(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 5 月 31 日(31.05.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/070270 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 11/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08K 5/40 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08K 5/405 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064120

(22) 国際出願日: 2011 年 6 月 21 日(21.06.2011)

(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 2010-263795 2010 年 11 月 26 日(26.11.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山岸 宇一郎(YAMAGISHI Uichiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 阿部 靖(ABE Yasushi) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９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２０番２９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, 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, RO, RS, RU, 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.

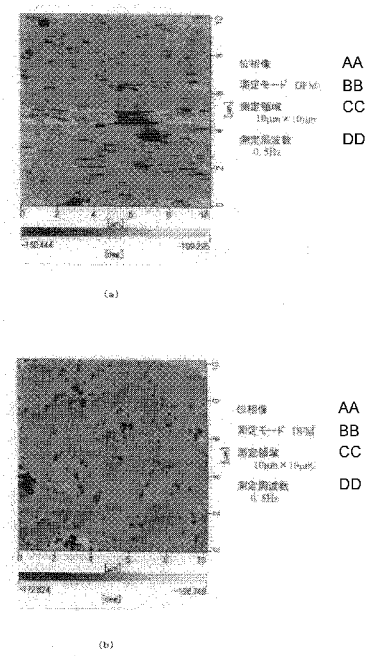
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: CHLOROPRENE RUBBER COMPOSITION, AND VULCANIZATE AND MOLDING THEREOF

(54) 発明の名称 : クロロプレンゴム組成物及びその加硫物並びに成形体

[図1]



AA Phase image
BB Measurement mode DFM
CC Measured area
DD Measurement frequency

(57) **Abstract**: Provided are: a chloroprene rubber composition that provides chloroprene rubber compositions, vulcanizates and moldings thereof having good compression set and excellent mechanical strength; and a vulcanizate and a molding thereof. A chloroprene rubber composition containing chloroprene rubber and natural rubber: 100 parts by mass total, styrene and butadiene copolymer: 0.1-10 parts by mass, ethylene thiourea: 0.1-3.0 parts by mass, and dipentamethylenethiuram tetrasulfide: 0.1-.30 parts by mass is vulcanized after or during molding to form a vulcanized molding.

(57) 要約: 圧縮永久歪が良好で、機械的強度にも優れるクロロプレンゴム組成物及びその加硫物並びに成形体を提供するクロロプレンゴム組成物及びその加硫物並びに成形体を提供する。 クロロプレンゴム及び天然ゴム：合計で１００質量部と、スチレンとブタジエンとの共重合体：０．１～１０質量部と、エチレンチオウレア：０．１～３．０質量部と、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド：０．１～３．０質量部と、を含有するクロロプレンゴム組成物を、成形後又は成形時に加硫して加硫成形体とする。

WO 2012/070270 A1

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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)）

明　細　書

発明の名称 ：

クロロプレンゴム組成物及びその加硫物並びに成形体

技術分野

[0001] 本発明は、クロロプレンゴム組成物及びその加硫物、並びにこれらを使用した成形体に関する。より詳しくは、ワイパーブレードや防振材などのゴム成形体に使用されるクロロプレンゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] クロロプレンゴムは、耐熱性、耐候性、耐オゾン性及び耐薬品性などに優れており、一般的工業用ゴム製品、自動車用部品及び接着剤などの幅広い分野で使用されている。このようなクロロプレンゴム成形品は、一般に、クロロプレンゴムに、加硫剤、加硫促進剤及び充填剤などを配合したクロロプレンゴム組成物を、所定形状に成形した後、加硫することにより、製造される。

[0003] その際使用される加硫促進剤としては、例えば、チオウレア系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤及びグアニジン系加硫促進剤などが挙げられる（例えば、特許文献１参照。）。例えば、特許文献１に記載のクロロプレンゴム組成物では、チオウレア系加硫促進剤とチウラム系加硫促進剤を併用することにより、スコーチ安定性と圧縮永久歪み特性の両方の改善を図っている。

[0004] また、天然ゴムとクロロプレンゴムとをブレンドし、天然ゴムのみを加硫させることにより、減衰特性を改善した高減衰ゴム組成物も提案されている（特許文献２参照）。更に、従来、加硫物の耐熱性及び圧縮永久歪を改善するため、非硫黄変性タイプのクロロプレンゴムを、有機過酸化物と共架橋剤とを使用して加硫する技術も提案されている（特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平６－２７９６２１号公報

