、優れた耐オゾン性を得やすい観点から、2.00質量%以下、1.50質量%以下、1.20質量%以下、1.12質量%以下、1.10質量%以下、1.00質量%以下、0.97質量%以下、0.95質量%以下、0.93質量%以下、0.90質量%以下、0.85質量%以下、0.83質量%以下、0.80質量%以下、0.79質量%以下、0.75質量%以下、0.70質量%以下、0.65質量%以下、0.63質量%以下、0.60質量%以下、0.58質量%以下、0.55質量%以下、0.50質量%以下、又は、0.49質量%以下であってよい。これらの観点から、合計量C2は、0.20～2.00質量%、0.40～1.20質量%、0.40～1.00質量%、0.40～0.93質量%、0.40～0.80質量%、0.40～0.70質量%、0.40～0.60質量%、0.40～0.50質量%、0.50～1.20質量%、0.70～1.20質量%、0.80～1.20質量%、0.90～1.20質量%、0.50～1.00質量%、0.70～1.00質量%、又は、0.80～1.00質量%であってよい。合計量C2は、0.95質量%以上、0.97質量%以上、1.00質量%以上、1.10質量%以上、又は、1.12質量%以上であってもよい。合計量C2は、0.47質量%以下であってもよい。

【0026】

本実施形態に係るゴム材料は、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の共役樹脂酸成分を含有する。共役樹脂酸の塩としては、例えばアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）が挙げられる。共役樹脂酸成分は、ロジン酸類に含まれ得る化合物である。共役樹脂酸成分は、硫黄変性クロロプレン重合体を得るための重合工程で用いた乳化剤の残留物であってよく、硫黄変性クロロプレン重合体を得た後に硫黄変性クロロプレン重合体と混合されるロジン酸類に含まれていてもよい。

【0027】

「ロジン酸類」とは、共役樹脂酸、不均化ロジン酸、共役樹脂酸のアルカリ金属塩（例えば共役樹脂酸のカリウム塩）、不均化ロジン酸のアルカリ金属塩（例えば不均化ロジン酸カリウム塩）等を包含する。共役樹脂酸は、アビエチン酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸及びレボピマール酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。不均化ロジン酸としては、セスキテルペン、8,5-イソピマル酸、ジヒドロピマル酸、セコデヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、デイソプロピルデヒドロアビエチン酸、デメチルデヒドロアビエチン酸等が挙げられる。

【0028】

共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量Yは、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得る観点から、ゴム材料の全量を基準として1.00質量%以上である。合計量Yは、ガスクロマトグラフィーによって測定できる。合計量Yは、例えば、硫黄変性クロロプレン重合体の重合時に乳化剤として用いるロジン酸類の使用量、硫黄変性クロロプレン重合体を得た後に硫黄変性クロロプレン重合体と混合されるロジン酸類の使用量等が増えることにより増加する傾向がある。合計量Yとしては、アビエチン酸成分、パラストリン酸成分、ネオアビエチン酸成分及びレボピマール酸成分の含有量の合計を用いることができる。

【0029】

合計量 Y は、ゴム材料の全量を基準として下記の範囲であってよい。合計量 Y は、発泡後の収縮率及び耐オゾン性のバランスに優れる観点から、1.10 質量%以上、1.20 質量%以上、1.30 質量%以上、1.40 質量%以上、1.45 質量%以上、1.50 質量%以上、1.60 質量%以上、1.80 質量%以上、2.00 質量%以上、2.20 質量%以上、又は、2.30 質量%以上であってよい。合計量 Y は、発泡後の収縮率及び耐オゾン性のバランスに優れる観点から、10.00 質量%以下、5.00 質量%以下、4.50 質量%以下、4.00 質量%以下、3.70 質量%以下、3.60 質量%以下、3.50 質量%以下、3.30 質量%以下、3.26 質量%以下、3.20 質量%以下、3.00 質量%以下、2.50 質量%以下、2.40 質量%以下、2.30 質量%以下、2.20 質量%以下、2.00 質量%以下、1.80 質量%以下、1.60 質量%以下、1.50 質量%以下、又は、1.45 質量%以下であってよい。これらの観点から、合計量 Y は、1.00～10.00 質量%、1.20～4.00 質量%、1.20～3.70 質量%、1.20～3.00 質量%、1.20～2.50 質量%、1.20～2.30 質量%、1.20～2.20 質量%、1.40～3.70 質量%、1.50～3.70 質量%、2.00～3.70 質量%、2.20～3.70 質量%、2.30～3.70 質量%、1.40～3.20 質量%、1.50～3.20 質量%、2.00～3.20 質量%、又は、2.20～3.20 質量%であってよい。合計量 Y は、2.40 質量%以上、2.50 質量%以上、3.00 質量%以上、3.20 質量%以上、3.26 質量%以上、3.30 質量%以上、3.50 質量%以上、又は、3.60 質量%以上であってもよい。合計量 Y は、1.40 質量%以下、又は、1.30 質量%以下であってもよい。

