

五、發明說明 (1)

本發明背景

本發明係關於在消除非所欲亞硝酸之環境上安全方法中，使用二硫化四苳甲硫磺胺／脲熱化劑組包來熱化橡膠彈性體。該獨特熱化劑組包可協合地增加二硫化四苳甲硫磺胺促進劑之熱化速率，同時減少硫化作用所需促進劑之量。

硫化作用可被定義為一種有熱量存在之反應，其中，化學添加劑與彈性體反應而將其由塑性、膠粘固體變為具有改良強度、彈性以及硬度增加之熱固、固定固體。硫化反應是一種聚合橡膠分子由硫化劑交聯而形成具有較少移動性之大分子網路之反應而此等大分子具有可用橡膠產物之所需要物理性質。交聯(或硫化)劑種類將隨著所使用橡膠之種類與所需要之性質而異。

最普遍使用之硫化劑為硫，因其令與大部份未飽和橡膠進入反應而產生硫化物。硫在加熱情況下，會與兩個彈性體分子中之聚合主鏈或側鏈之鄰近，烯烴鍵反應以形成分子鏈間之交聯。

硫化作用，如原來所知，須要時間與升高溫度。藉由使用促進劑，在加速製程與改良硫化產物之性質上已有進步。減少硫化所需之時間一般乃藉由改變所用促進劑之量與種類而達成。

促進劑可被定義為一種在加至橡膠時，將會實質減少橡膠與硫進行硫化作用所需要時間與溫度之物質。有機促進劑區分為某些化學基團，且根據彈性體化合物之化合物活

五、發明說明 (2)

化可分類為主要或輔助促進劑。

噻唑與磺胺已知，在足夠焦化時間會產生古典熟化計硫化曲線而被稱之為主要促進劑。甲硫碳醯胺，二硫基氨基甲酸鹽，醛胺與胍均被歸類為輔助促進劑，一般習慣是將主要和輔助促進劑合併使用。

活化劑是會使促進劑更有效力之化合物。常用活化劑之實例包括氧化鋅與硬脂酸一起使用和月桂酸及相關脂肪酸之鋅鹽與噻唑、甲硫碳醯胺和二硫基氨基甲酸鹽一起使用。其他活化劑之實例包括胍或醛胺與噻唑之作用以及芳香胺與二硫黃原之作用。

本發明主題之化合物包括對稱之為二硫化甲硫碳醯胺之促進劑種類之改良。二硫化甲硫碳醯胺構成主要之促進劑種類，其乃活化介於二硫基氨基甲酸鹽與噻唑之間者之。其比前者更不具熱靈敏性且在標準製造條件下可以很容易地加工。

二硫化甲硫碳醯胺促進劑具有快速的、強烈的，非一變色性質，並會產生具有高拉伸強度，低固化點與高回彈性之硫化原料。在有碳黑，酸性填料或軟化劑之存在下，其具有相當好之功能。

兩種常用之二硫化甲硫碳醯胺為二硫化四甲基甲硫碳醯胺 (TMTDS) 以及二硫化四乙基甲硫碳醯胺 (TETDS)。這些促進劑可作為主要或輔助促進劑使用而且與噻唑作為主要促進劑一起使用時，特別可用作為輔助促進劑。近來對某些亞硝胺之關心已產生將其在工場中之存在量減至最少之動

五、發明說明 (3)

幾。亞硝胺是在這些促進劑直接或間接產生之胺與大氣中存在之氮氧化物混合時之硫化作用中形成。從二硫化甲硫碳醯胺之基本結構吾人推定分解及隨分子與的空氣中之氮氧化物(No_x)形成了一般分子式為 $\text{O}=\text{N}-\text{NR}_2$ 之亞硝胺，其中R為二硫化甲硫碳醯胺上之四取代部份。

