ゴムの工業的合成法 第14回 クロロプレンゴム

萩原 尚吾

Industrial Synthetic Method of the Rubbers 14. Chloroprene Rubber

Shogo HAGIWARA (Organic Materials Research Department, Omi Plant, Denka Co., Ltd., 2209 Oaza Omi, Itoigawa-City, Niigata 949-0393, Japan) shogo-hagiwara@denka.co.jp

Chloroprene rubber has the history of more than 80 years since its industrialization started in 1931 is a general purpose synthetic rubber with excellent properties, such as good mechanical strength, good heat resistance, high weather/ozone resistance, good fluid resistance and low flammability. This paper outlines the industrial manufacturing process of chloroprene rubber. Chloroprene rubber is produced by free-radical emulsion polymerization of chloroprene monomers. The two main synthesis processes for of chloroprene monomer are (1) acetylene method and (2) butadiene method; where the raw materials for chloroprene molecules are acetylene and butadiene respectively.

(Received on July 12, 2016)

Key Words : Chloroprene Rubber, CR, Acetylene Method, Butadiene Method, Emulsion Polymerization

1. クロロプレンゴムとは

クロロプレンゴムは、Nieuwlandによるアセチレンガスの反応研究¹⁾を基に、米国のDu Pont社によって開発された合成ゴムである。Du Pont社による1931年の工業化以来、80年以上の歴史を有し、タイヤ用途に大量に消費されるSBRやBRよりも早く工業化された、合成ゴム発展の草分けとなった材料とも言える。クロロプレンゴムは主鎖中に二重結合を有するジエン系ゴムであるが、電子吸引性の塩素が主鎖中の二重結合に直接結合しているため、他のジエン系ゴムより耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れるほか、機械的強度や難燃性、接着性など諸特性のバランスがとれた合成ゴムである。自動車用の伝動ベルトやブーツ、ホース、電線、スポンジなどの工業用品や、接着剤、コーティング剤、浸漬製品など、さまざまな用途に使用されており、最近では、土木・建築関係、医療関係、精密部品などの新たな分野でその可能性を広げている。クロロプレン

ゴムは、2-クロロ-1,3-ブタジエンを重合して得られ、その重合物には、図1に示したような四種類の構造がある。

図1 クロロプレン重合物の構造

萩原 尚吾：デンカ㈱ 青海工場有機材料研究部（〒949-0393新潟県糸魚川市大字青海2209）主席研究員。1990年、学習院大学理学部化学科卒業。同年、電気化学工業㈱入社（現デンカ㈱）。現在に至る。専門は、高分子合成、高分子化学。日本ゴム協会編集委員。

2. クロロプレンゴムの生産量とメーカー

IISRP (International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.: 国際合成ゴム生産者協会) による調査²⁾によれば, 2015年のクロロプレンゴムの世界生産量は37.7万トンであり, 地域別では日本15.4万トン, 米州10万トン, 欧州6.5万トン, 中国5.8万トンの順となっている. 主要生産メーカーは, デンカ, 東ソー, 昭和電工, Denka Performance Elastomers, Lanxess (2016年4月に Arlanx Performance Elastomersに移管), Shanna Synthetic Rubber, Changzhou Chemicalなどである (表1). クロロプレンゴムには, 物性バランスに優れるという特徴を活かした堅調な需要を有する市場があり, 近年ではラテックス分野への進展が認められるものの, 他素材との競争は激しく, この10年間の全生産能力の推移を見ると, ほぼ横ばいの状況にある (表2).

3. クロロプレンゴムの製造方法

1) 製造プロセスの概要

現在使用されているクロロプレンゴムの一般的な製造方法は, アセチレンあるいはブタジエンを原料として2-クロロ-1,3-ブタジエン (クロロプレンモノマー) を合成する工程 (①), 次いで, クロロプレンモノマーを重合して, クロロプレンポリマーを製造する工程 (②), 得られたクロロプレンポリマーの乳液を凝固させ, 固形のクロロプレンポリマーに仕上げる工程 (③), からなっている. 尚, 工程②で得られたクロロプレンポリマーの乳液を製品化したものがラテックス製品である.

製造方法に関する報告はすでに多くなされており³⁻⁸⁾, 本稿ではその技術的特徴について概要を紹介する.