10

20

【0030】

本実施形態に係るゴム材料において、ゴム材料の全量を基準として、硫黄変性クロロブレン重合体を構成する硫黄の含有量 X（質量%）と、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量 Y（質量%）とは、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得る観点から、下記式（A）を満たす。

$$13.90X - 5.10 \leq Y \quad \cdots (A)$$

【0031】

本実施形態に係るゴム材料において、ゴム材料の全量を基準として、硫黄変性クロロブレン重合体を構成する硫黄の含有量 X（質量%）と、共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩の合計量 Y（質量%）とは、特に優れた耐オゾン性を得やすい観点から、下記式（B）を満たしてよい。含有量 X 及び合計量 Y の相互作用が好適に得られることにより、発泡後の収縮を抑制しつつ、特に優れた耐オゾン性を有する発泡体を得やすいと推測される。但し、要因は当該内容に限定されない。

$$13.90X - 4.00 \leq Y \quad \cdots (B)$$

【0032】

本実施形態に係るゴム材料は、発泡後の収縮率及び耐オゾン性のバランスに優れると共に、特に優れた耐オゾン性を得やすい観点から、含有量 X と合計量 Y とが式（B）を満たし、含有量 X が 0.25～0.55 質量%であり、合計量 Y が 1.40 質量%以上である態様であってよい。

【0033】

本実施形態に係るゴム材料は、硫黄変性クロロブレン重合体、共役樹脂酸成分、及び、硫黄変性クロロブレン重合体を構成しない硫黄（遊離硫黄）以外の成分を含有してよい。このような成分として、硫黄変性クロロブレン重合体の重合に用いられる成分の残留物、硫黄変性クロロブレン重合体の可塑化に用いられる成分の残留物、重合後かつ可塑化前に混合される成分等が挙げられ、具体的には、各種単量体、乳化剤（共役樹脂酸成分を除く）、可塑化剤等が挙げられる。乳化剤は、重合時に添加されてよく、重合後かつ可塑化前に添加されてもよい。

40

【0034】

乳化剤としては、クロロブレンの乳化重合に用いることが可能な公知の乳化剤を用いることができる。乳化剤としては、ロジン酸類、脂肪酸類、芳香族スルホン酸ホルマリン縮

50

化合物の金属塩（例えばβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム等が挙げられる。脂肪酸類としては、脂肪酸（例えば炭素数6～22の飽和又は不飽和の脂肪酸）、脂肪酸の金属塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム）等が挙げられる。

【0035】

ゴム材料の構成材料として用いられる可塑化剤としては、テトラアルキルチウラムジスルフィド（例えば、テトラエチルチウラムジスルフィド等の、炭素数1～7のアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィド）、ジアルキルジチオカルバミン酸塩（例えば、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等の、炭素数1～7のアルキル基を有するジアルキルジチオカルバミン酸塩）などが挙げられる。

【0036】

本実施形態に係るゴム材料における可塑化剤の含有量は、ゴム材料の全量を基準として、1質量%未満、0.1質量%以下、又は、0.01質量%以下であってよい。

【0037】

本実施形態に係るゴム材料は、硫黄（例えばS₈）の存在下で、クロロプレン単独、又は、クロロプレンと他の単量体とを重合して得られる硫黄変性クロロプレン重合体を可塑化することにより得られるラテックス、及び、このラテックスを乾燥洗浄して得られるゴム材料を包含する。

【0038】

本実施形態に係るゴム材料の製造方法は、硫黄（例えばS₈）の存在下でクロロプレンを重合（例えば乳化重合）することにより硫黄変性クロロプレン重合体を得る重合工程を備える。重合工程では、クロロプレンを単独で重合させてよく、クロロプレンと、クロロプレンに共重合可能な上述の単量体と、を重合させてよい。重合工程では、硫黄及び共役樹脂酸成分の存在下でクロロプレンを重合（例えば乳化重合）することにより重合体を得ることができる。重合工程では、共役樹脂酸成分を乳化剤として用いて乳化重合することが可能であり、共役樹脂酸成分を含むロジン酸類を乳化剤として用いて乳化重合することができる。

【0039】

重合工程では、クロロプレン重合体（例えばクロロプレン重合体の主鎖）に硫黄を導入することが可能であり、例えば、モノスルフィド結合及び／又はポリスルフィド結合（S₂～S₈）を導入することができる。硫黄（例えばS₈）の使用量は、単量体（重合させる単量体の合計）100質量部に対して0.30～0.85質量部であってよい。

【0040】

重合工程において乳化重合を行う場合、乳化重合開始時の乳化液（例えば水性乳化液）のpHは、10.5以上であってよい。「乳化液」とは、乳化重合開始直前の、クロロプレンと他の成分（クロロプレンに共重合可能な単量体、乳化剤、硫黄等）との混合液である。「乳化液」は、これらの他の成分の後添加、分割添加等によりその組成が順次変わる場合も包含する。乳化液のpHが10.5以上であることで、重合中のポリマー析出等を防止し、安定的に重合を制御することができる。乳化剤としてロジン酸類を用いた場合に当該効果を特に好適に得ることができる。乳化液のpHは、乳化重合時に存在している水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ成分量により調整できる。