要面對的挑戰是保留二硫化甲硫碳醯胺促進劑之優點同時消除某些非所欲N-亞硝胺之產生。本發明之促進劑，稱之為二硫化四苄基甲硫碳醯胺，只有在獨特熱化劑組包中與脲及硫混合時才滿足該挑戰。該實驗性促進劑之毒性研究已顯示於以上所述硫化作用副反應期間可能形成之二苄基亞硝胺(DBNA)乃非致癌性其存在量非常少，同時並無觀察到硫化作用後其濃度之增加。這種促進劑一可藉由例如US4,459,424方法，實例37之方法，及其中與US4,468,526所含二硫化甲硫碳醯胺之一般製備方法製造之二硫化四苄基甲硫碳醯胺(TBTDS)已被發現具有一些加工缺點且非以上所述常使用二硫化四烷基甲硫碳醯胺之直接取代物。當在橡膠化合物中二硫化四甲基甲硫碳醯胺由TBTDS份對份(Part-to-part)基準取代時，彈性體之一些物理性質並不如使用二硫化四甲基甲硫碳醯胺所獲得者一樣令人滿意。

本發明之目的是要縮短，熱化二硫化四苄基甲硫碳醯胺之時間，同時賦予熱化彈性體優良之物理性質。本發明還有更進一步之目的是提供一種不會產生任何潛在危險性亞硝胺至工作場所的熱化彈性體的方法。

五、發明說明 (4)

本發明摘要

本發明之目的及優點可使用具有下列主要成份之可熱固彈性性組合物而獲得：

- (a) 100 重量份可熱固，不飽和橡膠聚合物；
- (b) 5至1000份微粒填料；
- (c) 0.05至10份硫；
- (d) 0.02至3.0份二硫化四苳基甲硫碳醯胺；
- (e) 0.02至6.0份脲，

其中 (d) 成份對 (e) 成份之比率大約 1:10 至大約 10:1，所有重量份都相對於每 100 重量份之 (a)。本發明之另一方面係關於在熱化以下熱固性彈性體組成物之硫化製程中消除亞硝酸胺化合物自動產生之方法；組成物包括：將基本上如上述之可熱固化彈性體組成物混合，只是熱化組包僅包含：(a) 0.05 至 10 份硫；(b) 0.02 至 3.0 份二硫化四苳基甲硫碳醯胺；以及 (c) 0.02 至 6.0 份脲，其中 (b) 成份對 (c) 成份之比率大約 1:10 至 10:1，所有份數都相對於每 100 重量份之 (a) 以及加熱及視情況加壓力一段足以熱化該組成物之時間將該彈性體組成物熱化。當然該混合組成物亦可包括其他組份，只要這些組份不產生低碳烷基 N-亞硝酸胺成份。

本發明之詳述

經表面處理之脲已用於活化泡劑與促進劑。"Rubber Chemicals", J. Van Alphen (1973) 將改良脲列在活化劑子群中以及包括幾種標有商標之脲，包含 BIK-OT, Uniroyal Chemical Company, Inc. 之商標。

五、發明說明 (5)

另一有關脲作為活化劑之一般性參考資料可查1990 Rubber Blue Book (Lippincott & Peto, Akron, OH, U. S. A.), 其指出該化合物可用作為氮型式吹泡劑以及在氯丁二烯, 異丁烯-異戊二烯, 腈-丁二烯, 異戊二烯(天然的), 以及苯乙烯-丁二烯橡膠中之噻唑、甲硫碳醯胺與二硫基氨基甲酸鹽促進劑之活化劑。在這些用途中使用脲之優點包括減低二亞硝基戊亞甲基四胺起泡劑之發臭味性質。另一優點乃降低偶氮基二碳醯胺起泡劑分解點至適合橡膠熱化與起泡之範圍內。該參考資料從未提及脲與二硫化四苄基甲硫碳醯胺比二硫化四烷基甲硫碳醯胺可協合地更具活化性。此結果出人意料之外且令人驚訝。

