

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-132945

(P2017-132945A)

(43) 公開日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 36/18 (2006.01)	CO8F 36/18	4J002
CO8F 2/38 (2006.01)	CO8F 2/38	4J011
CO8F 2/22 (2006.01)	CO8F 2/22	4J100
CO8L 11/00 (2006.01)	CO8L 11/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-15925 (P2016-15925)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成28年1月29日 (2016.1.29)	(72) 発明者	永谷 直人 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
		Fターム(参考)	4J002 AC091 AE052 DA036 DE236 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 EH047 EH097 FD016 FD022 FD027 FD140 GM01 4J011 AA05 KA20 KA29 KB29 NA24 NA26 NB04 NB05 4J100 AS07P CA01 CA27 DA09 DA47 DA50 FA03 FA04 FA20 JA28

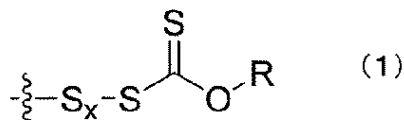
(54) 【発明の名称】 キサントゲン変性クロロプレンゴム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロロプレンゴムの持つ従来の基本特性を維持し、損失正接 ($\tan \delta$) が低く、高い切断時伸びを有するキサントゲン変性クロロプレンゴムを提供する。

【解決手段】 クロロプレンゴムの分子末端に、下記一般式 (1) で表される構造を有し、分子中に硫黄を有することを特徴とするキサントゲン変性クロロプレンゴム、及びその製造方法。

【化 1】



(式中、Rはアルキル基を表し、xは1以上の整数である。)

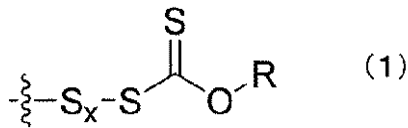
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロロプレングムの分子末端に、下記一般式(1)で表される構造を有し、また分子中に硫黄を有することを特徴とするキサントゲン変性クロロプレングム。

【化 1】



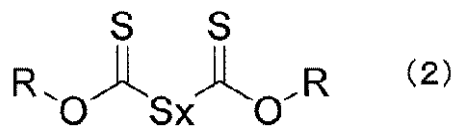
(式中、Rはアルキル基を表し、xは1以上の整数である。)

10

【請求項 2】

下記一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドを含有することを特徴とする、請求項1に記載のキサントゲン変性クロロプレングム。

【化 2】



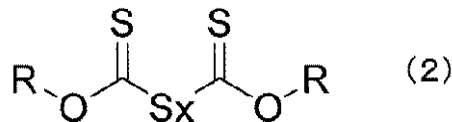
(式中、Rはアルキル基を表し、xは3以上の整数である。)

20

【請求項 3】

クロロプレレン、又はクロロプレレン及びこれと共重合可能な単量体との混合物を、下記一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドと、硫黄の存在下で乳化重合することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のキサントゲン変性クロロプレングムの製造方法。

【化 3】



(式中、Rはアルキル基を表し、xは3以上の整数である。)

30

【請求項 4】

請求項1又は2に記載のキサントゲン変性クロロプレングム及び配合剤を含む組成物を加硫した物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はキサントゲン変性クロロプレングム及びその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは動特性および切断時伸びに優れるキサントゲン変性クロロプレングム及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

クロロプレングムは、加工性、機械的強度、耐候性、耐油性、難燃性、接着性などにおいてバランスがとれているため、自動車部品をはじめとする其他工業部品の素材として幅広く用いられている。その中でも、特に伝動ベルトなどの分野では、振動によるゴムの発熱を抑制し効率的に装置の動きを伝えるための動特性の向上、製品の寿命化のための耐疲労性の向上が命題となっている。

【0003】

クロロプレングムにおいて各物性を維持したままに動特性を向上させる手段としては、キサントゲンジスルフィド類を連鎖移動剤として用いる方法(特許文献1~3参照。)や、硫黄をポリマー中に共重合させる方法(特許文献4参照。)、キサントゲンポリスルフ