【0041】

重合の重合温度は、重合制御性及び生産性に優れる観点から、0～55℃又は30～55℃であってよい。

【0042】

重合開始剤としては、通常のラジカル重合で用いられる化合物を用いることが可能であ

10

20

30

40

50

り、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を用いることができる。重合の重合率は、60～90%又は70～80%であってよい。目的の重合率が得られた後、重合停止剤（重合禁止剤）を加えて重合を停止させることができる。重合停止剤としては、ジエチルヒドロキシルアミン、チオジフェニルアミン、4-tert-ブチルカテコール、2,2'-メチレンビス-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。

【0043】

本実施形態に係るゴム材料の製造方法は、重合工程後に、共役樹脂酸成分を含むロジン酸類を、硫黄変性クロロプレン重合体を含有する重合後の重合液（例えば、乳化重合後の水性乳化液）に添加してよい。

【0044】

本実施形態に係るゴム材料の製造方法は、重合工程後に、未反応の単量体を除去する除去工程を備えてよい。未反応の単量体は、常法の減圧蒸留等により除去できる。

【0045】

本実施形態に係るゴム材料の製造方法は、重合工程後に、硫黄変性クロロプレン重合体を可塑化する可塑化工程を備えてよい。この場合、ゴム材料のムーニー粘度を低下させることができる。可塑化工程では、硫黄変性クロロプレン重合体と可塑化剤とを混合してよく、これにより、硫黄変性クロロプレン重合体の分子鎖を切断することができる。可塑化剤は、硫黄変性クロロプレン重合体を含有する重合後の重合液（例えば、乳化重合後の水性乳化液）に添加してよい。可塑化剤は、未反応の単量体の除去の前又は後のいずれに添加してもよく、未反応の単量体の除去の前及び後の双方で添加してもよい。

【0046】

本実施形態に係るゴム材料の製造方法は、重合工程及び可塑化工程後に、ゴム材料を単離する単離工程を備えてよい。単離工程では、常法の凍結－凝固法でゴム材料を単離してよい。

【0047】

本実施形態に係るゴム材料の製造方法は、重合工程及び可塑化工程後、かつ、単離工程の前に、重合液のpHを調整するpH調整工程を備えてよい。pH調整工程では、凝集物の発生を抑制することによりゴム材料の単離が容易化しやすい観点から、pHを5.5～7.5に調整できる。pHは、例えば、酢酸等の酸で調整できる。

【0048】

<ゴム組成物>

本実施形態に係るゴム組成物（硫黄変性クロロプレンゴム組成物）は、本実施形態に係るゴム材料を含有し、当該ゴム材料とは異なる添加剤を更に含有する。本実施形態に係るゴム組成物は、ロール、バンパリーミキサー、押出機等を用いてゴム材料を添加剤と混合することによりコンパウンド組成物として得ることができる。

【0049】

添加剤としては、クロロプレン重合体の重合、可塑化、pH調整等を経て得られたゴム材料と混合される公知の成分を用いることができる。添加剤としては、加硫剤、発泡剤、加工助剤、安定剤、金属化合物（加硫剤に該当する化合物を除く）、可塑剤、充填剤等が挙げられる。本実施形態に係るゴム組成物は、本実施形態に係るゴム材料と、加硫剤と、を含有する態様であってよい。また、本実施形態に係るゴム組成物は、本実施形態に係るゴム材料と、発泡剤と、を含有する態様であってよい。本実施形態に係るゴム組成物は、本実施形態に係るゴム材料と、加硫剤と、発泡剤と、を含有してよい。

【0050】

加硫剤としては、金属酸化物等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、四酸化三鉛、三酸化鉄、二酸化チタン、酸化カルシウム、ハイドロタルサイト等が挙げられる。加硫剤の含有量は、ゴム材料100質量部に対して3～15質量部であってよい。

【0051】

10

20

30

40

50

発泡剤としては、有機系発泡剤、無機系発泡剤（炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム等）などが挙げられる。発泡剤は、高い発泡倍率を得やすい観点から、有機系発泡剤を含んでよい。有機系発泡剤としては、ヒドラジド系発泡剤、ニトロソ系発泡剤、アゾ系発泡剤等が挙げられる。有機系発泡剤は、高い発泡倍率を得やすい観点から、ヒドラジド系発泡剤を含んでよい。ヒドラジド系発泡剤としては、p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、ヒドラジカルボンアミド等が挙げられる。ニトロソ系発泡剤としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等が挙げられる。アゾ系発泡剤としては、ジアゾアミンベンゼン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バリウムアゾジカルボキシレート等が挙げられる。発泡剤の含有量は、ゴム材料100質量部に対して1~20質量部、3~15質量部又は5~10質量部であってよい。