在1968版 Vanderbit Rubber Handbook Pages 87-88 中橡膠調合用之脲之實例, 在硬質黏土化合物中使用順-戊二烯, 硫, 磺胺促進劑與脲(BIK)。從未提及其與甲硫碳醯胺一起使用。吾人須注意的是, 以下所用"Phr"一詞係為每100份橡膠烴所對重量份數之縮寫如橡膠工業一般所習用。

本發明之活化劑/促進劑系統、用於高度不飽和聚合物, 例如天然或合成彈性體, 之硫化作用最有利。這些聚合物亦將稱之為熱固化者以表示, 硫可熱化以及橡膠狀的以與塑性聚合材料作區別。這些名詞亦可一起使用。可使用於本發明之代表性高度不飽和聚合物包括天然橡膠, 順-聚異戊二烯, 聚丁二烯, 聚(苯乙烯-丁二烯), 聚氯丁烯, 以及聚(丙烯腈-丁二烯)以及其膠乳。此外, 亦可使用

五、發明說明 (6)

兩種或多種高度不飽和橡膠之混合物。高度不飽和橡膠與具有較低不飽和度之橡膠，例如乙烯-丙烯-二烯橡膠 (EPPM)，乙烯-丙烯橡膠 (EPR)，丁基或鹵化丁基橡膠，之混合物，亦涵蓋在本發明之範圍內。

欲保護之高度不飽和聚合物可使用傳統方法很多常用調合成份，包括硫化劑，抗降解劑，塑化油，軟化劑，填料，強化顏料以及碳黑調配在一起“微粒填料”一詞涵蓋最後三類之任一項以及著色顏料且可累計地存在，從少至 1 phr 至 1000 phr。該名詞“熱化活化劑”描述被公認為可幫助熱化效率之材料族群，例如硬脂酸，油酸，月桂酸，氧化鋅以及硬脂酸月桂酸鋅 01990 Rubber Blue Book 以參考方式併於此以提供調合成份之詳述。

本發明熱化系統之第一個關鍵組份為二硫化四苳基甲硫碳醯胺，其存在量大約 0.02 至大約 3.0 份，更佳 0.1 至 1.5，最佳 0.25 至 1.0。

脲是第二個關鍵熱化組份，其使用量在 0.02 至大約 6.0 phr 之間，更佳 0.05 至 2.0，最佳是 1.0 至 1.5 phr。

TBTDs 對脲之比率可在 1:10 至 10:1 之範圍內，更佳 1:8 至 3:1 之範圍內。吾人強烈喜用較高量之脲；因此，1:1 至 1:6 之比率較佳，而 1:2 至 1:6 最佳。

第三個關鍵熱化化合物為硫，較佳是元素形式例如一般常用之斜方晶型，稱作“橡膠製造者硫”(rubbor maker's Sulfur) 或蜘蛛硫 (spider sulfur)。其存在量大約 0.05 至 10 phr，較佳 0.25 至 2.5，而最佳 0.5 至 2.0。

五、發明說明 (7)

可選用之附加熟化組份為輔助熟化促進劑，其對特定聚合物和／或加工處理需求可能有幫助。此一附加促進劑可由下列種類中選出：

1 噻唑類一代表性物質是二硫化苯駢噻唑，2-巯基苯駢噻唑以及其金屬鹽類（即鋅）

2 磺胺類一代表物質是

N-氧化雙乙烯 苯駢噻唑-2-磺胺與

N-環己基-2-苯駢噻唑磺胺

N-異丙基苯駢噻唑磺胺

N,N'-雙異丙基苯駢噻唑磺胺

N-t-丁基-2-苯駢噻唑磺胺

較佳實施例

表 1 顯示各種促進劑與活化劑之量，用於確定用於 EPPM 橡膠中之最適量與其組合。下列即使用於此一系列適化之配方：

	(重量份)
	phr
EPDM(Royalene X-3180)	50
EPDM(Royalene 512)	50
碳煙末(N-650)	125
加工油	95
氧化鋅	5
硬脂酸	1

