

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/145691 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 11/00 (2006.01) *C08K 5/44* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08K 5/47* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *C08L 23/28* (2006.01)
C08K 5/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058993
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 碓 怜(IKARI Satoru); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 阿部 靖(ABE Yasushi); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫(WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 2 0 番 2 9 号サクセス泉岳寺ビル 3 階薫風国際特許事務所 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, LT, 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, 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))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, AND MANUFACTURING METHOD AND VULCANIZATE THEREOF

(54) 発明の名称: ゴム組成物、その製造方法及び加硫物

(57) Abstract: Provided are: a rubber composition with which a vulcanizate of favorable formability and excellent thermal and ozone resistance can be obtained; and a manufacturing method and a vulcanizate thereof. The rubber composition is obtained by adding: 100 parts by mass of a blended rubber comprising 50-90 mass% of chloroprene rubber and 10-50 mass% of chlorinated polyethylene; 4.5-15 parts by mass of a primary vulcanizing agent for vulcanizing the chloroprene rubber and chlorinated polyethylene; and 0.5-3.5 parts by mass of a secondary vulcanizing agent for vulcanizing the chloroprene rubber. The secondary vulcanizing agent is added simultaneously with the primary vulcanizing agent or after the primary vulcanizing agent. For the primary vulcanizing agent, at least one oxide selected from magnesium oxide, calcium oxide, potassium oxide and hydrotalcite is used. For the secondary vulcanizing agent, at least one oxide selected from zinc oxide, iron oxide, lead oxide and titanium oxide is used.

(57) 要約: 成形加工性が良好で、耐熱性及びオゾン性に優れた加硫物が得られるゴム組成物、その製造方法及び加硫物を提供する。クロロプレンゴム 50~90 質量%と塩素化ポリエチレン 10~50 質量%からなるブレンドゴム 100 質量部と、クロロプレンゴム及び塩素化ポリエチレンを加硫させる一次加硫剤 4.5~15 質量部と、クロロプレンゴムを加硫させる二次加硫剤 0.5~3.5 質量部とを添加してゴム組成物とする。二次加硫剤は、一次加硫剤と同時に又は一次加硫剤よりも後に添加する。一次加硫剤は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトから選択される少なくとも 1 種の酸化物を使用し、二次加硫剤は、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも 1 種の酸化物を使用する。

WO 2015/145691 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物、その製造方法及び加硫物

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、その製造方法及び加硫物に関する。より詳しくは、クロロプレンゴムと塩素化ポリエチレンのブレンドゴムを用いたゴム組成物と、前記ゴム組成物の製造方法及び前記ゴム組成物を加硫して得られる加硫物に関する。

背景技術

[0002] クロロプレンゴムは、機械特性、耐候性及び難燃性に優れており、工業用ゴム部品の材料として広く使用されている。近年、工業用ゴム部品に要求される性能が著しく高まっており、前述した各種特性に加えて、耐オゾン性や耐熱性の向上が求められている。

[0003] クロロプレンゴムの耐熱性、耐オゾン性及び耐寒性の特性を向上させるため、クロロプレンゴムに塩素化ポリエチレンを配合したゴム組成物が提案されている（特許文献1参照）。クロロプレンゴムにエチレンープロピレンージェン共重合ゴムを配合することにより、加硫物や成形品の耐熱性向上及び耐オゾン性向上を図ったゴム組成物もある（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-106227号公報

特許文献2：特開2008-195870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1や2に記載のゴム組成物は、クロロプレンゴムを単独で使用したゴム組成物に比べて、加硫物や成形品の耐熱性や耐オゾン性を向上させることができる。しかしながら、工業用ゴム部品、特に自動車用ゴム部品として用いられるものには、更に高い耐熱性及び耐オゾン性が要求されており十

分とはいえない。特に特許文献 1 に記載のゴム組成物は、スコーチタイムが短く成形加工性にも課題がある。

[0006] 本発明は、ゴム組成物のスコーチタイムを成形加工に適した範囲にすることができると共に、耐熱性及びオゾン性に優れた加硫物が得られるゴム組成物、その製造方法及び加硫物を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るゴム組成物は、クロロプレンゴム 50～90 質量%と塩素化ポリエチレン 10～50 質量%からなるブレンドゴム 100 質量部と、前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴム及び塩素化ポリエチレンを加硫させる一次加硫剤 4.5～15 質量部と、前記一次加硫剤と同時又は前記一次加硫剤よりも後に添加され、前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴムを加硫させる二次加硫剤 0.5～3.5 質量部とを含有したものである。前記一次加硫剤は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトから選択される少なくとも 1 種の酸化物であり、前記二次加硫剤は、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも 1 種の酸化物である。