特許文献2：特開平１１－１５３１６９号公報

特許文献3：特開平７－１４５２６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、前述した従来のクロロプレンゴム組成物には、低温又は高温のいずれかの圧縮永久歪が劣るという問題点がある。このため、低温域から高温域の幅広い温度範囲に亘って圧縮永久歪が良好で、かつ機械的強度にも優れたクロロプレン組成物が求められている。

[0007] そこで、本発明は、圧縮永久歪が良好で、機械的強度にも優れるクロロプレンゴム組成物及びその加硫物並びに成形体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

[0008] 本発明に係るクロロプレンゴム組成物は、クロロプレンゴム及び天然ゴム：合計で１００質量部と、スチレンとブタジエンの共重合体：０．１～１０質量部と、エチレンチオウレア：０．１～３．０質量部と、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド：０．１～３．０質量部と、を含有するものである。

本発明においては、相溶化剤として作用するスチレンとブタジエンの共重合体を特定量配合しているため、クロロプレン中に天然ゴムが微分散した状態で、これらを共加硫することができる。これにより、機械的強度を低下させずに、低温下又は高温下における圧縮永久歪を向上させることができる。

この組成物では、スチレンとブタジエンのブロック共重合体として、スチレンとブタジエンの質量比（スチレン／ブタジエン）が、２５／７５～４５／５５のものを使用することができる。

また、クロロプレンゴムには、２，３－ジクロロブタジエン単位を５～２０質量％含有するものを使用してもよい。

更に、クロロプレンゴムと天然ゴムとの配合比（クロロプレンゴム／天然

ゴム）を、例えば、質量比で、６０／４０～９５／５とすることもできる。

[0009] 本発明に係る加硫物は、前述したクロロプレンゴム組成物を加硫したものである。

本発明においては、スチレンとブタジエンの共重合体を特定量配合したクロロプレンゴム組成物を使用し、クロロプレンゴムと天然ゴムとを共加硫しているため、高温下での圧縮永久歪及び耐熱性に優れる。

[0010] 本発明に係る成形体は、前述したクロロプレンゴム組成物を、成形後又は成形時に加硫して得たものである。

この成形体は、例えば、ワイパーブレード又は防振材である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、クロロプレンゴムと天然ゴムとのブレンドゴムに、スチレンとブタジエンとの共重合体を特定量配合しているため、低温域から高温域の幅広い温度範囲において圧縮永久歪が良好で、機械的強度にも優れる加硫成形体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]（ａ）は実施例２のクロロプレンゴム組成物のＳＰＭ測定結果であり、（ｂ）は比較例８のクロロプレンゴム組成物のＳＰＭ測定結果である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0014] （第１の実施形態）

先ず、本発明の第１の実施形態に係るクロロプレンゴム組成物について説明する。本実施形態のクロロプレンゴム組成物は、ゴム成分として、クロロプレンゴムと天然ゴムとを含有するブレンドゴム組成物である。そして、これらゴム成分（クロロプレンゴム及び天然ゴム）１００質量部に対して、スチレンとブタジエンとの共重合体を０．１～１０質量部、エチレンチオウレアを０．１～３．０質量部、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドを０．１～３．０質量部含有している。

[0015] ［ゴム成分］

本実施形態のクロロプレンゴム組成物に配合されるクロロプレンゴムは、特に限定されるものではないが、クロロプレンゴム（２－クロロ－１，３－ブタジエン）と、２，３－ジクロロブタジエンとの共重合体を使用することが好ましい。また、その場合、クロロプレン中の２，３－ジクロロブタジエン単位が５～２０質量％であることがより好ましい。

[0016] クロロプレンゴム中の２，３－ジクロロブタジエン単位の量は、クロロプレンゴム組成物を加硫して加硫物や成形体としたときに、その耐結晶性や脆化温度に影響する。そして、２，３－ジクロロブタジエン単位が５～２０質量％のクロロプレンを使用することにより、耐熱性だけでなく、低温特性も向上させることが可能となるため、低温域から高温域に亘って、幅広い温度で特性に優れた加硫物及び加硫成形体が得られる。