50

イド類を連鎖移動剤として用いる方法（特許文献5参照。）を取ることによってゴムの低発熱性の指標である損失正接 $\tan \delta$ を低減させ、課題を解決する手法が提案されてきた。

【0004】

しかしながら、既知のキサントゲンジスルフィド類を連鎖移動剤として使用する方法では動特性を十分に満足しておらず、また硫黄を共重合させる方法では動特性は十分に向上するものの、重合後に粘度を調節するための解膠工程を設けねばならず、生産性に難があった。またキサントゲンポリスルフィド類を連鎖移動剤として使用する方法は十分な低発熱性を発揮するが、より高弾性なゴムとなるため、切断時伸びが低下し耐疲労性が悪化する。以上より、製品の高性能化と高寿命の為に、低い損失正接 $\tan \delta$ と高い切断時伸びを持つことが必要であった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-307156号公報

【特許文献2】特開平7-286071号公報

【特許文献3】特開平10-60049号公報

【特許文献4】特開平7-62029号公報

【特許文献5】特開2015-110687号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はクロロプレングムの持つ従来の基本特性を維持し、損失正接 ($\tan \delta$) が低く、高い切断時伸びを有するキサントゲン変性クロロプレングム組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、クロロプレングムの分子末端に、所定の一般式で表される構造を有し、また分子中に硫黄を有することを特徴とするキサントゲン変性クロロプレングム、及びその製造方法である。

30

【0008】

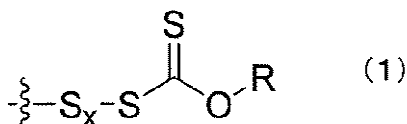
以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0009】

本発明のキサントゲン変性クロロプレングムは、クロロプレングムの分子末端に、下記一般式(1)で表される構造を有し、分子中に硫黄を有する。

【0010】

【化1】



40

【0011】

(式中、Rはアルキル基を表し、xは1以上の整数である。)

Rで表されるアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられ、これらを単独または2種以上有していてもよい。

【0012】

本発明のキサントゲン変性クロロプレングムは、クロロプレングムの分子末端に一般式(1)で表される構造を有することにより、動特性が大きく改良され、同時に分子中に硫黄を含むことにより動特性を損なうことなく、切断時伸びが改良されるものである。

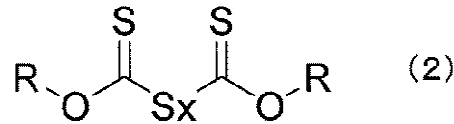
【0013】

50

本発明のキサントゲン変性クロロプレングムは、下記一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドを含有する。

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、Rはアルキル基を表し、xは3以上の整数である。)

10

一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドは、例えば、ジメチルキサントゲンポリスルフィド、ジエチルキサントゲンポリスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド、ジブチルキサントゲンポリスルフィド等が挙げられ、これらを単独または2種以上含有していてもよい。

【0016】

本発明のキサントゲン変性クロロプレングム中のジアルキルキサントゲンポリスルフィドの含有量は特に限定するものではないが、加工性をより良好にし、加硫挙動への影響をより小さくするため、クロロプレングム100重量部に対して、0.01~0.50重量部が好ましく、0.05~0.30重量部がさらに好ましい。

20

【0017】

本発明のキサントゲン変性クロロプレングムの製造方法について以下に説明する。

【0018】

原料としては、クロロpren単独、又はクロロpren及びこれと共重合可能な単量体との混合物が用いられる。

【0019】

共重合可能な単量体としては、例えば、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2-シアノ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸等が挙げられ、このうち単独でまたは2種類以上を併用することができる。これら単量体を含む量は特に限定するものではないが、クロロprenゴムの性質を損なわない程度で、0~30重量%が好ましい。

30

【0020】

本発明のキサントゲン変性クロロprenゴムの製造方法では、クロロpren(又はクロロpren及びこれと共重合可能な単量体との混合物)に特定の連鎖移動剤と硫黄とを加え、乳化剤水溶液を混合、懸濁させて重合反応を行う。