ゴム組成物は、前記ブレンドゴム 100 質量部あたり、加硫遅延剤 0.1～2 質量部を含有していてもよい。前記加硫遅延剤としては、チアゾール系化合物、チウラム系化合物及びスルフェンアミド系化合物のうち少なくとも 1 種の化合物を用いることができ、具体的には、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド及び N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドがある。

[0008] 本発明に係るゴム組成物の製造方法は、クロロプレンゴム 50～90 質量%と塩素化ポリエチレン 10～50 質量%からなるブレンドゴム 100 質量部と、前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴム及び塩素化ポリエチレンを加硫させる一次加硫剤 4.5～15 質量部を添加し混練する一次配合工程と、前記一次配合工程で得た混練物における前記ブレンドゴム 100 質量部あたり前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴムを加硫させる二次加硫剤 0.5～

3. 5質量部を添加し混練する二次配合工程とを有する。前記一次加硫剤としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトから選択される少なくとも1種の酸化物がある。前記二次加硫剤としては、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも1種の酸化物がある。

本発明に係る他のゴム組成物の製造方法は、クロロプレンゴム50～90質量%と塩素化ポリエチレン10～50質量%からなるブレンドゴム100質量部と、前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴム及び塩素化ポリエチレンを加硫させる一次加硫剤4.5～15質量部と、前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴムを加硫させる二次加硫剤0.5～3.5質量部を添加し混練する工程を有する。前記一次加硫剤としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトから選択される少なくとも1種の酸化物がある。前記二次加硫剤としては、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも1種の酸化物がある。

[0009] 本発明に係る加硫物は、前記ゴム組成物を加硫したものである。

発明の効果

[0010] 本発明のゴム組成物は、スコーチタイムを成形加工に適した範囲としたものであり、これの加硫物は耐熱性及び耐オゾン性に優れる。

本発明に係るゴム組成物の製造方法は、成形加工に適したスコーチタイムのゴム組成物を製造できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。

[0012] (第1の実施形態)

本実施形態のゴム組成物は、クロロプレンゴムと塩素化ポリエチレンからなるブレンドゴムと、一次加硫剤と、二次加硫剤とを含有する。本実施形態のゴム組成物には、前述した各成分に加えて、加硫遅延剤が添加されているもよい。

[0013] [クロロプレンゴムと塩素化ポリエチレンからなるブレンドゴム]

(クロロプレングム)

クロロプレングムは、クロロプレンを含む原料単量体を重合したものである。重合反応の生成物であるクロロペン単独重合体又はクロロペンと他の単量体との共重合体の他に、重合時に添加された乳化剤、分散剤、触媒、触媒活性化剤、連鎖移動剤及び重合禁止剤などが含まれている場合がある。

[0014] クロロプレンを含む原料単量体とは、クロロペン単独又は、クロロペンと共重合可能な単量体の混合物である。前記共重合可能な単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル及びメタクリル酸2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ(メタ)アクリレート類、並びに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、イソペン、エチレン、スチレン及びアクリロニトリルがある。これらは2類以上併用してもよい。

[0015] クロロプレングムとしては、硫黄変性クロロプレングム、メルカプタン変性クロロプレングム及びキサントゲン変性クロロプレングムがある。本実施形態のゴム組成物では、メルカプタン変性クロロプレングムやキサントゲン変性クロロプレングムの単体又は混合体を使用すると良い。

[0016] (塩素化ポリエチレン)

塩素化ポリエチレンは、加硫物の耐熱性及び耐オゾン性を向上させるために配合するものである。塩素化ポリエチレンとは、ポリエチレンをトリクロルエタンや四塩化炭素などの塩素を含む化合物で処理し、その分子中の水素の一部を塩素と置換したものである。