[0017] なお、本実施形態のクロロプレンゴムで使用するクロロプレンゴムには、前述した２，３－ジクロロブタジエン以外の単量体が共重合されていてもよい。クロロプレンに共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシルなどのアクリル酸のエステル類や、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシルなどのメタクリル酸のエステル類や、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、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）アクリレート類や、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。

[0018] 一方、本実施形態のクロロプレンゴム組成物に配合される天然ゴムは、特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。このように、クロロプレンゴムに天然ゴムをブレンドすることにより、低温特性の改善、特に低温下での永久圧縮歪を向上させることができる。

[0019] その際、クロロプレンゴムと天然ゴムとの配合比（クロロプレンゴム／天

然ゴム）は、質量比で、６０／４０～９５／５とすることが望ましい。これにより、低温特性に加えて、耐熱性及び高温下での圧縮永久歪も向上することができる。

[0020] ［スチレンとブタジエンとの共重合体：０．１～１０質量部］

スチレンとブタジエンとの共重合体は、相溶化剤であり、ゴム成分であるクロロプレンゴムと天然ゴムで形成される海島構造の界面に作用し、マトリクス側であるクロロプレンゴムに対して、天然ゴムを微分散する効果がある。しかしながら、スチレンとブタジエンとの共重合体の配合量が、ゴム成分１００質量部あたり０．１質量部未満の場合、クロロプレンゴムと天然ゴムの界面に対して過小となり、十分な分散効果が得られず、圧縮永久歪や機械的強度が低下する。これは、クロロプレンゴムと天然ゴムとの界面が減少すると、共加硫が良好に進行しないためと推定される。

[0021] 一方、スチレンとブタジエンとの共重合体の配合量が、ゴム成分１００質量部あたり１０質量部を超えると、クロロプレンゴムと天然ゴムとの界面に対して過大となり、低温特性及び機械的強度が低下する。これは、スチレンとブタジエンとの共重合体が、クロロプレンゴムからなるマトリクス中に、天然ゴムとは別に島構造を形成するためと推定される。よって、スチレンとブタジエンとの共重合体の配合量は、ゴム成分１００質量部あたり０．１～１０質量部とする。これにより、圧縮永久歪及び機械的特性の両方を向上させることができる。

[0022] また、本実施形態のクロロプレンゴム組成物に配合される「スチレンとブタジエンとの共重合体」は、スチレンとブタジエンの質量比（スチレン／ブタジエン）が２５／７５～４５／５５であることが好ましい。スチレンとブタジエンの質量比がこの範囲から外れると、クロロプレンゴム及び天然ゴムの相溶化剤としての効果が低くなることがある。なお、スチレンとブタジエンとの共重合体におけるスチレンとブタジエンの質量比のより好ましい範囲は、３０／７０～４０／６０であり、これにより、マトリクス側であるクロロプレンゴムに対して、天然ゴムを微分散する効果をより高めることができ

る。

[0023] 更に、本実施形態のクロロプレンゴム組成物に配合される「スチレンとブタジエンとの共重合体」の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、これらのクロス共重合体、ブロック共重合体及びブロックランダム重合体などが挙げられる。また、これらの共重合体の中でも、特に、スチレンーブタジエンースチレントリブロック共重合体が好ましい。

[0024] ［エチレンチオウレア：０．１～３．０質量部］

エチレンチオウレアは、加硫促進剤であり、クロロプレンゴムの加硫密度を上げ、機械的向上を向上させる効果がある。しかしながら、エチレンチオウレア添加量が、ゴム成分１００質量部あたり０．１質量部未満の場合、十分な架橋密度が得られず、圧縮永久歪や機械的強度が低下する。

[0025] 一方、エチレンチオウレア添加量が、ゴム成分１００質量部あたり３．０質量部を超えると、加硫速度が速くなり、成形時における加工特性が低下する。ここで、加工特性とは、「加工安全性」とも言われ、スコーチタイムにより評価される。加工特性は、不良発生率に大きく影響し、例えばスコーチタイムが短いと、高温での成形中に未加硫配合物が加硫されて成形不良が発生する頻度が高くなる。よって、エチレンチオウレア添加量は、ゴム成分１００質量部あたり、０．１～３．０質量部とする。