10

【0052】

加工助剤としては、ステアリン酸等の脂肪酸；ポリエチレン等のパラフィン系加工助剤（パラフィンワックス）；脂肪酸エステル；脂肪酸アミド；硫黄ファクチスなどが挙げられる。加工助剤の含有量は、ゴム材料100質量部に対して0.5~5質量部であってよい。

【0053】

安定剤は、貯蔵時のムーニー粘度の変化を防止するために用いることができる。安定剤としては、フェニル- α -ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-フェニルフェノール、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス-（6-tert-ブチル-3-メチルフェノール）等が挙げられる。

20

【0054】

金属化合物は、ゴム材料の加硫速度を調整するため、又は、ゴム材料の脱塩酸反応によって生じる塩化水素等の塩素源を吸着して、ゴム材料が劣化することを抑制するために添加可能な化合物である。金属化合物としては、亜鉛、チタン、マグネシウム、鉛、鉄、ベリリウム、カルシウム、バリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン等の酸化物又は水酸化物などが挙げられる。金属化合物の含有量は、特に限定するものではないが、ゴム材料を用いて得られる発泡体の引き裂き強度が向上しやすい観点から、ゴム材料100質量部に対して3~15質量部であってよい。

30

【0055】

可塑剤は、ゴム材料の硬度を下げて（発泡効率を向上させて）、発泡体の風合いを向上させるために用いることができる。可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート（別名：アジピン酸ビス（2-エチルヘキシル））、ホワイトオイル、シリコンオイル、ナフテンオイル（例えばナフテン系プロセスオイル）、アロマオイル（例えばアロマ系プロセスオイル）、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート等が挙げられる。可塑剤の含有量は、特に限定するものではないが、発泡体の引き裂き強度を維持しつつ、発泡後の収縮率及び耐オゾン性のバランスに優れた発泡体を得やすい観点から、ゴム材料100質量部に対して、0質量部を超え50質量部以下であってよい。

【0056】

充填剤は、ゴム材料の補強材として添加可能な成分である。充填材としては、カーボンブラック、デキシークレー、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム等が挙げられる。充填材の含有量は、特に限定するものではないが、ゴム材料の成形加工性を維持しつつ、発泡後の収縮率及び耐オゾン性のバランスに優れた発泡体を得やすい観点から、ゴム材料100質量部に対して、0質量部を超え100質量部以下であってよい。

40

【0057】

本実施形態に係るゴム組成物におけるポリイソブチレンの含有量は、ゴム材料100質量部に対して、3質量部以下、1質量部以下、0.1質量部以下、又は、0.01質量部以下であってよく、0質量部であってもよい。本実施形態に係るゴム組成物におけるハウ酸の含有量は、ゴム材料100質量部に対して、0.01質量部未満、0.001質量部

50

以下、又は、0.0001質量部以下であってよく、0質量部であってもよい。

【0058】

本実施形態に係るゴム材料の含有量は、ゴム組成物の全質量を基準として下記の範囲であってよい。ゴム材料の含有量は、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得やすい観点から、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、又は、50質量%以上であってよい。ゴム材料の含有量は、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得やすい観点から、90質量%以下、80質量%以下、70質量%以下、60質量%以下、又は、55質量%以下であってよい。これらの観点から、ゴム材料の含有量は、10～90質量%、30～80質量%、又は、40～60質量%であってよい。

10

【0059】

＜加硫物、発泡体、成形品、積層体及びウェットスーツ＞

本実施形態に係る加硫物は、本実施形態に係るゴム材料を用いて得られる加硫物である。本実施形態に係る加硫物は、本実施形態に係るゴム材料の加硫物、又は、本実施形態に係るゴム組成物の加硫物であり、本実施形態に係るゴム材料、又は、本実施形態に係るゴム組成物を加硫することにより得ることができる。例えば、本実施形態に係る加硫物は、本実施形態に係るゴム材料と、加硫剤とを含有するゴム組成物を加硫することにより得ることができる。

【0060】

本実施形態に係る発泡体（発泡物）は、本実施形態に係るゴム材料を用いて得られる発泡体である。本実施形態に係る発泡体は、本実施形態に係るゴム材料の発泡体、又は、本実施形態に係るゴム組成物の発泡体であり、本実施形態に係るゴム材料、又は、本実施形態に係るゴム組成物を発泡させることにより得ることができる。例えば、本実施形態に係る発泡体は、本実施形態に係るゴム材料と、発泡剤とを含有するゴム組成物を加硫することにより得ることができる。