[0017] 前記塩素化ポリエチレンは、加硫物の耐熱性を更に向上させるために、塩素化率が20～50%の範囲のものを好むと良い。

[0018] (ブレンドゴム)

ブレンドゴムは、前述したクロロペンと塩素化ポリエチレンとを、クロ

ロプレングム 50～90 質量%と塩素化ポリエチレン 10～50 質量%の割合で混練したものであり、クロロプレングム 60～80 質量%と塩素化ポリエチレン 20～40 質量%で混練したものが好ましい。当該範囲に限定すると機械特性を低下させずに、加硫物の耐熱性及び耐オゾン性を大幅に向上させることができる。

[0019] クロロプレングムの比率が 90 質量%を超えると、加硫物の耐オゾン性が低下する。クロロプレングムの比率が 50 質量%未満の場合、加硫物の耐熱性が低下する。

[0020] クロロプレングムと塩素化ポリエチレンを混練する装置としては、密閉型の混練機や二軸のオープンロールがある。

[0021] [一次加硫剤]

一次加硫剤は、クロロプレングム及び塩素化ポリエチレンを加硫させるとともに、加硫時に発生する塩酸を捕捉して過度の加硫を防止させるものである。本実施形態のゴム組成物では、この一次加硫剤の添加量を、通常のポリクロロプレングムに添加される量の 1.5～2.5 倍にしている。

[0022] 塩素化ポリエチレンはクロロプレングムに比べて加硫しやすいものである。しかしながら、一次加硫剤の添加量を前述した範囲にすることにより、クロロプレングムとの加硫速度のバランスをとることができる。また、得られる加硫物の熱老化後の切断時伸びの変化率を良好な範囲として耐熱性を向上させることもできる。一次加硫剤の添加量がブレンドゴム 100 質量部あたり 4.5 質量部未満の場合、得られるゴム組成物のスコーチタイムが短くなってしまう。一次加硫剤の添加量がブレンドゴム 100 質量部あたり 15 質量部を超えると、得られる加硫物の熱老化後の切断時伸びの変化率が増大し、耐熱性が劣化する。

[0023] 一次加硫剤の添加量は、クロロプレングムと塩素化ポリエチレンの加硫速度のバランスを更に良好にするために、ブレンドゴム 100 質量部あたり、4.5～10 質量部とすることが好ましい。

[0024] 本実施形態のゴム組成物に添加される一次加硫剤としては、酸化マグネシ

ウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトがあり、これらの単独、2種以上の組み合わせがある。

[0025] [二次加硫剤]

二次加硫剤は、クロロプレンゴムを加硫させるものである。本実施形態のゴム組成物では、二次加硫剤の添加量を、通常のポリクロロプレンゴムに添加される量の0.05～0.8倍にしている。

[0026] 二次加硫剤の添加量を前述した範囲にすることにより、クロロプレンゴムと塩素化ポリエチレンの加硫速度のバランスをとることができる。二次加硫剤の添加量をブレンドゴム100質量部あたり0.5～3.5質量部にとると、加硫物の耐熱性が向上する。

[0027] 二次加硫剤の添加量がブレンドゴム100質量部あたり0.5質量部未満の場合、加硫物の耐熱性が低下する。二次加硫剤の添加量が3.5質量部を超えると、得られるゴム組成物のスコーチタイムが短くなる。

[0028] この二次加硫剤の添加量は、クロロプレンゴムと塩素化ポリエチレンの加硫速度のバランスを更に良好にするために、ブレンドゴム100質量部あたり1～3.5質量部とすることが好ましい。

[0029] 本実施形態のゴム組成物に添加される二次加硫剤としては、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンの単独又は2種以上の組み合わせがある。

[0030] [加硫遅延剤]

加硫遅延剤は、ブレンドゴムの加硫反応を遅延させることによって、ゴム組成物のスコーチタイムを長くし、成形安定性を向上させるものである。ゴム組成物では、スコーチタイムを適切な時間に調整するために、加硫遅延剤を、ブレンドゴム100質量部あたり0.1～2.0質量部添加することができ、好ましくは、ブレンドゴム100質量部あたり0.1～1.0質量部とするとよい。

[0031] 本実施形態のゴム組成物に添加される加硫遅延剤としては、チアゾール化合物、チウラム化合物及びスルフェンアミド化合物の単独又は2種以上の組み合わせがある。