[0026] ［ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド：０．１～３．０質量部］

ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドも加硫促進剤であり、クロロプレンと天然ゴムを共加硫させ、機械的強度を向上させると共に、低温下における圧縮永久歪を改善する効果がある。しかしながら、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド添加量が、ゴム成分１００質量部あたり０．１質量部未満の場合、十分な架橋密度が得られず、圧縮永久歪や機械的強度が低下する。また３．０質量部を超えると、加硫速度が速くなり十分な加工特性が確保できなくなる。よって、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド添加量は、ゴム成分１００質量部あたり、０．１～３．０質量部とする。

[0027] 本実施形態のクロロプレンゴム組成物では、クロロプレンゴムに天然ゴム

を配合しているため、低温特性が向上する。また、これらのゴム成分（クロロプレンゴム、天然ゴム）１００質量部に対して、スチレンとブタジエンとの共重合体を０．１～１０質量部配合しているため、クロロプレンゴム中に天然ゴムを微分散することが可能となる。

[0028] 更に、加硫促進剤として、エチレンチオウレアと、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドを併用し、その添加量を、ゴム成分１００質量部に対してそれぞれ０．１～３．０質量としているため、分散状態を維持しつつクロロプレンゴムと天然ゴムとを共加硫することができる。そして、これらの加硫促進剤を使用することで、加工特性も向上する。

[0029] その結果、本実施形態のクロロプレンゴム組成物は、低温域から高温域に亘り幅広い温度範囲で圧縮永久歪が良好で、かつ、優れた機械的強度及び加工特性が得られる。なお、前述した特許文献２に記載の組成物にも天然ゴムが配合されているが、この組成物の構成では、クロロプレンマトリクス中に天然ゴムを微分散することはできないため、本実施形態のクロロプレンゴム組成物に比べて、圧縮永久歪及び機械的強度に劣る。

[0030] （第２の実施形態）

次に、本発明の第２の実施形態に係る加硫物について説明する。本実施形態の加硫物は、前述した第１の実施形態のクロロプレンゴム組成物に、加硫剤を配合し、加硫温度以下の温度で混練した後、加硫したものである。その際の加硫温度は、クロロプレンゴム組成物の組成や加硫剤の種類によって適宜設定することができるが、通常は１４０～１９０℃の範囲が好ましく、１５０～１８０℃の範囲がより好ましい。

[0031] 本実施形態のクロロプレンゴム組成物に添加可能な加硫剤としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、バリウム、ゲルマニウム、チタニウム、錫、ジルコニウム、アンチモン、バナジウム、ビスマス、モリブデン、タングステン、テルル、セレン、鉄、ニッケル、コバルト、オスミウムなどの金属単体、及びこれらの酸化物や水酸化物などを使用することができる。これら金属化合物のなかでも、特に、酸化カルシウムや酸化亜

鉛、二酸化アンチモン、三酸化アンチモン、酸化マグネシウムが、加硫効果が高いため好ましい。なお、これらの加硫剤は２種以上を併用して用いてもよい。

[0032] 本実施形態の加硫物には、必要に応じて、軟化剤、充填剤、補強剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、老化防止剤、安定剤、シランカップリング剤などが配合されていてもよい。

[0033] 本実施形態の加硫物に配合される充填剤及び補強剤は、通常のクロロプレンゴム用途に使用されているものを用いることができ、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

[0034] また、可塑剤も、通常のクロロプレンゴム用途に使用されている可塑剤を用いることができ、例えば、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペートなどが挙げられる。

[0035] 老化防止剤としては、通常のクロロプレンゴム用途に使用されている老化防止剤を用いることができる。具体的には、アミン系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、カルバミン酸金属塩、フェノール系老化防止剤、ワックスなどを使用することができ、これらは単独のみならず併用することもできる。特に、これらの老化防止剤のなかでも、アミン系老化防止剤である４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミンなどを用いると、ポリクロロプレンエラストマー組成物の耐熱性を向上させることができる。