20

【0061】

本実施形態に係る成形品は、本実施形態に係る加硫物からなる成形品（加硫物を用いた成形品）、又は、本実施形態に係る発泡体からなる成形品（発泡体を用いた成形品）であり、本実施形態に係る加硫物、又は、本実施形態に係る発泡体を成形することにより得ることができる。成形品としては、伝動ベルト、コンベヤベルト、防振ゴム、空気バネ（例えば自動車用空気バネ）、ホース（ホース製品）、スポンジ（スポンジ製品）等が挙げられる。ゴム組成物の構成成分（ゴム材料、加硫剤、発泡剤等）を混合した後、所望する形状に成形し、さらに、加硫処理及び／又は発泡処理を施して成形品を得てよい。また、ゴム組成物の構成成分を混合した後、加硫処理及び／又は発泡処理を施し、さらに、所望する形状に成形して成形品を得てもよい。

30

【0062】

本実施形態に係る積層体の第1態様は、本実施形態に係る加硫物と、当該加硫物に積層された繊維基材と、を備える。本実施形態に係る積層体の第2態様は、本実施形態に係る発泡体と、当該発泡体に積層された繊維基材と、を備える。対向する面を加硫物又は発泡体が有している場合、加硫物又は発泡体の一方面又は両面に繊維基材が積層されていてよい。繊維基材としては、ポリエステル繊維、ナイロン繊維等のジャージ布などが挙げられる。本実施形態に係る積層体の第2態様は、ウェットスーツ用の生地として用いることができる。

40

【0063】

本実施形態に係るウェットスーツは、本実施形態に係る発泡体を備えるウェットスーツである。本実施形態に係るウェットスーツは、上述の第2態様に係る積層体を備えており、本実施形態に係る発泡体と、当該発泡体に積層された繊維基材と、を備えている。本実施形態に係るウェットスーツは、例えば、本実施形態に係る発泡体を所望の厚さにスライス加工して得られた発泡基材の一方面又は両面に繊維基材を積層（ラミネート）して生地を得た後、当該生地を縫製することで得ることができる。

50

【実施例】

【0064】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0065】

<ゴム材料の作製>

(実施例1)

内容積30Lの重合缶に、クロロプレン（単量体）100質量部、硫黄0.40質量部、純水120質量部、共役樹脂酸系ロジン酸（商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製）カリウム塩Aを2.99質量部、水酸化ナトリウム0.82質量部、及び、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.5質量部を添加した。重合開始剤として過硫酸カリウム0.1質量部を添加した後、重合温度40℃にて窒素気流下で重合を行った。重合率70%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合終了後のこの重合液に共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩B（共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aと同内容）0.52質量部を添加した。その後、減圧蒸留して未反応の単量体を除去することにより可塑化前のラテックス（重合終了ラテックス）を得た。

【0066】

続いて、この可塑化前のラテックスに、クロロプレン3.0質量部、テトラエチルチウラムジスルフィド（商品名「ノクセラーTET」、大内新興化学工業株式会社製）2.0質量部、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩0.05質量部、及び、ラウリル硫酸ナトリウム0.05質量部からなる可塑化剤乳化液を添加した後、攪拌しながら温度50℃で1時間保持して可塑化することにより可塑化後のラテックスを得た。

【0067】

その後、この可塑化後のラテックスを冷却した後、酢酸を添加してpHを6.0に調整した。続いて、常法の凍結-凝固法で単離することにより、硫黄変性クロロプレン重合体等を含むゴム材料を得た。

【0068】

(実施例2)

硫黄の使用量を0.40質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を3.85質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を1.24質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0069】

(実施例3)

硫黄の使用量を0.40質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を4.30質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0.88質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0070】

(実施例4)

硫黄の使用量を0.49質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を3.01質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0.46質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0071】

(実施例5)

硫黄の使用量を0.50質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を4.22質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0.98質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0072】

(実施例6)

硫黄の使用量を 0.60 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 3.71 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 1.41 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0073】

(実施例 7)

硫黄の使用量を 0.58 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 3.03 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 0.45 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0074】

(実施例 8)

硫黄の使用量を 0.60 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 1.87 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 1.12 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0075】

(実施例 9)

硫黄の使用量を 0.66 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 3.31 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 1.27 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0076】

(実施例 10)

硫黄の使用量を 0.66 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 4.53 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 3.67 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0077】

(実施例 11)

硫黄の使用量を 0.68 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 4.55 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 2.72 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0078】

(実施例 12)

硫黄の使用量を 0.77 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 3.44 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 3.97 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0079】

(実施例 13)

硫黄の使用量を 0.77 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A の使用量を 4.07 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 4.12 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0080】

(比較例 1)

硫黄の使用量を 0.34 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A に代えて不均化ロジン酸カリウム塩（商品名「バンディス G-25K」、ハリマ化成株式会社製）4.03 質量部を使用し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 0 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0081】

(比較例 2)

硫黄の使用量を 0.50 質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 A に代えて不均化ロジン酸カリウム塩（商品名「バンディス G-25K」、ハリマ化成株式会社製）3.95 質量部を使用し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩 B の使用量を 0 質量部に変更したことを除き実施例 1 と同様に操作することによりゴム材料を得た。

10

20

30

40

50

【0082】

(比較例3)

硫黄の使用量を0.50質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を1.83質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0083】

(比較例4)