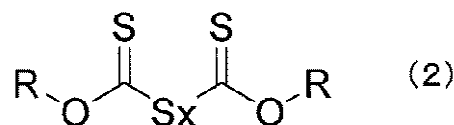
【0021】

特定の連鎖移動剤としては、下記一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドを用いる。このジアルキルキサントゲンポリスルフィドは単独または2種以上併用してもよい。このジアルキルキサントゲンポリスルフィドを使用して変性するので、本発明のクロロprenゴムはキサントゲン変性クロロprenゴムと呼称する。

40

【0022】

【化3】



【0023】

(式中、Rはアルキル基を表し、xは3以上の整数である。)

連鎖移動剤である一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドの量としては、分子量調整のため一般のラジカル重合で使用される量であれば特に限定するも

50

のではないが、得られるクロロプレンゴムの分子量を目的通りにし、さらに、得られるクロロプレンゴムが架橋したポリマー構造となるのを防止し、クロロプレンゴムとしての加工成型を可能とするために、連鎖移動剤以外の単量体混合物 100 重量部に対して、0.1 ~ 1 重量部であることが好ましい。

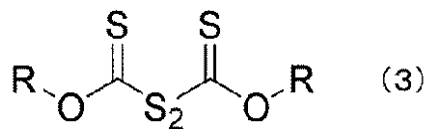
【0024】

また、特定の連鎖移動剤として、一般式(2)で表されるジアルキルキサントゲンポリスルフィドと下記一般式(3)で表されるジアルキルキサントゲンジスルフィドを併用してもよい。使用量としては、ジアルキルキサントゲンポリスルフィドとジアルキルキサントゲンジスルフィドの合計で、連鎖移動剤以外の単量体混合物 100 重量部に対して、0.1 ~ 1 重量部であることが好ましい。さらに、ジアルキルキサントゲンポリスルフィドとジアルキルキサントゲンジスルフィドの合計を 100 重量部としたとき、ジアルキルキサントゲンポリスルフィドの量は 50 重量部以上が好ましい。

10

【0025】

【化4】



【0026】

(式中、Rはアルキル基を表す。)

20

硫黄の使用量としては、硫黄以外の単量体混合物 100 重量部に対して、0.01 ~ 0.1 重量部であることが好ましい。使用量が少なければ高い切断時伸びを得られず、使用量が多ければ耐熱老化性や貯蔵安定性が悪化する。

【0027】

乳化剤水溶液は、一般に乳化重合に用いられる乳化剤・分散剤等からなる。また、重合に適切な pH 調節のため、各種 pH 調節剤を用いてもよい。

【0028】

乳化剤としては、例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤等があげられる。アニオン性乳化剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルケニルコハク酸塩、ロジン酸塩、アルキル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステルナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのスルホン酸塩、高級脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、アルキルスルホベタイン等があげられ、ノニオン性乳化剤としては、例えば、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スチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、ポリビニルアルコール等があげられ、カチオン性乳化剤としては、例えば、アルキルアミン塩、四級アンモニウム塩、アルキルエーテル型四級アンモニウム塩等があげられ、両性乳化剤としては、例えば、アルキルベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルアミノオキサイド等があげられる。以上に挙げた乳化剤の内、いずれか 1 種以上を単独ないし併用して用いる。

30

【0029】

40

分散剤としては、例えばナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、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ニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアシルエステル等があげられ、いずれか 1 種以上を単独ないし併用して用いる。

【0030】

重合は、混合攪拌しながら 10 ~ 60 の温度で、重合系の pH 7 ~ 13 において触媒を添加して行われることが望ましい。pH 調節剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、アンモニア等の塩基性化合物のうち、いずれか 1 種類以上を単独または併用して用いる。

50

【0031】

重合を開始させるための触媒（重合開始剤）としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等が用いられる。

【0032】

重合は、重合転化率40～95%程度まで行なわれ、次いで重合禁止剤を含む重合停止剤を少量添加して停止させる。

【0033】

重合停止剤は、重合禁止剤を用いるか、または重合禁止剤を含むクロロプレンと乳化剤、水からなる乳化液として用いる。

【0034】

重合禁止剤としては、例えば、チオジフェニルアミン、4-*t*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ヒドロキノン、*N,N*-ジエチルヒドロキシルアミンなどが挙げられ、このうち1種類以上を単独又は併用して用いる。