[0036] 軟化剤としては、通常のクロロプレンゴム用途に使用されている軟化剤を用いることができる。具体的には、潤滑油、プロセスオイル、パラフィン、流動パラフィン、ワセリン、石油アスファルトなどの石油系軟化剤、ナタネ油、アマニ油、ヒマシ油、ヤシ油などの植物油系軟化剤を使用することができ、これらの単独のみならず併用することもできる。

[0037] 本実施形態の加硫物は、前述した第１の実施形態のクロロプレンゴム組成物を使用しているため、低温域から高温域の幅広い温度範囲において圧縮永久歪が良好で、機械的強度にも優れる。

[0038] （第３の実施形態）

次に、本発明の第３の実施形態に係る成形体について説明する。本実施形態の成形体は、前述した第１の実施形態のクロロプレンゴム組成物を、成形後又は成形と同時に加硫して得たものである。その成形方法は、特に限定されるものではないが、プレス成形、射出成形及び押出成形などを適用することができる。そして、例えば、成形体がワイパーブレード又は自動車用防振ゴムや産業用防振ゴムなどの防振材である場合は、プレス成形や射出成形により形成することができる。

[0039] 本実施形態の成形体は、前述した第１の実施形態のクロロプレンゴム組成物を使用しているため、耐熱性を低下させずに、クロロプレンゴムと天然ゴムを共加硫することができ、低温下及び高温下のいずれにおいても圧縮永久歪が良好で、かつ機械的強度も優れている。

実施例

[0040] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、相溶化剤（スチレンとブタジエンの共重合体）として、旭化成株式会社製「タフプレンＡ（登録商標）」を使用し、下記表１及び表２に示す配合で、実施例１～４及び比較例１～７のクロロプレンゴム組成物を作製し、その特性について評価した。

[0041]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ゴム成分（計100質量部）	クロロプレン（質量%）	60	60	60	60
	天然ゴム（質量%）	40	40	40	40
相溶化剤	SBS（質量部）	0.1	5	10	5
5 加硫促進剤	エチレンチオウレア（質量部）	0.6	0.6	0.6	0.6
	ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（質量部）	2	2	2	2
加硫剤	MgO（質量部）	2.4	2.4	2.4	2.4
	ZnO（質量部）	5	5	5	5
	硫黄（質量部）	1	1	1	0
加工助剤	ステアリン酸（質量部）	0.5	0.5	0.5	0.5
老化防止剤	N-フェニル-1-ナフチルアミン（質量部）	2	2	2	2
	4,4'-ビス（α,α-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（質量部）	5	5	5	5

[0042]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ゴム成分(計100質量部)	クロロプレン(質量%)	60	60	60	60	60	60	60
	天然ゴム(質量%)	40	40	40	40	40	40	40
相溶化剤	SBS(質量部)	0.01	20	5	5	5	5	5
加硫促進剤	エチレンチオウレア(質量部)	0.6	0.6	0	0.1	5	0.6	0.6
	ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(質量部)	2	2	2	2	2	0.05	6
加硫剤	MgO(質量部)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	ZnO(質量部)	5	5	5	5	5	5	5
	硫黄(質量部)	1	1	1	1	1	1	1
加工助剤	ステアリン酸(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
老化防止剤	N-フェニル-1-ナフチルアミン(質量部)	2	2	2	2	2	2	2
	4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(質量部)	5	5	5	5	5	5	5

[0043] 次に、これら実施例及び比較例の各クロロプレンゴム組成物を、以下に示

す方法及び条件で評価した。

[0044]（硬さ）

ＪＩＳ　Ｋ　６２５０に基づいてテストピースを作製し（加硫条件：１６０℃×１０分間）、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に基づいて、各加硫物（加硫ゴム）の硬度測定を行った。

[0045]（加工特性）

実施例及び比較例の各クロロプレンゴム組成物について、ＪＩＳ　Ｋ　６３００に基づいて、１２５℃におけるスコーチタイムを測定した。なお、本実施例においては、スコーチタイムが７分以上のものを、加工特性が良好とした。

[0046]（引張強度）

ＪＩＳ　Ｋ　６２５０に基づいてテストピースを作製し（加硫条件：１６０℃×１０分間）、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に基づいて引張試験を行い、各加硫物（加硫ゴム）の強度及び伸びを測定した。