硫黄の使用量を0.60質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aに代えて不均化ロジン酸カリウム塩（商品名「バンディスG-25K」、ハリマ化成株式会社製）3.82質量部を使用し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

10

【0084】

(比較例5)

硫黄の使用量を0.66質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を3.05質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0.65質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0085】

(比較例6)

硫黄の使用量を0.67質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を1.76質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

20

【0086】

(比較例7)

硫黄の使用量を0.71質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を4.34質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0.67質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0087】

(比較例8)

硫黄の使用量を0.77質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を4.21質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を0.92質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

30

【0088】

(比較例9)

硫黄の使用量を0.82質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Aの使用量を3.81質量部に変更し、共役樹脂酸系ロジン酸カリウム塩Bの使用量を4.63質量部に変更したことを除き実施例1と同様に操作することによりゴム材料を得た。

【0089】

<ゴム材料中の結合硫黄の含有量Xの測定>

上述のゴム材料をベンゼン：メタノール＝3：5（質量比）の混合溶液で精製した後に凍結乾燥することにより試料を得た。この試料を用いて、JIS K 6233-1で規定される酸素燃焼フラスコ法によってゴム材料中の結合硫黄（硫黄変性クロロプレン重合体を構成する硫黄）の含有量X（単位：質量%）を測定した。含有量Xの測定結果、上述の式（A）の左辺に相当する値A（ $=13.90X-5.10$ ）、及び、上述の式（B）の左辺に相当する値B（ $=13.90X-4.00$ ）を表1及び表2に示す。

40

【0090】

<ゴム材料中の遊離硫黄の含有量C1の測定>

上述のゴム材料を裁断することにより試験片を得た。この試験片20mgをTHF（テトラヒドロフラン）10gに溶解することにより得られた溶液を用いて液体クロマトグラフィーを下記条件で行った。液体クロマトグラフィーの測定結果より遊離硫黄（硫黄変性クロロプレン重合体を構成しない硫黄）のピーク面積を求めた。

50

【0091】

[液体クロマトグラフィーの条件]

- ・使用カラム：Shodex KF-803L
- ・検出器：UV（UV検出波長264nm）
- ・カラム温度：40℃
- ・流量：1mL/min

【0092】

遊離硫黄におけるピーク面積と含有量との関係を示す検量線を用いて、上述の測定で得られたピーク面積に対応するTHF溶液中の遊離硫黄の含有量（単位：ppm）を得た。検量線は、硫黄の含有量が1ppm及び10ppmである2種のTHF溶液を用いて別途作成した。次に、THF溶液中の遊離硫黄の含有量を用いてゴム材料中の遊離硫黄の含有量C1（単位：質量%）を得た。含有量C1の測定結果、及び、含有量Xと含有量C1との合計量（硫黄総量）C2を表1及び表2に示す。

10

【0093】

<ゴム材料中の共役樹脂酸成分の合計量Yの測定>

上述のゴム材料を裁断することにより試験片を得た。コンデンサー付属のナス型フラスコにこの試験片3.0gを入れた後、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物（ETA溶液）で抽出することにより得られた抽出物を塩酸で酸処理し、塩酸で50mLに定容した。定容した液を用いてガスクロマトグラフィーを下記条件で行った。ガスクロマトグラフィーの測定結果より、アビエチン酸成分（アビエチン酸及びその塩。他の共役樹脂酸についても同様）、パラストリン酸成分、ネオアビエチン酸成分及びレボピマール酸成分のそれぞれの共役樹脂酸成分のピーク面積を求めた。

20

【0094】

[ガスクロマトグラフィーの条件]

- ・使用カラム：FFAP 0.32mmφ×25m（膜厚0.3μm）
- ・検出器：FID
- ・カラム温度：200℃→250℃
- ・昇温速度：10℃/min
- ・注入口温度：270℃
- ・検出器温度：270℃
- ・注入量：2μL

30

【0095】

共役樹脂酸成分におけるピーク面積と含有量との関係を示す検量線を用いて、アビエチン酸成分、パラストリン酸成分、ネオアビエチン酸成分及びレボピマール酸成分のそれぞれの共役樹脂酸成分について、上述の測定で得られたピーク面積に対応するETA溶液中の共役樹脂酸成分の含有量（単位：g/mL）を得た。検量線は、アビエチン酸成分、パラストリン酸成分、ネオアビエチン酸成分及びレボピマール酸成分のそれぞれの共役樹脂酸成分について、共役樹脂酸成分の含有量が1g/mL、2.5g/mL及び5g/mLである3種のETA溶液を用いて別途作成した。次に、ETA溶液中の共役樹脂酸成分の含有量を用いてゴム材料中のアビエチン酸成分、パラストリン酸成分、ネオアビエチン酸成分及びレボピマール酸成分のそれぞれの含有量（単位：質量%）を得た。