2) クロロプレンモノマーの合成 (工程①)

クロロプレンモノマーの合成工程では, アセチレンを原料とする方法 (アセチレン法) と, ブタジエンを原料とす

る方法 (ブタジエン法) が工業化されている.

Du Pont社がアセチレン法で工業化して以来, 多くの企業が工業化を試みたが, アセチレンからクロロプレンモノマーを合成する段階で, 爆発性の高い副生物が生成するため, ほとんどが工業生産に至らなかった. その後, 石油化学の発展とともにより安価で安全なプロセスが開発され, ブタジエン法がクロロプレンモノマーの製造方法の主流となり, 現在に至っている. 各製造プロセスの概要を図2に示した.

アセチレン法は, アセチレンを出発原料に二段階の過程を経てクロロプレンモノマーを合成する. まず, Nieuwland触媒 (塩化第一銅と塩化アンモニウムの塩酸水溶液からなる) を用いてアセチレンを2量化し, モノビニルアセチレンを得る. 次いで, これに塩酸を反応させてクロロプレンモノマーを得る方法である.

2量化の際には, アセチレンの3量体以上の物質やアセトアルデヒド, メチルビニルケトン, 銅アセチリドなどが副生するため, 収率よくモノビニルアセチレンを得るためには, 触媒の組成や反応温度, 圧力, アセチレンガスと触媒の混合条件などの調整が重要となる. また, 主生成物であるモノビニルアセチレン及び, 副生成物として得られるジビニルアセチレン (アセチレンの3量体) と銅アセチリドは, 衝撃や加熱などにより容易に爆発する危険性があるため, アセチレン法では, これらを安全に制御する技術が重要となる⁹⁾.

塩酸付加工程では, 主な副生物として塩酸が2分子付加した1,3-ジクロロ-2-ブテンが生成し, クロロプレンポリマーを製造する際のコモノマーとして用いられる2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの原料に使用される.

一方のブタジエン法は, ブタジエンを出発原料に3段階の過程を経てクロロプレンモノマーを合成する. まず, ブタジエンに塩素を反応させてジクロロブテンを合成する. このジクロロブテンには, 1, 4-ジクロロ-2-ブテンと3,

表1 クロロプレンゴムのメーカーと生産能力²⁾

Producer	Plant	Country	Capacity (MT/Year)
Denka	Omi	Japan	100,000
Showa Denko	Kawasaki	Japan	20,000
TOSOH	Shunan	Japan	34,000
Changzhou Chemical	Chongqing	China	28,000
Shanna Synthetic Rubber Co., Ltd.	Datong	China	30,000
Lanxess	Dormagen	Germany	57,000
Nairit Plant CJSC	Yerevan	Armenia	8,000
Denka Performance Elastomers LLC.	Ponchartrain, LA	U.S.A.	100,000

表2 クロロプレンゴムの生産能力推移²⁾

Year	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015 estimated
Capacities (Thousand of MT)	345	370	378	385	448	404	404	404	377	377

図2 クロロプレンゴム製造プロセスの概要

4-ジクロロ-1-ブテンの2種類の異性体があり、1, 4-ジクロロ-2-ブテンを異性化反応により3, 4-ジクロロ-1-ブテンに転化させたのち、苛性ソーダを用いた脱塩酸反応を行い、クロロプレンモノマーを製造する。

ブタジエンの塩素化工程では、反応温度や反応時間、ブタジエンの過剰率を調整することで、塩素化反応の速度と脱塩酸反応の抑制、反応収率のバランスを取る。

3) クロロプレンポリマーの重合 (工程②)

前記工程①で得られたクロロプレンモノマーを重合し、クロロプレンポリマーを製造する工程は、アセチレン法もブタジエン法も同様で、一般的にはラジカル乳化重合が採用されている。バッチ重合方式、連続重合方式ともに可能であるが、通常はバッチ重合方式で製造される。

乳化重合に用いる乳化剤は一般的にロジン酸石鹼が使用され、過硫酸塩を触媒として重合する。クロロプレンポリ

マーは重合処方や条件を変えることにより、幾つかの構造的な特徴を与えることができ、数多くの品種がクロロプレンゴムメーカー各社より販売されているが、基本的な性質は重合温度と分子量調整剤により決まってくる。