[0032] チアゾール化合物としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールがある。

[0033] チウラム化合物としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドがある。

[0034] スルフェンアミド化合物としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドがある。

[0035] [その他の成分]

ゴム組成物には、前述した効果が損なわれない範囲で、可塑剤、カーボンブラック、カーボンブラック以外の充填剤や補強剤、加工助剤、老化防止剤などが添加されていてもよい。

[0036] 本実施形態のゴム組成物は、スコーチタイムが成形加工に適した範囲であるため、成形加工性に優れている。

[0037] [製造方法]

ゴム組成物を製造するには、ブレンドゴム(クロロプレングムと塩素化ポリエチレンの混練物)、一次加硫剤、二次加硫剤及びその他の成分を、ニーダー、バンバリー又はロールなどの装置を用いて、加硫温度以下の温度で混練する。その際、二次加硫剤は、一次加硫剤と共に添加しても良く、一次加硫剤添加後に添加しても良い。

[0038] 二次加硫剤を一次加硫剤添加後に添加する場合は、まず、クロロプレングム50~90質量%及び塩素化ポリエチレン10~50質量%からなるブレンドゴム100質量部と、一次加硫剤4.5~15質量部を添加し混練する一次配合工程を行う。次に、一次配合工程で得た混練物に、前記混練物中の

ブレンドゴム 100 質量部あたり二次加硫剤 0.5～3.5 質量部を添加し混練する二次配合工程を行う。

[0039] 二次加硫剤を一次加硫剤と共に添加する場合は、クロロプレンゴム 50～90 質量% 及び塩素化ポリエチレン 10～50 質量% からなるブレンドゴム 100 質量部と、一次加硫剤 4.5～15 質量部と、二次加硫剤 0.5～3.5 質量部を添加し混練する。

[0040] 前述したいずれの方法を適用しても、スコーチタイムが成形加工に適した範囲であり、耐熱性及び耐オゾン性に優れた加硫物が得られるゴム組成物を製造できる。二次加硫剤を一次加硫剤よりも前にゴム組成物に添加すると、製造過程においてゴム組成物の加硫が進みすぎ、スコーチタイムが短くなってしまう。

[0041] 前述した方法により製造されるゴム組成物には、クロロプレンゴムの加硫物、塩素化ポリエチレンの化合物及びクロロプレンゴムと塩素化ポリエチレンとの共加硫物が混在している。

[0042] (第 2 の実施形態)

本実施形態の加硫物は、前述した第 1 の実施形態のゴム組成物を、所望する各種の形状に成形した後で加硫したり、加硫した後で各種の形状に成形したものである。

[0043] ゴム組成物や加硫物を成形する方法は、プレス成形、押出成形及びカレンダー成形などの各種成形方法を適用できる。ゴム組成物や成形品の加硫方法は、ゴム組成物の成形と同時又は成形した後に、プレス加硫、インジェクション加硫、直接釜加硫、間接釜加硫、直接蒸気連続加硫、常圧連続加硫及び連続加硫プレスなどの加硫方法を適用できる。

[0044] 加硫温度は、生産性の観点から 140～220℃、より好ましくは 150～180℃ とすると良い。加硫時間は、ゴム組成物の組成や成形品の形状によって適宜設定すればよく、10 分～60 分の範囲で行われる。