40

【0096】

ゴム材料中のアビエチン酸成分、パラストリン酸成分、ネオアビエチン酸成分及びレボピマール酸成分の含有量の和を共役樹脂酸成分（共役樹脂酸及び共役樹脂酸の塩）の合計量Y（単位：質量%）として得た。共役樹脂酸成分の合計量Yの測定結果、合計量Yと値Aとの大小関係、及び、合計量Yと値Bとの大小関係を表1及び表2に示す。また、含有量X（結合硫黄量）と合計量Y（共役樹脂酸成分量）との関係を図1に示す。

【0097】

<発泡体の作製>

JIS K 6299に準拠して、上述のゴム材料100質量部、酸化亜鉛（商品名「酸

50

化亜鉛２種」、堺化学工業株式会社製）５質量部、酸化マグネシウム（商品名「キョーワマグ１５０」、協和化学工業株式会社製）４質量部、*p*，*p*′-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド（商品名「セルマイクス」、三協化成株式会社製）８質量部、ステアリン酸１質量部、パラフィンワックス（商品名「Paraffin Wax-130」、日本精蠟株式会社製）１質量部、脂肪酸エステル系滑剤（商品名「WB-212」、エスアンドエスジャパン株式会社製）２質量部、オクチル化ジフェニルアミン（商品名「ノンフレックスOD-3」、精工化学株式会社製）１質量部、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル（商品名「ノックラックNBC」、大内新興化学工業株式会社製）１質量部、ナフテン系プロセスオイル（商品名「NP-24」、出光興産株式会社製）１５質量部、アロマ系プロセスオイル（商品名「AH-16」、出光興産株式会社製）２０質量部、カーボンブラック（商品名「N990」、Cancarb社製）１０質量部、デキシークレー（商品名「デキシークレー」、Vanderbilt社製）１０質量部、及び、硫黄ファクテス（商品名「黒サブ２１」、天満サブ化工株式会社製）１５質量部を混合した後に混練することにより未加硫ゴムコンパウンドを得た。混練は、ロール温度を４０℃に設定した８インチロールを用いた練ロール機により行った。

【００９８】

上述の未加硫ゴムコンパウンドに対して、JIS K 6299に準拠してプレス加硫を２度行うことにより発泡体を作製した。具体的には、１次加硫（１度目のプレス加硫）として、キャビティー領域が縦１００mm、横９５mm、高さ８mmの金型に未加硫ゴムコンパウンド１０２g（充填率１０５％）を入れ、このキャビティー領域において圧力３．５MPa、１５０℃の条件下で１０分間加硫を行った。その後、大気圧下、２３℃の条件下で１０分間静置することにより１次加硫コンパウンドを得た。続いて、２次加硫（２度目のプレス加硫）として、キャビティー領域が縦１７５mm、横１７０mm、高さ１６mmの金型に１次加硫コンパウンドを入れ、このキャビティー領域において圧力３．５MPa、１５５℃の条件下で２０分間加硫を行った。

【００９９】

<発泡体の評価>

（収縮率）

大気圧下、２３℃の条件下に上述の発泡体を１６８時間静置した後、発泡体の表層を厚さ２mm±０．２０mmにスライスすることにより発泡体シートを得た。スライス直後の発泡体シートの寸法を測定し、発泡体シートの縦の長さ H_0 （mm）及び横の長さ L_0 （mm）を得た。その後、大気圧下、２３℃の条件下に発泡体シートを１６８時間静置した後に発泡体シートの寸法を再度測定し、発泡体シートの縦の長さ H_1 （mm）及び横の長さ L_1 （mm）を得た。静置前後の発泡体シートの寸法を用いて、下記式より収縮率（％）を算出した。結果を表１及び表２に示す。収縮率が６．００％以下である場合を良好であると判定した。

$$\text{収縮率（％）} = \left[\left(H_0 \times L_0 - H_1 \times L_1 \right) / \left(H_0 \times L_0 \right) \right] \times 100$$

【０１００】

（オゾン試験）

JIS K 6250に準拠して試験片を作製した。JIS K 6259-1に準拠して動的オゾン劣化試験を行い、試験温度４０℃、オゾン濃度５０pphm、伸長率２０％の条件で試験片をオゾンに曝し続けた際の亀裂を観察した。亀裂は、目視で観察し、場合により拡大鏡で観察した。JIS K 6259-1に準拠して、亀裂の数によるランク付け（亀裂の数 a ）、並びに、亀裂の大きさ及び深さによるランク付け（亀裂の寸法 b ）の評価を行い、下記基準で点数付けした。また、耐オゾン性の評価指標として、亀裂の数 a 及び亀裂の寸法 b の点数の積（ $a \times b$ ）を算出した。結果を表１及び表２に示す。積（ $a \times b$ ）が９点以下である場合を良好であると判定した。

【０１０１】

[亀裂の数によるランク付け（亀裂の数 a ）]