10

【0035】

次いで得られたクロロプレングムラテックスは、未反応単量体を減圧スチームストリッピング法により除去、回収した後、常法に従って凍結、凝固しゴム分の分離、乾燥を行ない、目的とするキサントゲン変性クロロプレングムを得る。

20

【0036】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムは、各種配合剤と混練してキサントゲン変性クロロプレングム組成物とした上で、常法により加硫することでクロロプレングム組成物の加硫物をも与える。

【0037】

クロロプレングム組成物中の配合剤としては、通常クロロプレングム組成物に添加する充填剤、可塑剤、ゴム軟化剤等より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。充填剤としては、例えば、カーボンブラック、クレー、タルク、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸、珪酸化合物、ホワイトカーボン等が挙げられ、このうち、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの種類としては特に限定するものではなく、例えば、SRF、FEF、MAF、HAF、FT、MT等が使用可能である。その添加量としては、切断時伸びあるいは引張応力等の力学物性を維持するために、15～80重量部が好ましく、特に好ましくは、カーボンブラックが30～70重量部である。可塑剤、ゴム軟化剤は、その種類としては特に限定するものではなく、例えば、植物油としての菜種油、アマニ油、大豆油、エステル系可塑剤としてのジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、鉱物油系軟化剤としてのプロセス油等が使用可能である。その添加量としては、引張応力や切断時伸びを維持するために、5～40重量部が好ましく、特に好ましくは、可塑剤及びゴム軟化剤が10～30重量部である。また、その他の添加剤、例えば、老化防止剤、加工助剤、滑剤、難燃剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等は、必要に応じて用いることができる。

30

40

【0038】

本発明のキサントゲン変性クロロプレングムの動特性は、キサントゲン変性クロロプレングムに各種配合剤を配合して得られるキサントゲン変性クロロプレングム組成物を加硫した後に、通常の動的粘弾性試験機を用いて測定する損失係数($\tan \delta$)で測定される。

【0039】

この損失係数($\tan \delta$)とは、ゴムの貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'')の比(E''/E')であり、 $\tan \delta$ が低いほど発熱性が低く、動特性が優れる。

【発明の効果】

50

【0040】

本発明のキサントゲン変性クロロプレングムは、クロロプレングムの持つ従来の基本特性を維持したままに、動特性と切断時伸びが改良されているものである。

【実施例】

【0041】

本発明を以下の実施例により具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

< 動特性の評価 >

キサントゲン変性クロロプレングムに対し、表1に記載の配合剤をロール上で配合、混練し、キサントゲン変性クロロプレングム組成物を作製した。この組成物について、常法のプレス加硫にて160 25分で加硫を行なった。得られたキサントゲン変性クロロプレングム加硫物に対して、動的粘弾性試験機VR-7120(上島製作所製)を用い、初期歪5%、動的歪1%、周波数1Hzの条件にて、100における損失係数(tan δ)を測定した。

10

【0043】

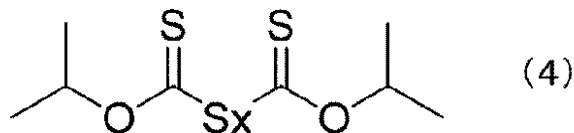
実施例1

単量体化合物としてクロロpren 1000gに対して、下記一般式(4)で表されるジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド8g(単量体混合物100重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド0.8重量部)と硫黄0.4gを加え、ロジン酸のカリウム塩50g、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物のナトリウム塩10g、水酸化ナトリウム3g、水1000gの乳化剤水溶液と混合攪拌し、乳化させた。

20

【0044】

【化5】



【0045】

30

(式中、xは3~5の整数である。)