[0045] 本実施形態の加硫物は、前述した第 1 の実施形態のゴム組成物を用いているため、耐熱性及び耐オゾン性に優れている。

実施例

[0046] [表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合	クロロプレンゴム (質量部)							
	メルカプタン変性クロロプレンゴム	70	50	90	70	70	70	70
	キサントゲン変性クロロプレンゴム	-	-	-	-	-	-	-
	塩素化ポリエチレン (質量部)							
	塩素化ポリエチレンA	30	50	10	30	30	30	30
	塩素化ポリエチレンB	-	-	-	-	-	-	-
	一次加硫剤 (質量部)							
	酸化マグネシウム	6	6	6	4.5	15	6	6
	酸化カルシウム	-	-	-	-	-	-	-
	酸化カリウム	-	-	-	-	-	-	-
	ハイドロタルサイト	-	-	-	-	-	-	-
	二次加硫剤 (質量部)							
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	0.5	3.5
	酸化鉄	-	-	-	-	-	-	-
	酸化鉛	-	-	-	-	-	-	-
	酸化チタン	-	-	-	-	-	-	-
評価	加硫遅延剤 (質量部)							
	ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド	-	-	-	-	-	-	-
	テトラメチルチウラムジスルフィド	-	-	-	-	-	-	-
	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド	-	-	-	-	-	-	-
	その他添加剤 (質量部)							
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
	4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1	1	1	1	1	1	1
	HAFカーボン	30	30	30	30	30	30	30
	セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル	15	15	15	15	15	15	15
	スコーチタイム (分)	19.7	16.5	19.3	15.6	21.1	20.8	12.3
	耐熱性							
	熱老化前の切断時伸び (%)	568	580	508	540	575	591	523
	熱老化前後の切断時伸びの変化率 (%)	-19	-24	-15	-30	-21	-19	-17
	耐オゾン性 (日)	14	21	10	14	14	14	14

[0047] (実施例1)

以下に示す方法で実施例1のゴム組成物を製造してそのスコーチタイムを測定すると共に、前記ゴム組成物の加硫物を製造してその耐熱性及び耐オゾン性を評価した。

[0048] 実施例1のゴム組成物は、成形加工に適した範囲のスコーチタイムを示した。実施例1のゴム組成物の加硫物は、耐熱性及びオゾン性に優れたものであった。

[0049] <ゴム組成物>

メルカプタン変性クロロプレンゴム70質量部、塩素化ポリエチレンA(

塩素化率35%の塩素化ポリエチレン)30質量部、一次加硫剤として酸化マグネシウム6質量部、その他添加剤として、ステアリン酸1質量部、老化防止剤として4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン4質量部、カーボンブラックとしてHAFカーボン(ASTM NO. N330)30質量部、可塑剤としてセバシン酸ジ2-エチルヘキシル25質量部を添加し、加圧式バンバリー試験機で混練りした。得られた組成物に、二次加硫剤として酸化亜鉛2質量部を加えて、8インチオープンロールを用いて再度混練りし、実施例1のゴム組成物を得た。メルカプタン変性クロロプレンゴムは以下の方法で製造したものである。

[0050] <メルカプタン変性クロロプレンゴムの製造>

内容積5リットルの4つ口フラスコに、純水130質量部、ロジン酸ナトリウム塩4質量部、 β ナフタレンスルホン酸ホルマリン0.5質量部、2-クロロ-1,3-ブタジエン96質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン4質量部及びn-ドデシルメルカプタン0.3質量部及びその他の添加剤を仕込み、過硫酸カリウムを開始剤として、窒素雰囲気下で重合を行った。

[0051] モノマーの転化率が65%に到達したとき、チオジフェニルアミンを加えて、重合を停止させた。次いで、スチームトラップ法で未反応モノマーを除去し、ポリクロロプレンのラテックスを得た。得られたポリクロロプレンのラテックスを、凍結凝固乾燥法により乾燥し、メルカプタン変性クロロプレンゴムを得た。

[0052] (評価)

<スコーチタイム>

前述した方法で作製した実施例1のゴム組成物について、JIS K6300-1に準拠して125℃におけるスコーチタイム(分)を測定した。評価は、スコーチタイムが10分以上であったものを合格とした。

[0053] <加硫物の製造>

前述した方法で作製した実施例1のゴム組成物を、160℃で、30分間

プレス加硫し、厚さ 2 mm のシート状の加硫物を得た。得られた加硫物について、以下に示す方法で、耐熱性及び耐オゾン性を評価した。

[0054] <耐熱性>

各加硫物の耐熱性は、以下に示す方法に従って、熱老化前後の切断時伸びの変化率を測定し、評価した。

[0055] J I S K 6 2 5 1 に準拠して、上述の方法によって製造したシート状の加硫物から厚さ 2 mm のダンベル状 3 号形試験片を作製し、島津製作所製の加硫ゴム用長ストローク引張試験システムを用いて、引張速度 5 0 0 mm / 分の条件で、試験片の熱老化前の切断時伸びを測定した。