註：Royalene 是 Uniroyal Chemical Company, Inc. 之

五、發明說明 (8)

註冊商標。

該配方近似於典型EPDM頂蓋(roofing)化合物，且用於更進一步調合，成母料1(MBI)。在接下來的實例中將揭示標準硫化成份與變數(促進劑與活化劑之種類及用量)。

該配方之調合如下：在IA Ban bury混合機中以#2速度將含有聚合物填料，氧化鋅及硬脂酸之母料混合且同時關掉水及用蒸汽預熱轉子。所有成份都在最初開始(Time=0)加入。撞桿在220°F時刮掠，批料在250°F時放出，同時將一級、二級促進劑與活化劑及硫加入至10 inch實驗室研磨機經5 min混合週期。

測試該配方之熟化性質，每個配方具有等量MBI(326 phr)，等量硫(0.7 phr)，一級促進劑(N-t-丁基-2-苯駢噻唑磺胺; DelacNs™(2 phr)，與二級促進劑(二硫化苯駢噻唑(MBTS™)(0.3 phr)。

利用Monsanto ODR 2000 Rheometer 與ASTM Method D2084-81研究樣品之熟化特徵。熟化速率係以橡膠化合物之物理性質隨加熱時間發展之快速度測定。用來定熟化速率之方法即利用熟化計獲得轉矩對時間曲線。最適熟化一般被認為是達到90%完全轉矩或模量發展所需之時間。

熟化特徵以TS₁，即轉矩增加一點所需要時間，T₉₀，即發生90%熟化所需要時間表示，兩者皆以分鐘為單位。代表整個熟化狀態之最大轉矩(MH)以lb-in為單位表示。

此外，亦提出未老化樣品之抗張與應力/應變性質。這

五、發明說明 (9)

些測試都以ASTM方法D573-81與D412-83進行且以psi為單位表示。

表 1

成份 (以重量份計)

	樣品 NO.			
	1	2	3	4
MB-1				
Delac NS	326	326	326	326
TMTDS	2	2	2	2
TETDS	0.5			
TBTDS	0.5			
脲		1	0.5	0.25
MBTS	0.3	0.3	0.3	0.3
硫	0.7	0.7	0.7	0.7

流變計數據

24' @ 320°F				
MH, 1b-in	21.2	20.9	20.5	19.8
TSI, min	7.3	8.3	7.2	7.5
T90, min	14.2	16.4	15.1	15.7

物理性質

在 320°F (180°C) 熟化

300%模量, psi	670	670	610	520
抗此強度, psi	1620	1580	1500	1450

五、發明說明 (10)

破裂時之伸長率，%	780	780	840	830
硬度，Shore A	59	61	61	59

本發明意外結果之一為使用脲，活化時，誘發熱化所需之無危險亞硝酸胺產生之促進劑之量減少。值得注意的是，當以脲活化時，TBTDS之最適量低至0.25 phr，而且前使用之二硫化四烷基甲硫碳醯胺。

表Ⅱ中列出更進一步之比較及作為TBTDS活化劑之脲之獨特活性的證明。再次使用以上母料1與加工處理細節，變化的是甲硫碳醯胺促進劑與脲的量。全程使用之母料1的量是326phr。全程使用的是主要促進劑，N-t-丁基-2-苯駢噻唑磺胺，並保時在2 phr。每一個實例都使用硫作為硫化劑且添加量為0.7phr。

在第一組實例中，變數為TMTDS, TETDS與TBTDS的量。每一種使用之量，不添加脲為活化劑時，是1 phr。

表 1

	樣品 NO.		
	A	B	C
TMTDS	1	-	-
TETDS	-	1	-
TBTDS	-	1	1

流變計數據

24min@320°F

五、發明說明 (11)