[0047]（圧縮永久歪）

実施例及び比較例の各クロロプレンゴム組成物を、１６０℃で１５分間加硫したものについて、ＪＩＳ　Ｋ　６２６２に基づいて、１２０℃の温度条件下で７０時間試験したときの圧縮永久歪を測定した。

[0048]（低温圧縮永久歪）

実施例及び比較例の各クロロプレンゴム組成物を、１６０℃で１５分間加硫したものについて、ＪＩＳ　Ｋ　６２６２に基づいて、－１０℃の温度条件下で７０時間試験したときの圧縮永久歪を測定した。

[0049]（ゲーマンＴ１０）

実施例及び比較例の各ポリクロロプレンゴム組成物を、１６０℃で１０分間加硫したものについて、ＪＩＳ　Ｋ　６２６１に基づいて、ゲーマンねじり試験を実施した。そして、常温における１８０°ねじりモジュラスの１０倍になる温度（Ｔ１０）を求め、この値により各ポリクロロプレンゴム組成物の低温特性を評価した。

[0050] 以上の結果を下記表３にまとめて示す。

[0051]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成物	SBS(質量部)	0.1	5	10	5	0.01	20	5	5	5	5	5
	エチレンチオウレア(質量部)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0	0.05	5	0.6	0.6
	ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0.05	6
	硫黄(質量部)	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
評価	硬さ	40	43	46	43	40	52	43	42	44	43	43
	スコーチタイム(分)	7.3	7.4	7.5	9.4	4.7	7.8	12.1	11.7	3.1	9.1	4.2
	引張強度(MPa)	24	22.8	22.4	21.1	24.4	20.2	17.7	18.1	24.1	20.4	22.9
	伸び(%)	736	722	715	700	740	682	599	612	678	645	633
	圧縮永久歪(%)	32.2	31.8	32.1	26.5	32.1	36.8	41.1	40.2	34.5	32.2	32.9
	低温圧縮永久歪(%)	8.5	12.5	17.5	12.9	8.5	25.9	23.9	22.8	13.4	24.4	19.9
	ゲーマンT10(℃)	-38.6	-37.5	-37.5	-37.7	-36.3	-37.8	-37.5	-37.5	-37.2	-37.5	-37.3

[0052] 上記表２に示すように、スチレンとブタジエンの共重合体が０．１質量部未満である比較例１は、低温特性が劣っていた。一方、スチレンとブタジエンの共重合体の配合量が１０質量部未満を超えている比較例２は、機械的強度と圧縮永久歪みが劣っていた。

[0053] また、エチレンチオウレアを添加せず、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドのみ添加した比較例３及びエチレンチオウレア添加量が０．１質量部未満の比較例４は、いずれも圧縮永久歪と機械的強度が劣っていた。一方、エチレンチオウレアの添加量が３．０質量部を超えている比較例５は、加工特性が著しく低下し、更に伸びも十分でないなど機械的強度も劣っていた。

[0054] 更に、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドの添加量が、０．１質量部未満である比較例６は、低温下における圧縮永久歪と機械的強度が劣っていた。一方、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドの添加量が３．０質量部を超えている比較例７は、十分な加工特性が得られず、更に圧縮永久歪及び機械的強度も劣っていた。

[0055] これに対して、ゴム成分１００質量部に対して、スチレンとブタジエンの共重合体を０．１～１０質量部、エチレンチオウレアを０．１～３．０質量部、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドを０．１～３．０質量部配合した実施例１～４では、十分な加工特性の下、優れた圧縮永久歪及び機械的強度が得られ、更に、天然ゴムを配合したことによる低温特性の改良効果も発現していた。

[0056] 更にまた、実施例２のクロロプレンゴム組成物、及びスチレンとブタジエンの共重合体を添加せずに、それ以外は実施例２と同様にして作製した比較例８のクロロプレン組成物のモルホロジー観察を行った。具体的には、ＪＩＳ　Ｋ　６２５０に基づいて作製した各ポリクロロプレンゴム組成物からなるテストピース（加硫条件：１６０℃×１０分間）から観察用試料を切り出し、走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope：SPM）を用いて測定した。