同一のシート状の加硫物を 1 2 0 °C の温度条件下で 7 0 時間熱処理した後、厚さ 2 mm のダンベル状 3 号形試験片を作製し、前記方法で試験片の熱老化後の切断時伸びを測定した。

[0056] 下記数式 1 から熱老化後の切断時伸びの変化率を算出した。下記数式 1 における A は試験片の熱老化前の切断時伸びの値、B は試験片の熱老化後の切断時伸びの値を示す。評価は、熱老化前後の切断時伸びの変化率が絶対値で 3 0 % 以下であったものを合格とした。

[0057] [数1]

$$\text{熱老化前後の切断時伸びの変化率 (\%)} = \{ (B - A) / A \} \times 100$$

[0058] <耐オゾン性>

各加硫物の耐オゾン性は、J I S K 6 2 5 9 に準拠して測定した。測定条件は、温度 4 0 °C、オゾン濃度 5 0 p p h m の雰囲気中に、サンプルを 2 0 % 伸長させた状態で保持して表面部分にクラックが入るまでの日数を数えた。評価は、1 0 日以上クラックが入らなかったものを合格とした。

[0059] (実施例 2 ~ 7)

ゴム組成物を作製する際に添加する化合物及び添加量を上記表 1 に示すとおり変更して、前述の実施例 1 と同様の方法及び条件で、実施例 2 ~ 7 のゴム組成物を製造した。得られたゴム組成物のスコーチタイムを測定すると共

に、その加硫物を製造して耐熱性及び耐オゾン性を評価した。

[0060] [表2]

		実施例						
		8	9	10	11	12	13	14
配合	クロロプレンゴム (質量部)							
	メルカプタン変性クロロプレンゴム	70	70	70	70	70	70	70
	キサントゲン変性クロロプレンゴム	-	-	-	-	-	-	-
	塩素化ポリエチレン (質量部)							
	塩素化ポリエチレン A	30	30	30	30	30	30	30
	塩素化ポリエチレン B	-	-	-	-	-	-	-
	一次加硫剤 (質量部)							
	酸化マグネシウム	-	-	-	6	6	6	6
	酸化カルシウム	6	-	-	-	-	-	-
	酸化カリウム	-	6	-	-	-	-	-
	ハイドロタルサイト	-	-	12	-	-	-	-
	二次加硫剤 (質量部)							
	酸化亜鉛	2	2	2	-	-	-	2
	酸化鉄	-	-	-	2	-	-	-
	酸化鉛	-	-	-	-	2	-	-
	酸化チタン	-	-	-	-	-	2	-
評価	加硫遅延剤 (質量部)							
	ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド	-	-	-	-	-	-	0.1
	テトラメチルチウラムジスルフィド	-	-	-	-	-	-	-
	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド	-	-	-	-	-	-	-
	その他添加剤 (質量部)							
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
	4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1	1	1	1	1	1	1
	HAFカーボン	30	30	30	30	30	30	30
	セバシン酸ジ2-エチルヘキシル	15	15	15	15	15	15	15
	スコッチタイム (分)	15.8	21.3	20.4	20.5	20.9	20.5	20.9
	耐熱性							
	熱老化前の切断時伸び (%)	550	583	545	601	592	587	578
	熱老化前後の切断時伸びの変化率 (%)	-20	-25	-25	-27	-27	-25	-20
	耐オゾン性 (日)	14	14	14	14	14	14	14

[0061]

[表3]

		実施例					
		15	16	17	18	19	20
配合	クロロブレンゴム (質量部)						
	メルカプタン変性クロロブレンゴム	70	70	70	70	-	70
	キサントゲン変性クロロブレンゴム	-	-	-	-	70	-
	塩素化ポリエチレン (質量部)						
	塩素化ポリエチレンA	30	30	30	30	30	-
	塩素化ポリエチレンB	-	-	-	-	-	30
	一次加硫剤 (質量部)						
	酸化マグネシウム	6	6	6	6	6	6
	酸化カルシウム	-	-	-	-	-	-
	酸化カリウム	-	-	-	-	-	-
	ハイドロタルサイト	-	-	-	-	-	-
	二次加硫剤 (質量部)						
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2
	酸化鉄	-	-	-	-	-	-
	酸化鉛	-	-	-	-	-	-
	酸化チタン	-	-	-	-	-	-
評価	加硫遅延剤 (質量部)						
	ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド	0.5	2	-	-	-	-
	テトラメチルチウラムジスルフィド	-	-	0.5	-	-	-
	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド	-	-	-	0.5	-	-
	その他添加剤 (質量部)						
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1	1	1	1	1	1
	HAFカーボン	30	30	30	30	30	30
	セバシン酸ジ2-エチルヘキシル	15	15	15	15	15	15
	スコーチタイム (分)	21.8	25.4	20.5	20.9	19.7	19.7
評価	耐熱性						
	熱老化前の切断時伸び (%)	605	639	591	587	620	568
	熱老化前後の切断時伸びの変化率 (%)	-22	-29	-23	-23	-17	-19
	耐オゾン性 (日)	14	14	14	14	14	14