１点：亀裂少数

3点：亀裂多数

【0102】

〔亀裂の大きさ及び深さによるランク付け（亀裂の寸法b）〕

1点：肉眼では見えないが10倍の拡大鏡では確認できるもの

2点：肉眼で確認できるもの

3点：亀裂が深くて比較的大きいもの（1mm未満）

4点：亀裂が深くて大きいもの（1mm以上3mm未満）

【0103】

【表1】

		単位	実施例												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ゴム材料の 分析結果	結合硫黄の量(X)	質量%	0.27	0.27	0.28	0.35	0.35	0.41	0.43	0.45	0.50	0.50	0.52	0.60	0.60
	遊離硫黄の量(C1)		0.20	0.23	0.21	0.28	0.23	0.38	0.36	0.38	0.43	0.43	0.45	0.52	0.52
	硫黄総量C2 (=X+C1)		0.47	0.50	0.49	0.63	0.58	0.79	0.79	0.83	0.93	0.93	0.97	1.12	1.12
	共役樹脂酸成分の量(Y)		1.45	2.29	2.33	1.45	2.29	2.25	1.45	1.21	2.09	3.66	3.26	3.30	3.66
	A (=13.90X-5.10)		-1.35	-1.35	-1.21	-0.23	-0.23	0.60	0.88	1.16	1.85	1.85	2.13	3.24	3.24
	B (=13.90X-4.00)		-0.25	-0.25	-0.11	0.87	0.87	1.70	1.98	2.26	2.95	2.95	3.23	4.34	4.34
	A≤Yの判定	—	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES
	B≤Yの判定		YES	YES	YES	YES	YES	YES	NO	NO	NO	YES	YES	NO	NO
評価結果	発泡体の収縮率	%	5.56	5.40	5.40	3.96	2.90	2.40	2.00	1.80	1.17	1.97	2.10	2.00	1.20
	オゾン 試験	亀裂の数(a)	3	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		亀裂の寸法(b)	1	2	2	2	1	2	3	3	3	2	2	3	3
		(a)×(b)	3	2	2	6	3	6	9	9	9	6	6	9	9

10

20

【0104】

【表2】

		単位	比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
ゴム材料の 分析結果	結合硫黄の量(X)	質量%	0.22	0.36	0.36	0.47	0.50	0.51	0.55	0.60	0.64
	遊離硫黄の量(C1)		0.15	0.26	0.29	0.41	0.43	0.44	0.48	0.52	0.56
	硫黄総量C2 (=X+C1)		0.37	0.62	0.65	0.88	0.93	0.95	1.03	1.12	1.20
	共役樹脂酸成分の量(Y)		0.00	0.00	0.72	0.00	1.53	0.72	2.21	2.29	3.78
	A (=13.90X-5.10)		-2.04	-0.10	-0.10	1.43	1.85	1.99	2.55	3.24	3.80
	B (=13.90X-4.00)		-0.94	1.00	1.00	2.53	2.95	3.09	3.65	4.34	4.90
	A≤Yの判定	—	YES	YES	YES	NO	NO	NO	NO	NO	NO
	B≤Yの判定		YES	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
評価結果	発泡体の収縮率	%	6.20	2.50	2.80	1.40	1.70	0.90	1.60	1.50	2.50
	オゾン 試験	亀裂の数(a)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		亀裂の寸法(b)	1	4	4	4	4	4	4	4	4
		(a)×(b)	3	12	12	12	12	12	12	12	12

30

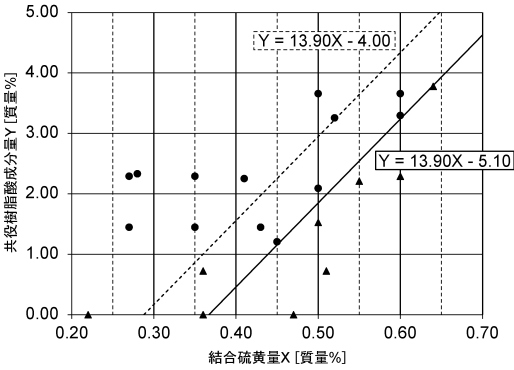
【0105】

表1及び表2に示すとおり、含有量X及び合計量Yが式(A)を満たすと共に合計量Yが1.00質量%以上であることにより、発泡後の収縮を抑制しつつ、優れた耐オゾン性を有する発泡体を得ることができることが確認できる。

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 6 3 C 11/04 (2006.01) B 6 3 C 11/04 A

東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内
(72)発明者 弓田 美沙希
東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内
(72)発明者 清藤 涯斗
東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内
審査官 三宅 澄也

(56)参考文献 特開2020-139009 (JP, A)
特開2014-070214 (JP, A)
特開2020-196784 (JP, A)
特開2020-196785 (JP, A)
国際公開第2014/157602 (WO, A1)
特開2013-144748 (JP, A)
国際公開第2020/044899 (WO, A1)
特開2013-203819 (JP, A)
特開2012-111862 (JP, A)
特開2009-191182 (JP, A)
特開2019-044116 (JP, A)
国際公開第2020/137297 (WO, A1)
特開昭60-031510 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 L
C 0 8 K
C 0 8 C
C 0 8 J