[0057] 図１（ａ）は実施例２のクロロプレンゴム組成物のＳＰＭ測定結果であり、図１（ｂ）は比較例８のクロロプレンゴム組成物のＳＰＭ測定結果である。図１に示すように、スチレンとブタジエンの共重合体を添加した実施例２のクロロプレンゴム組成物では、比較例８のクロロプレンゴム組成物に比べて、クロロプレンゴム中に天然ゴムが、より細かく、均一に、分散していた。

[0058] 以上の結果から、本発明によれば、低温域から高温域の幅広い温度範囲において圧縮永久歪が良好で、機械的強度にも優れる加硫成形体が得られることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] クロロプレンゴム及び天然ゴム：合計で１００質量部と、

スチレンとブタジエンのブロック共重合体：０．１～１０質量部と、

エチレンチオウレア：０．１～３．０質量部と、

ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド：０．１～３．０質量部と、

を含有するクロロプレンゴム組成物。

[請求項2] スチレンとブタジエンのブロック共重合体は、スチレンとブタジエンの質量比（スチレン／ブタジエン）が、２５／７５～４５／５５であることを特徴とする請求項１に記載のクロロプレンゴム組成物。

[請求項3] 前記クロロプレンゴムは、２，３－ジクロロブタジエン単位を５～２０質量％含有することを特徴とする請求項１又は２に記載のクロロプレンゴム組成物。

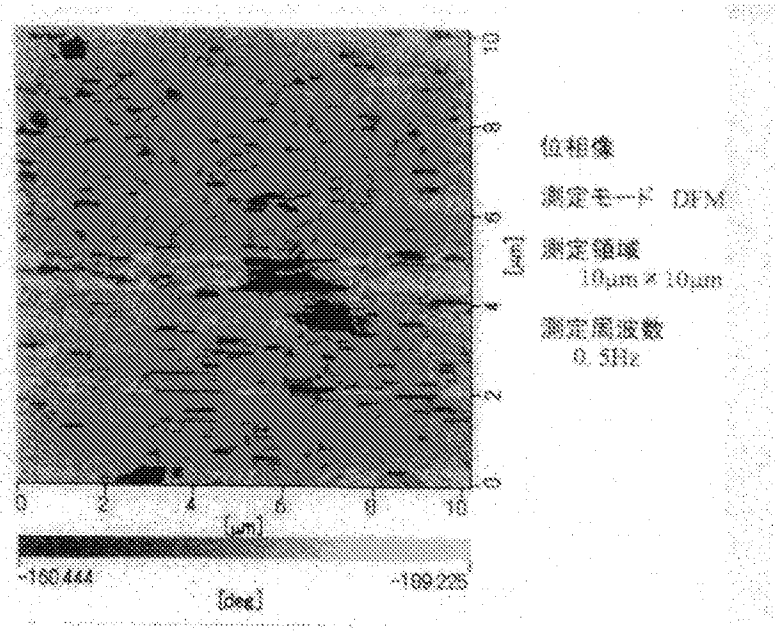
[請求項4] クロロプレンゴムと天然ゴムとの配合比（クロロプレンゴム／天然ゴム）が、質量比で、６０／４０～９５／５であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載のクロロプレンゴム組成物。

[請求項5] 請求項１乃至４のいずれか１項に記載のクロロプレンゴム組成物を加硫した加硫物。

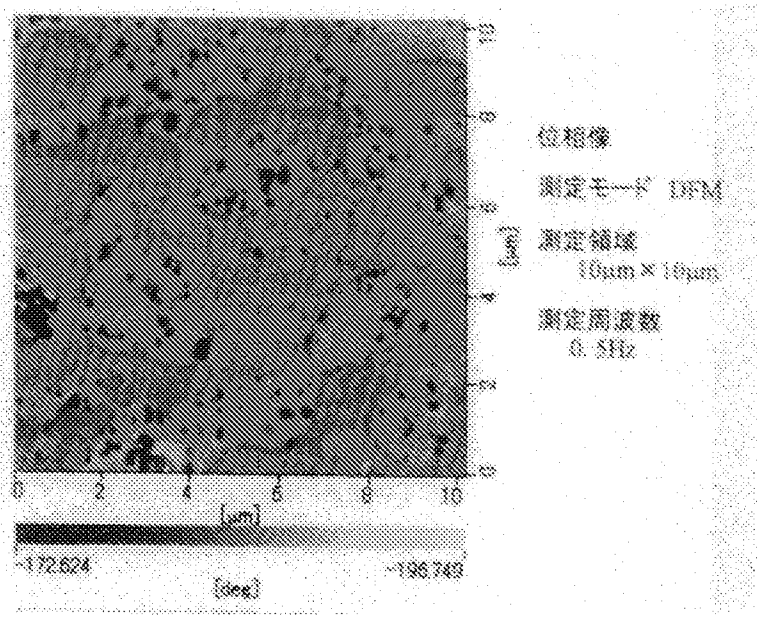
[請求項6] 請求項１乃至４のいずれか１項に記載のクロロプレンゴム組成物を、成形後又は成形時に加硫して得た成形体。