MH, lb-in	22.4	21.9	21.2
TSI, min	6.9	7.9	8.5
Tc90, min	14.3	15.6	16.9

在第二組實例中，每一種二硫化甲硫碳醯胺之量都減半至 0.5 phr，且沒有活化劑。這些樣品之流變計數據如下：

	樣品 NO.		
	D	E	F
TMTDS	0.5	-	-
TETDS	-	0.5	-
TBTDS	-	-	0.5

流變計數據

24min@320°F

MH, lb-in	21.3	21.1	19.9
TSI, min	7.9	8.6	9.6
Tc90, min	16.9	17.4	18.9

在第三組實例中，使用上述之 0.5phr 二硫化甲硫碳醯胺促進劑且加入 1.5 phr 脲（活化劑）。這些樣品之流變計數據如下：

樣品 NO.

G H I

五、發明說明 (12)

TMTDS	0.5	-	-
TETDS	-	0.5	-
TBTDS	-	1	0.5
脲	1.5	1.5	1.5

流變計數據

24min@320°F

MH, lb-in	21.4	20.8	20.9
TSI, min	6.3	6.6	7.0
Tc90, min	14.9	14.7	15.6

這些數據顯示以份對份為基準TBTDS在各種用量時都比二硫化四烷基甲硫碳醯胺慢。樣品A-C與D-F顯示未活化之TBTDS具有比未活化工業標準二硫化四烷基甲硫碳醯胺長23%之TSI。

樣品G-I顯示當(a)促進劑之量保持在0.5 phr與(b)每一實例中之促進劑都以1.5 phr脲活化時之比較性差異值。代表樣品最大熟化狀態之TMTDS與TBTDS之MH值之差異已降至少於2%。代表一點轉矩上升所需時間之TBTDS之TSI之差異值在工業標準二硫化四烷基甲硫碳醯胺促進劑之11%範圍內。代表90%熟化所需時間之Tc90, TBTDS只比標準高4%。

由上述數據吾人可看出TBTDS當作促進劑之效率可藉由加入脲而顯著改良。更進一步之結論是，以份對份為基準

五、發明說明 (13)

，脲對TBTDS在活化上之改進比對二硫化四烷基甲硫碳醯胺之改進為大，這是非常出人意外的此一陳述之更進一步記載顯示於以下表V。

此一結果與本發明的目的若合符節，本發明所要尋找的是硫化彈性體而不產生可能有害亞硝胺之實用、有效及節省成本之方法。

脲作為TBTDS活化劑（使其安全地熱化彈性體變為實用而有效）之效力之進一步證明，在其併入使用天然橡膠之配方時即可得知。

係以類似於以上有關EPDM配方所述程序之方法調合下列天然橡膠配方。其乃標準天然橡膠配方。

天然橡膠測試配方

	(phr)
天然橡膠 (SMR5CV)	100
碳黑 (N660)	50
加工油 (Circosol 4240)	12
氧化鋅	3
硬脂酸	1

該配方進一步用於調合且將稱為母料2(MB₂)，其在下列配方中之存在量為166phr。每一配方具有等量硫(2.5phr)，主要促進劑，二硫化苯駢噻唑(MBTS™)(0.5phr)，變化的是二硫化甲硫碳醯胺促進劑與脲(活化劑)之濃度。

五、發明說明 (14)

配方與流變及物理測試結果陳述如下。(註：這些配方使用之調合程序與在表工中EPDM實例所示者類似。

表 III

成份，以重量份計

	樣品 NO.			
	5	6	7	8
MB-2	166	166	166	166
硫	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.5	0.5	0.5	0.5
TMTDS	0.5	-	-	-
TBTDS	-	0.5	0.25	0.375
脲	-	-	1.5	1.5

流變計數據

160°C, 1°, 100cpm.