クロロプレンポリマーの分子構造は前述の通り4種類の構造があり、1,4トランス構造が最も多く存在する。ポリマー中の各構造の構成比は重合温度に左右されることが判っており、表3に示したように重合温度が低いほど1,4トランス構造が多くなる¹⁰⁾。

1,4トランス構造が多くなると、分子が配列して結晶構造をとりやすく、凝集力の高いポリマーとなる。1,2構造は加硫時の架橋点となる一方、劣化の際の開始点にもなる。重合は通常10～40℃程度の温度でおこなわれ、重合率は通常60～95%程度の範囲で制御される。

一方、分子量調整剤は連鎖移動能を有する化合物から選

表3 クロロプレンゴムの重合温度とミクロ構造¹⁰⁾

重合温度 (℃)	1,4トランス構造 (%)	1,4-シス構造 (%)	1,2構造 (%)	3,4構造 (%)
40	92.0	4.9	2.2	1.8
10	93.2	3.8	1.8	1.1
-20	95.8	2.0	1.2	1.0
-40	96.6	1.5	1.0	0.9

択され、一般的にはメルカプタンを使用するものと、キサントゲンを使用するもの、硫黄とテトラアルキルチウラムジスルフィドを使用するものに大別される。使用する分子量調整剤によりクロロプレンポリマーの分子鎖末端構造が異なり、それぞれメルカプタン変性タイプ、キサントゲン変性タイプ、硫黄変性タイプと呼ばれている（図3）。硫黄変性タイプは、クロロプレンモノマーと硫黄を共重合した後に、テトラアルキルチウラムジスルフィドなどによりポリスルフィド結合を切断することで分子量調節をおこなうタイプである。

4) クロロプレンポリマーの仕上げ（工程③）

クロロプレンポリマーの仕上げ工程では、凍結凝固方式が広く用いられているが、押出し機による仕上げ方式も行われているようである¹¹⁾。

前記工程②のクロロプレンポリマーの重合は、通常アルカリ性の状態でおこなわれるため、凍結凝固方式では重合後の乳液から未反応のモノマーを除去した後に中和し、冷却ロール上で凍結凝固させてシートを得る。得られた凍結凝固シートを水洗、乾燥した後、チップ状に切断し、製品として出荷される。

4. クロロプレンゴムの物性と用途

前述したとおり、クロロプレンゴムは重合時に使用する分子量調整剤の種類により、メルカプタン変性タイプとキサントゲン変性タイプ、硫黄変性タイプに大別される。更に、1,4-トランス構造の量により結晶構造のとりやすさが加わり、基本的な分類がなされる。

この基本的な分類をベースに、分子量制御により幅広い粘度領域のポリマーを得ることができる他、各種モノマ

ーや改質剤の導入などにより、特徴ある品種がクロロプレンゴムメーカー各社から市販されている。

1) 分子量調整剤の種類による各変性タイプの特徴

メルカプタン変性タイプはクロロプレンゴムの標準的なタイプであり、各種産業用途に幅広く使用されている。各変性タイプの主な特徴と用途を表4に示した。

キサントゲン変性タイプは分子鎖末端が他のタイプに比べて反応活性なため、高分子量化や網目構造が発達しやすく、機械的物性と防振特性に優れるほか、高充填な配合設計が可能となり、自動車を中心とした各種防振ゴム、ホースやブーツなどに好適に用いられている。

硫黄変性タイプはポリマー中に結合エネルギーの低い硫黄結合を有しているため、他の変性タイプに比べて次のような特徴がある。①生ゴムは貯蔵による粘度変化が大きい。②素練りにより容易に切断され、低粘度化する。③金属酸化物のみで容易に加硫する。④機械的、動的特性が優れる。⑤繊維や金属との加硫接着性が優れる。⑥耐熱性が劣る。

硫黄変性タイプは、混練り時の粘度低下が大きいいため、軟質な高性能スポンジ（ウエットスーツ）に好適に用いられているほか、混練時の分散が良好なこと、繊維との接着性、引裂き強さ、耐屈曲疲労性に優れる特徴があることから、伝動ベルトや空気バネなどに広く用いられている。