[請求項7] ワイパーブレード又は防振材であることを特徴とする請求項６に記載の成形体。

[図1]


位相像
測定モード DFM
測定領域
10μm × 10μm
測定周波数
0.5Hz
0
2
4
6
8
10
[μm]
-180.444
-169.225
[deg]

(a)


位相像
測定モード DFM
測定領域
10μm × 10μm
測定周波数
0.5Hz
0
2
4
6
8
10
[μm]
-172.624
-136.743
[deg]

(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/064120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L11/00(2006.01)i, *C08K5/40*(2006.01)i, *C08K5/405*(2006.01)i, *C08L7/00*(2006.01)i, *C08L53/02*(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)
C08L7/00-21/00, C08K5/40, C08L53/02

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-195870 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 August 2008 (28.08.2008), claims 1, 4 to 6; paragraphs [0039], [0044]; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2004-532907 A (The Gates Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims 7, 9, 10 & US 2002/0162627 A1 & US 2005/0064212 A1 & EP 1368415 A1 & WO 2002/068508 A1 & CA 2439079 A & BR 207403 A & PL 363685 A & KR 10-2006-0071436 A & CN 1527857 A & RU 2269545 C	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	Date of mailing of the international search report
05 September, 2011 (05.09.11)	13 September, 2011 (13.09.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/064120

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 2001-049048 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 February 2001 (20.02.2001), claim 2 (Family: none)	1-7
A	JP 08-319375 A (Nippondenso Co., Ltd., Fukoku Co., Ltd.), 03 December 1996 (03.12.1996), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2007-511620 A (Kimberly-Clark Worldwide, Inc.), 10 May 2007 (10.05.2007), claim 2 & US 2004/0253459 A1 & US 2005/0271842 A1 & EP 1631625 A1 & WO 2004/111129 A1 & CA 2527348 A	1-7
A	JP 10-101850 A (Saitama Rubber Mfg. Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claim 4; paragraphs [0024], [0035] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６４１２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L11/00(2006.01)i, C08K5/40(2006.01)i, C08K5/405(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L7/00-21/00, C08K5/40, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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(JDreamII), JSTPatM

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-195870 A（電気化学工業株式会社）2008.08.28,　【請求項１】、【請求項４】～【請求項６】、【００３９】、【００４４】、【表１】（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2004-532907 A（ザ　ゲイツ　コーポレイション）2004.10.28,　【請求項７】、【請求項９】、【請求項１０】 & US 2002/0162627 A1 & US 2005/0064212 A1 & EP 1368415 A1 & WO 2002/068508 A1 & CA 2439079 A & BR 207403 A & PL 363685 A & KR 10-2006-0071436 A & CN 1527857 A & RU 2269545 C	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	国際調査報告の発送日
０５．０９．２０１１	１３．０９．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７６６
川上　智昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2001-049048 A（電気化学工業株式会社）2001.02.20,　【請求項２】（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 08-319375 A（日本電装株式会社、株式会社フコク）1996.12.03,　【請求項１】（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 2007-511620 A（キンバリー　クラーク　ワールドワイド　インコーポレイテッド）2007.05.10,　【請求項２】 & US 2004/0253459 A1 & US 2005/0271842 A1 & EP 1631625 A1 & WO 2004/111129 A1 & CA 2527348 A	１－７
Ａ	JP 10-101850 A（埼玉ゴム工業株式会社）1998.04.21,　【請求項４】、【００２４】、【００３５】（ファミリーなし）	１－７