これに過硫酸カリウム1g、水300gの重合触媒をポンプにより一定速度で添加し、30で乳化重合を行なった。乳化重合は重合転化率70%になるまで重合触媒を添加して行ない、その後、4-t-ブチルカテコール0.2g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1g、クロロpren 10g、水10gを含む重合停止剤を添加して乳化重合を停止させた。乳化重合終了後のラテックスは減圧下スチームストリッピングにより未反応のクロロprenを除去回収した後、酢酸を用いてpHを6.0に調製し、常法により凍結凝固し、次いで乾燥させ、キサントゲン変性クロロプレングムを得た(クロロpren 100重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド0.15重量部)。

【0046】

40

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物(クロロprenをトルエンに溶解し、メタノールを加え析出させたもの、以下同じ)について、メチル化試薬を用いた熱分解GC/MSを行なった結果、硫黄連鎖の存在を示すジメチルトリスルフィドに相当するスペクトルと、キサントゲン骨格の存在を示すキサントゲン酸ジイソプロピルに相当するスペクトルが検出されたため、クロロprenゴムの分子末端にジイソプロピルキサントゲンポリスルフィドに由来する、一般式(1)で表される構造が導入されたことを確認した。

【0047】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、JIS K 6300-1(2001年版)に準じてムーニー粘度測定を行なった。

50

【 0 0 4 8 】

次に、キサントゲン変性クロロプレンゴムに対し、表 1 に記載の配合剤をロール上で配合、混練し、キサントゲン変性クロロプレンゴム組成物を作製した。この組成物について、常法のプレス加硫にて 1 6 0 2 5 分で加硫を行なった。得られたキサントゲン変性クロロプレンゴム加硫物に対して、J I S K 6 2 5 1 (2 0 1 0 年版) に準じて切断時伸びの測定を行った。結果を表 1 に記す。

【 0 0 4 9 】

次に、キサントゲン変性クロロプレンゴムの動特性の評価を行なった。結果を表 1 に記す。損失係数 (\tan) が比較例に比べて低く、動特性に優れていた。

【 0 0 5 0 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
クロロレンゴム	42	46	81	78	52	80	40	47	49	45
ムーニー粘度 ML(1+4)100°C										
配合組成(重量部)										
クロロレンゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
酸化マグネシウム	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 OD-3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 DP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DOS	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エチレンチオウレア	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ネトラメチルチウラムジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
切断時伸び	390	400	380	410	400	390	340	350	350	410
動特性 ^{※1}										
tan δ (E"/E')	0.058	0.060	0.056	0.061	0.061	0.058	0.059	0.072	0.081	0.070

※1 測定条件:温度100°C、周波数1Hz、静歪5%・動歪1%

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

実施例 2

硫黄を 0.8 g に変更した以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た（クロロプレングム 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.15 重量部）。

【0052】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行ない、同様の結果を得た。

【0053】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、ムーニー粘度測定と切断時伸び、動特性の評価を行なった。結果を表 1 に記す。

10

【0054】

実施例 3

連鎖移動剤としてジイソプロピルキサントゲンポリスルフィドを 5 g（単量体混合物 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.5 重量部）に変更した以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た（クロロプレングム 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.10 重量部）。

【0055】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行ない、同様の結果を得た。

20

【0056】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、ムーニー粘度測定と切断時伸び、動特性の評価を行なった。結果を表 1 に記す。

【0057】

実施例 4

連鎖移動剤としてジイソプロピルキサントゲンポリスルフィドを 4 g（単量体混合物 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.4 重量部）およびジエチルキサントゲンジスルフィド 1 g（単量体混合物 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.1 重量部）に変更した以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た（クロロプレングム 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.08 重量部）。

30

【0058】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行ない、同様の結果を得た。

【0059】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、ムーニー粘度測定と切断時伸び、動特性の評価を行なった。結果を表 1 に記す。

【0060】

実施例 5

単量体化合物としてクロロプレン 900 g、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン 100 g を用いて 25 にて乳化重合を行なった以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た（クロロプレングム 100 重量部に対して、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド 0.15 重量部）。

40

【0061】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行ない、同様の結果を得た。

【0062】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、ムーニー粘度測定と切断時伸び、動特性の評価を行なった。結果を表 1 に記す。