[0062]

[表4]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合	クロロプレンゴム (質量部)								
	メルカプタン変性クロロプレンゴム	95	30	70	70	70	70	70	70
	キサントゲン変性クロロプレンゴム	-	-	-	-	-	-	-	-
	塩素化ポリエチレン (質量部)								
	塩素化ポリエチレンA	5	70	30	30	30	30	30	30
	塩素化ポリエチレンB	-	-	-	-	-	-	-	-
	一次加硫剤 (質量部)								
	酸化マグネシウム	6	6	0.5	20	6	4	8	0
	酸化カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化カリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	ハイドロタルサイト	-	-	-	-	-	-	-	-
	二次加硫剤 (質量部)								
	酸化亜鉛	2	2	2	2	0.1	5	0	8
	酸化鉄	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化鉛	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化チタン	-	-	-	-	-	-	-	-
評価	加硫遅延剤 (質量部)								
	ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド	-	-	-	-	-	-	-	-
	テトラメチルチウラムジスルフィド	-	-	-	-	-	-	-	-
	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他添加剤 (質量部)								
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1	1	1	1	1	1	1	1
	HAFカーボン	30	30	30	30	30	30	30	30
	セバシン酸ジ-エチルヘキシル	15	15	15	15	15	15	15	15
	スコーチタイム (分)	19.1	14.2	8.7	22.4	21.1	7.5	23.1	2.5
評価	耐熱性								
	熱老化前の切断時伸び (%)	491	624	501	592	622	352	589	377
	熱老化前後の切断時伸びの変化率 (%)	-13	-42	-29	-41	-35	-25	-45	-58
	耐オゾン性 (日)	7	33	14	14	14	14	14	14

[0063] (実施例8～20、比較例1～8)

ゴム組成物を作製する際に添加する化合物及び添加量を上記表2～4に示すとおり変更して、前述の実施例1と同様の方法及び条件で、実施例8～20、比較例1～8のゴム組成物を製造した。得られたゴム組成物のスコーチタイムを測定すると共に、その加硫物を製造して耐熱性及び耐オゾン性を評価した。

上記表3に示す「キサントゲン変性クロロプレンゴム」は、以下の方法で製造したものである。上記表3に示す「塩素化ポリエチレンB」は、塩素化率36%の塩素化ポリエチレンである。

[0064] <キサントゲン変性クロロプレンゴムの製造>

内容積5リットルの4つ口フラスコに、純水130質量部、ロジン酸ナト

リウム塩 4 質量部、 β ナフタレンスルホン酸ホルマリン 0.5 質量部、2-クロロ-1,3-ブタジエン 96 質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン 4 質量部及びアルキルキサントゲン化合物 0.3 質量部及び他の添加剤を仕込み、過硫酸カリウムを開始剤として、窒素雰囲気下で重合を行った。

[0065] モノマーの転化率が 65%に到達したとき、チオジフェニルアミンを加えて、重合を停止させた。次いで、スチームトラップ法で未反応モノマーを除去し、ポリクロロプレンのラテックスを得た。得られたポリクロロプレンのラテックスを、凍結凝固乾燥法により乾燥し、キサントゲン変性クロロプレングムを得た。