MH, lb-in	28.4	21.7	28.5	28.5
TSL, min	2.5	2.8	2.4	2.4
Tc90, min	3.6	4.7	3.9	3.6

物理性質

活化 5' / 160°C

300%模量, psi	1350	920	1350	1510
抗張強度, psi	2780	2690	2720	2900
破裂時之伸長率, %	490	550	470	470

五、發明說明 (15)

硬度, ShoreA	60	53	59	61
------------	----	----	----	----

從表 II 數據中吾人知道 TBTDs 而沒有活化劑調合之樣品無法與 TBTDs 標準四烷基促進劑滿意地比較。但是，當使用脈活化 TBTDs 促進劑時，則以上所見結果，即可在流變與物理性質上，與工業標準比較。

同時值得注意且與本發明目的之一相符的是當藉脛活化促進劑時，用來產生滿意效能所需之 TBTDS 促進劑之量即大量減少。由以上實例 7 可資証明，所需 TBTDS 之量低到 0.25 phr，而一般使用之工業標準為 0.5 phr，此表示所需促進劑之量減少了 50%。

使用 苯 乙 烯 / 丁 二 烯 橡 膠 (SBR) 為 基 礎 配 製 一 組 樣 本 並 加 以 試 驗 以 進 一 步 探 究 吾 人 對 EPDB 與 天 然 橡 膠 所 發 現 之 意 外 且 新 穎 性 質。

在 #1A Banbury 機中，以速度 71 將下列成份混合，並在時間 20 時通入水。

SBR 測試配方

	(phr)
苯 乙 烯 / 丁 二 烯 橡 膠 (SBR1502)	100
碳 黑 (N 660)	60
加 工 油 (Circosol 4240)	10
氧 化 鋅	5
硬 脂 酸	2
抗 氧 化 劑 *	1

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (16)

*(聚合三甲基 雙氫噻啉)。

該配方進一步使用於調合且將稱為母料 3 (MB3)。測試 SBR 配方之流變與物理性質。每一配方具有等量硫 (2phr) 與二硫化苯駢噻唑促進劑 (1phr)。變化的是二硫化甲硫碳醯胺促進劑與脲 (活化劑) 之濃度。

表 IV 列出配方與測試數據。(註：這些樣品使用之調合程序與上述之 EPDM 及天然橡膠者類似)。

表 IV

成份，以重量份計

	樣品 NO.		
	9	10	11
MB-2	198	178	178
硫	2	2	2
MBTS	T	1	1
TMTDS	-	0.5	0.1
脲	-	-	0.4

流變計數據

24min, 160°C, 1" arc, 100cpm

MH, lb-in	44.3	36.8	38.1
TSI, min	3.0	4.1	3.45
Tc90, min	10.65	17.55	10.6

五、發明說明 (17)

物理性質

熟化 20 min, 160°C

200%模量, psi	1380	1110	1250
抗張強度, psi	1990	2130	1810
破裂時之伸長率, %	240	360	250
硬度, Shore A	72	67	70

(註：* 在 24 min 流變測試中，樣品 10 之 M H 值仍然在增加)

表 IV 列出之數據清楚地顯示，當藉由脬活化時，硫化作用所需之 TBTDS 促進劑之量可減少至 0.1 phr。此與使用 0.5 phr TMTDS 來產生相同程度之熟化比較，表示所用促進劑量減少 80%。使用脬、活化劑與只有 20% TBTDS 所得物理性質與工業標準 TMTDS 相同。

表 V 列出之配方與測試數據是脬活化 TBTDS 致在熟化橡膠中有實際用途之效力之另一項証明。該數據更進一步顯示脬對 TBTDS 之影響比其對 TMTDS 即標準工業促進劑之影響更大。

這些額外比較實例中使用之彈性體為母料 #3，即表 IV 所述之 SBR 配方。在下列實例中，MB#3 之存在量為 178 phr，硫為 2 phr 與 TBTDS (一級促進劑) 之存在量為 1 phr。以下之變數為每一甲硫碳醯胺之量與有無脬作為活化劑。

表 V

樣品 NO.