【0063】

50

実施例 6

連鎖移動剤としてジエチルキサントゲンテトラスルフィド（一般式（2）中、R = エチル基、 $x = 4$ ）を 5 g（単量体混合物 100 重量部に対して、ジエチルキサントゲンテトラスルフィド 0.5 重量部）に変更した以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た（クロロプレングム 100 重量部に対して、ジエチルキサントゲンテトラスルフィド 0.10 重量部）。

【0064】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行ない、同様の結果を得た。

【0065】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、ムーニー粘度測定と切断時伸び、動特性の評価を行なった。結果を表 1 に記す。損失係数（ $\tan \delta$ ）が比較例に比べて低く、動特性に優れていた。

【0066】

比較例 1

硫黄を添加しないこと以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た。

【0067】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行ない、同様の結果を得た。

【0068】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、実施例と同様に評価を行なった。結果を表 1 に記す。実施例と比較し、切断時伸びに劣った。

【0069】

比較例 2

連鎖移動剤としてジイソプロピルキサントゲンポリスルフィドを、ジエチルキサントゲンジスルフィド 8 g に変更した以外は実施例 1 と同様に行ない、キサントゲン変性クロロプレングムを得た。

【0070】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムの精製物についても実施例 1 と同様に熱分解 GC / MS を行なったが、ジメチルトリスルフィドに相当するスペクトルが確認されず、キサントゲンポリスルフィドに由来する構造の導入は確認できなかった。

【0071】

得られたキサントゲン変性クロロプレングムについて、実施例と同様に評価を行なった。結果を表 1 に記す。実施例と比較し、損失正接、切断時伸びに劣った。

【0072】

比較例 3

連鎖移動剤としてジイソプロピルキサントゲンポリスルフィドを、ドデシルメルカプタン 10 g に変更した以外は実施例 1 と同様に行ない、メルカプタン変性クロロプレングムを得た。

【0073】

得られたメルカプタン変性クロロプレングムについて、実施例と同様に評価を行なった。結果を表 1 に記す。実施例と比較し、損失正接、切断時伸びに劣った。

【0074】

比較例 4

単量体化合物としてクロロレン 1000 g に対して硫黄 3 g を加え、ロジン酸のカリウム塩 4 g、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物のナトリウム塩 5 g、水酸化ナトリウム 0.5 g 及び正燐酸ナトリウム 10 g、水 1000 g からなる乳化剤水溶液と混合攪拌し、乳化させた。これに過硫酸カリウム 10 g、アントラキノン - - スルホン酸ナトリウム 0.1 g、水 300 g からなる重合触媒をポンプにより一定速度で添

10

20

30

40

50

加し重合を行なった。ここに4 - t - ブチルカテコール0.2 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1 g、クロロプレン10 g、水10 gからなる重合停止剤を添加して重合転化率約70%で重合を停止させた。次いで重合停止後のラテックスに対しテトラエチルチウラムジスルフィド20 g、ジメチルジチオカルバミン酸ジメチルアンモニウムを2 g添加し23 で約15時間解膠した。解膠終了後のラテックスは減圧下スチームストリッピングにより未反応のクロロプレンを除去回収した後、酢酸を用いてpHを6.0に調製し、常法により凍結凝固し、次いで重合体を乾燥させ硫黄変性クロロプレンゴムを得た。

【0075】

得られた硫黄変性クロロプレンゴムについて、実施例1と同様にムーニー粘度を測定した。

10

【0076】

次に、この硫黄変性クロロプレンゴムの動特性を評価するため、硫黄変性クロロプレンゴムに対し、表1に記載の配合剤をロール上で配合、混練した。この組成物について、常法のプレス加硫にて160 15分で加硫を行なった。得られた組成物は、実施例と同様に評価を行なった。結果を表1に記す。実施例と比較し、損失正接に劣った。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明のキサントゲン変性クロロプレンゴムと、各種配合剤とを混合して得られるキサントゲン変性クロロプレンゴム組成物は、高い動特性と耐疲労性を要求される用途、例えば、自動車、工業用途の伝動ベルト用などとして使用することができる。

20