[0066] 表 1～3 に示す実施例 1～20 のゴム組成物は、成形加工に適したスコーチタイムを示していた。その加硫物は、耐熱性及び耐オゾン性にも優れていた。表 4 に示すように、本発明の範囲から外れる比較例 1～8 のゴム組成物は、スコーチタイムが短いか、又は得られる加硫物の耐熱性或いは耐オゾン性が劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] クロロプレンゴム50～90質量%と塩素化ポリエチレン10～50質量%からなるブレンドゴム100質量部と、
- 前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴム及び塩素化ポリエチレンを加硫させる一次加硫剤4.5～15質量部と、
- 前記一次加硫剤と同時又は前記一次加硫剤よりも後に添加され、前記ブレンドゴム中のクロロプレンゴムを加硫させる二次加硫剤0.5～3.5質量部と、
- を含有し、
- 前記一次加硫剤は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトから選択される少なくとも1種の酸化物であり、
- 前記二次加硫剤は、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも1種の酸化物であるゴム組成物。
- [請求項2] 前記ブレンドゴム100質量部に対して、加硫遅延剤0.1～2質量部を含有する請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記加硫遅延剤は、チアゾール系化合物、チウラム系化合物及びスルフェンアミド系化合物から選択される少なくとも1種の化合物である請求項2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記加硫遅延剤は、ジー2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドから選択される少なくとも1種の化合物である請求項3に記載のゴム組成物。
- [請求項5] クロロプレンゴム50～90質量%と塩素化ポリエチレン10～50質量%からなるブレンドゴム100質量部と、一次加硫剤4.5～15質量部を添加し混練する一次配合工程と、
- 前記一次配合工程で得た混練物における前記ブレンドゴム100質量部あたり、二次加硫剤0.5～3.5質量部を添加し混練する二次

配合工程と、

を有し、

前記一次加硫剤として、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトから選択される少なくとも1種の酸化物を使用し、

前記二次加硫剤として、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも1種の酸化物を使用するゴム組成物の製造方法。

[請求項6]

クロロプレンゴム50～90質量%と塩素化ポリエチレン10～50質量%からなるブレンドゴム100質量部と、一次加硫剤4.5～15質量部と、二次加硫剤0.5～3.5質量部を添加し混練する工程を有し、

前記一次加硫剤として、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム及びハイドロタルサイトからなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を使用し、

前記二次加硫剤として、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化鉛及び酸化チタンから選択される少なくとも1種の酸化物を使用するゴム組成物の製造方法。

[請求項7]

請求項1～4いずれか1項に記載のゴム組成物を加硫した加硫物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L11/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/40(2006.01)i, C08K5/44(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08L23/28(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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/106908 A1 (NOK Corp.), 23 September 2010 (23.09.2010), entire text & US 2011/0315486 A1 & EP 2418244 A1	1-7
A	JP 2-284938 A (Bayer AG.), 22 November 1990 (22.11.1990), entire text & US 5064904 A & EP 0394660 A1	1-7
A	JP 60-181180 A (Osaka Soda Co., Ltd.), 14 September 1985 (14.09.1985), entire text (Family: none)	1-7

☒ 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
28 April, 2014 (28.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058993

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 2010-53246 A (Hitachi Cable, Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), entire text & US 2010/0051316 A1	1-7
A	JP 56-86946 A (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), 15 July 1981 (15.07.1981), entire text (Family: none)	1-7
A	Shinzo YAMASHITA, Tosuke KANEKO, Kakyozai Handbook, 1st edition, 1st print, Kabushiki Kaisha Taiseisha, 20 October 1981 (20.10.1981), pages 126 to 127	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L11/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/40(2006.01)i,
C08K5/44(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08L23/28(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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CPlus/REGISTRY(STN)

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	WO 2010/106908 A1 (N O K株式会社) 2010.09.23, 全文 & US 2011/0315486 A1 & EP 2418244 A1	1-7
A	JP 2-284938 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.11.22, 全文 & US 5064904 A & EP 0394660 A1	1-7
A	JP 60-181180 A (大阪曹達株式会社) 1985.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

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
A	JP 2010-53246 A (日立電線株式会社) 2010.03.11, 全文 & US 2010/0051316 A1	1-7
A	JP 56-86946 A (大日日本電線株式会社) 1981.07.15, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	山下晋三、金子東助, 架橋剤ハンドブック, 初版第1刷, 株式会社大成社, 1981.10.20, 126-127 頁	1-7