2) 結晶化速度と物性の特徴

クロロプレンゴムの結晶構造の取りやすさは、結晶化速度と表現されることが多く、一般に「速い」、「中庸」、「遅い」、「非常に遅い」の4つに分類される。前述したとおり、結晶化速度は1,4-トランスユニットの量により左右されるため、重合温度による1,4-トランスユニットの量の制御だ

図3 クロロプレンゴムの末端構造と分子量調整剤

表4 クロロプレンゴムの変性タイプの特徴と主な用途

	メルカプタン変性タイプ	キサントゲン変性タイプ	硫黄変性タイプ
引張り強さ	○	◎	◎
防振特性	○	◎	△
耐久疲労性	○	◎	◎
耐熱性	◎	◎	△
圧縮永久歪み	○	○	△
素練り加工性	○	○	◎
主な用途	汎用・特殊工業用品 電線、ケーブル ガスケット、シール 接着剤、浸漬製品、他	自動車用ブーツ ホース、防振ゴム 接着剤、浸漬製品、他	伝動ベルト ウエットスーツ、スポンジ 空気バネ、他

◎：優れる ○：良好 △：劣る

表5 クロロプレンゴムの結晶化速度タイプの特徴と主な用途

結晶化速度	速い	中庸	遅い～非常に遅い
初期接着強度	△	○	◎
常態接着強度	◎	○	△
粘着保持時間	△	○	◎
耐熱性（接着剤）	△	○	◎
引張り強さ	◎	○	△
耐低温性	△	○	◎
主な用途	接着剤	接着剤，浸漬製品，他 一般工業用品	浸漬製品 低温性要求工業用品

◎：優れる ○：良好 △：劣る

けでなく，各種モノマーを導入することでも制御可能となる。

結晶化速度が「速い」，「中庸」のタイプは高い凝集力を活かして接着剤用途に好適に用いられ，その他工業用品用途一般には，「中庸」，「遅い」，「非常に遅い」タイプのクロロプレンゴムが用いられている。

接着剤用途では，結晶化速度が速いほど優れた常態接着強度を示す一方，粘着保持時間は短く，耐熱性は劣る傾向となる。一般工業用品用途では，結晶化速度が速いほど優れた機械的物性を発現するが，耐低温性に劣る傾向を示す。

各結晶化速度タイプの主な特徴と用途を表5に示した。

3) モノマー共重合品と物性の特徴

クロロプレンモノマーは極めて単独重合性の高いモノマーであり，容易に共重合することが可能な他のモノマーは少ない。共重合されている，あるいは共重合が試みられているモノマーの例としては，メタクリル酸，2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン，1-クロロ-1,3-ブタジエン，硫黄，スチレン，アクリロニトリル，イソプレンなどが挙げられる。一部のモノマーについて，クロロプレンモノマーとの反応性比を表6に示した^{12, 13, 14)}。

モノマーとしてメタクリル酸を共重合させたクロロプレンゴムは，導入されたカルボキシル基により，加硫特性や機械的特性，耐熱性，接着性などに特徴を有するクロロプレンゴムとして使用されており，2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを共重合させたクロロプレンゴムは，低温特性に特徴を有するクロロプレンゴムとして使用されている。

表6 クロロプレンモノマー（M1）とモノマー（M2）の反応性比^{12, 13, 14)}

Comonomer (M ₂)	r_1	r_2
1,1-Diphenylethylene	3.2 ± 0.2	0.0 ± 0.05
Styrene	8.11 ± 0.34	0.053 ± 0.005
Methyl methacrylate	6.12 ± 0.20	0.080 ± 0.007
Methyl acrylate	11.1 ± 1.5	0.078 ± 0.010
Acrylonitrile	5.35 ± 0.20	0.045 ± 0.004
Diethyl fumarate	6.65 ± 0.37	0.027 ± 0.009
2,3-Dichloro-1,3-butadiene	0.355 ± 0.055	2.15 ± 0.25
Methyl isopropenyl ketone	3.6	0.1
Methacrylic acid	2.68	0.15