五、發明說明 (18)

	J	K	L
TMTDS	0.5	-	-
TETDS	-	0.5	-
TBTDS	-	-	0.5

流變計數據

24min, 160℃, 1st arc

MH, lb-in	45.6	42.6	37.0
TSI, min	3.5	3.95	4.45
Tc90, min	11.7	13.2	17.6

在第二組實例中，使用相同量之甲硫碳醯胺促進劑且加入 1.5phr 脲。流變計數據如下：（註：流變測試條件在本組實驗全程皆一樣。）

樣品 NO.

	M	N	O
TMTDS	0.5	-	-
TETDS	-	0.5	-
TBTDS	-	-	0.5
脲	1.5	1.5	1.5

流變計數據

MH, lb-in	33.5	33.1	32.9
TSI, min	2.85	3.25	3.5

五、發明說明 (19)

Tc90, min	4.55	5.3	6.0
-----------	------	-----	-----

當比較加有0.5phr二硫化甲硫碳醯胺促進劑及加與不加脲活化劑之這些樣本之TS 1與Tc90值時，其差值是同樣大小；例如，樣品M/J，N/K與O/L間之Tc90差值百分比分別是-61.1，-59.8與-65.4。然而，當二硫化甲硫碳醯胺促進劑之量減少時，這些性質之大小即產生很大的差異：

樣品 NO.

	P	Q	R
TMTDS	0.1	-	-
TETDS	-	0.1	-
TBTDS	-	-	0.1
脲	0.4	0.4	0.4

流變計數據

MH, lb-in	38.1	37.6	36.9
TSI, min	3.9	4.1	4.2
Tc90, min	10.25	10.6	11.55

對這些促進劑量減少之樣品而言，可見到以脲活化TBTDS間比以脲活化TMTDS或TETDS之差異來得大。例如，當吾人比較樣品P與J時，Tc90值下降12.4%；樣品Q與K下降19.7%；在樣品R與L間Tc90值下降34.4%。

這些數據顯示經表面處理之脲比其他甲硫碳醯胺，是更

五、發明說明 (20)

年危險性 TBTDS 促進劑之更有效活化劑。此外，活化劑可改良 TBTDS 促進劑之活性至能與工業標準二硫化四烷基甲硫碳醯胺促進劑相比之水準。更進一步顯示之活化之改進及所需促進量之減少，在二硫化四苄甲硫碳醯胺促進劑中比在低烷基甲硫碳醯胺中，有更強烈之表現。上述數據亦證明其在熱化彈性體上之使用，在熱化時，將會給予較優物理性質。

許多橡膠物件都可由脲／二硫化四苄甲硫碳醯胺熱化系統之特徵獲益。這些物件包括輪胎，軟管，皮帶，氣襪，墊圈，絕緣套，馬達架，窗戶封，去水劑，橋負重墊，橡膠屋膜，地球物理薄膜，例如：池塘襯裡，鞋底與鞋根，膨脹縫，震動縫，油田組件以及許多其他橡膠物件。

鑑於在不偏離本發明之原理下可作許多改變與修正，故應請參照隨申請專利範圍以對本發明所提供之保護範圍有所了解。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

201774

修正
補充年 月 日
8

申請日期	80.10.2
案 號	80107787
類 別	C08L 2/00, C08J 3/54, C08K 3/16, 5/16 H(C08K 5/16, 5:21) (C08K 5/16, 5:43)