M₁：2-Chloro-1,3-butadiene

5. 高性能化への取組み

これまで述べてきたクロロプレンゴムの特徴を活かしつつ新たな特性を付与させるべく，多くの研究がなされている。

上述したように，クロロプレンモノマーは極めて単独重合性の高いモノマーであり，容易に共重合することが可能な他のモノマーは少ない。反応性の乏しい各種モノマーを導入しようという試みとして，メタロセン触媒を用いたオレフィンとの共重合¹⁵⁾，リビング重合やソープフリー重合などがおこなわれている^{16, 17)}。そのほかにも，ウィルキンソン触媒を用いた水素添加クロロプレンゴム¹⁸⁾などが試みられており，今後はこれら技術の発展により，従来のクロロプレンゴムに無い新たな特性を有するクロロプレンゴムが登場するものと期待されている。

6. ま と め

冒頭に記した通り，クロロプレンゴムは開発以来既に80年を経過した古い合成ゴムであり，素材転換により失った市場も多いが，上述したクロロプレンゴムの基本的な製造方法や特性に関する技術を基盤としてさまざまな工夫がなされ，優れた物性バランスにより切り開いた新市場も多い。

今後も，新たな高性能化技術の発展により，新用途・新市場が開拓・形成されるものと考えている。

References

- 1) Nieuwland, J. A.; Calcott, W. S.; Downing, F. B.; Carter, A. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4197 (1931)
- 2) IISRP: "Worldwide Rubber Statistics 2015", IISRP, Houston (2015)
- 3) Johnson, P. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 650 (1976)
- 4) Lynch, M.: *Chemico-Biological Interactions*, **135-136**, 155 (2001)
- 5) Kanbara, S.; Kawasaki, K.; Kitajima, M.; Furuya, M. Eds.: "Gosei Gomu Handbook", Asakurashoten, Tokyo, p.258 (1967)
- 6) Kiseki, H.: *Kobunshi*, **19**, 399 (1970)
- 7) Asai, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **51**, 25 (1978)
- 8) Saeki, Y.; Omi, S.: "Shin Polymer Seizo Process", Kogyo Chosakai, Tokyo, p.309 (1994)
- 9) Kobayashi, R.: *Kobunshi*, **15**, 237 (1966)
- 10) Nippon Bunseki Kagakukai; Kobunshi Bunsekikankyō Kondankai Eds.: "Kobunshi Bunseki Handbook", Kinokuniyashoten,

日本語表記参考文献

- Tokyo, p.980, Table 4.4.2 (1995)
- 11) Neuner, T. O.; Stange, H.; Josten, R.; Feller, R.; Fidan, M.: WO 2012-143459 (2012)
 - 12) Kenneth, W. D.; Dennis, L. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1084 (1951)
 - 13) Karapetyan, N. G.; Boshnyakov, I. S.; Margaryan, A. S.: *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, **7**, 1993 (1965)
 - 14) Wich, G. S.; Brodoway, N.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1**, 2163 (1963)
 - 15) Mashiko, Y.; Arai, T.; Shiono, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1999-60638 (1999)
 - 16) Ozoe, S.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2006-143899 (2006)
 - 17) Tsuruta, T.; Ozoe, S.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2010-150420 (2010)
 - 18) Mashiko, Y.; Hashimoto, T.; Matsuda, H.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2001-288212 (2001)
 - 5) 神原周, 川崎京一, 北島孫一, 古谷正之: 合成ゴムハンドブック, 朝倉書店, 東京, p.258 (1967)
 - 6) 木佐木尚: 高分子, **19**, 399 (1970)
 - 7) 浅井治海: 日本ゴム協会誌, **51**, 25 (1978)
 - 8) 佐伯康治, 尾見信三: 新ポリマー製造プロセス, 工業調査会, 東京, p.309 (1994)
 - 9) 小林隆一: 高分子, **15**, 237 (1966)
 - 10) 日本分析化学会, 高分子分析研究懇談会編: 高分子分析ハンドブック, 紀伊國屋書店, 東京, p.980, Table 4.4.2 (1995)
 - 15) 増子芳弘, 荒井亨, 塩野毅: 特開平11-60638 (1999)
 - 16) 尾添真治: 特開2006-143899 (2006)
 - 17) 鶴田貴史, 尾添真治: 特開2010-150420 (2010)
 - 18) 増子芳弘, 橋本崇, 松田英博: 特開2001-288212 (2001)

*

*

*

*

*