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

公 告 本

修正頁 8/12

8/12, 28 1/2 P1, 2, 3

發明 專利 說明 書
新型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

發明 專利 說明 書 新型		
一、發明 名稱	中 文	二硫化四苄甲硫碳醯胺／脲熱化彈性體組合物以及于硫化方法中消除亞硝胺自發產生之方法
	英 文	"TETRABENZYLTHIURAM DISULFIDE/UREA CURED ELASTOMERIC COMPOSITION AND METHODS OF ELIMINATING THE SPONTANEOUS GENERATION OF NITROSAMINE COMPOUNDS IN A VULCANIZATION PROCESS"
二、發明人 創作	姓 名	1. 多那德·吉·羅蘭 2. 大衛·迪·淮門 3. 湯瑪士·勒·哈隆諾斯基
	籍 貫 (國籍)	均美國
	住、居所	1. 美國康乃狄格州烏布利吉市紐頓街177號 2. 美國康乃狄格州拿高塔克市安卓街151號Apt. #208 3. 美國康乃狄格州拿高塔克市貝寇莫諾廣場132號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商有利來路化學公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄格州梅得伯利市世界總部
	代 表 人 姓 名	艾·傑·克拉柯華

201774

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱:...

二硫化四苄甲硫碳醯胺/脲熱化彈性體組合物以及
于硫化方法中消除亞硝胺自發產生之方法

本發明係關於在環境上穩當之消除非所欲亞硝胺方法中，使用二硫化四苄甲硫碳醯胺/脲熱化劑組包來熱固化橡膠彈性體。該獨特熱化劑組包可協合地增加熱化速率與彈性化合物之物理性質，同時減少，硫化作用所需促進劑之量。

英文發明摘要(發明之名稱:

"TETRABENZYLTHIURAM DISULFIDE/UREA CURED)
ELASTOMERIC COMPOSITION AND METHODS OF
ELIMINATING THE SPONTANEOUS GENERATION OF
NITROSAMINE COMPOUNDS IN A VULCANIZATION
PROCESS"

The current invention relates to the use of tetrabenzylthiuram disulfide/urea curative package for thermosetting rubber elastomers in an environmentally sound method of eliminating undesirable nitrosamines. The unique curative package synergistically increases the cure rate and physical properties of the elastomeric compound while reducing the amount of accelerator needed for vulcanization.

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

美

1990.10.10

595,156

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種可熱固化彈性體組合物，包括：
 - (a) 100 重量份可熱固化，不飽和橡膠聚合物；
 - (b) 0.05至10硫；
 - (c) 0.02至3.0 份二硫化四苳甲硫磺胺；
 - (d) 0.02至6.0 份脲，其中 (c) 對 (d) 之比率為 1 : 8 到 3 : 1，都為每 100 重量份之 (a) 所對之重量份。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之可熱固化彈性體組合物，進一步包括：0.01至5.0 份選自噻唑與磺胺之熱化加速劑。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之可熱固化彈性體組合物，其中該二硫化四苳甲硫磺胺之存在量在 0.1至1.0份間，而脲之存在量則在 0.5至2.0份間，(c) 對 (d) 之比率為 1 : 1 至 1 : 6。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之可熱固化彈性體組合物，其中 (c) 成份對 (d) 成份之比率在 1 : 2 至 1 : 6 間。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之可熱固化彈性體組合物，進一步包括：
選自硬脂酸、油酸、月桂酸、氧化鋅與硬脂酸鋅之熱化活化劑。
6. 一種在熱化熱固性彈性體組合物之硫化過程中消除亞磺胺化合物自發產生之方法，包括：
混合可熱固性彈性體組合物，係由 100 重量份可熱固化，不飽和橡膠聚合物與熱化組包構成，該熱化組包則由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- (a) 0.5至10 份硫；(b) 0.02至3.0 份二硫化四苳甲硫碳醯胺；以及(c) 0.02至6.0 份脲所組成，其中(b)對(c)之比率介於1：8到3：1之間，都為每100重量之(a)所對之重量份；以及加熱熟化該彈性體組合物一段足夠熟化該組合物的時間。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，進一步包含在該熟化步驟之前，之後或同時，將該彈性體組合物塑成橡膠物件型態之步驟。
8. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該二硫化四苳甲硫碳醯胺之存在量在0.1與1.0間，而脲之存在量在0.5與2.0份間，二硫化四苳甲硫碳醯胺對脲之比率為1：2至1：4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線