(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
2024年1月11日(11.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/009959 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 23/28 (2006.01) *C08F 210/10* (2006.01)
C07D 251/46 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) *C08L 23/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/024647

(22) 国際出願日： 2023年7月3日(03.07.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

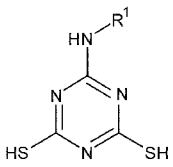
(30) 優先権データ：
特願 2022-120004 2022年7月8日(08.07.2022) JP

(71) 出願人: 川口化学工業株式会社(**KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1710047 東京都千代田区内神田２丁目８番４号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大貫 毅(**OHNUKI, Takeshi**); 〒3320004 埼玉県川口市領家４丁目６番４２号 川口化学工業株式会社内 Saitama (JP). 宇津木 洋平(**UTSUGI, Youhei**); 〒3320004 埼玉県川口市領家４丁目６番４２号 川口化学工業株式会社内 Saitama (JP). 蛭沼 靖之(**HIRUNUMA, Yasuyuki**); 〒3320004 埼玉県川口市領家４丁目６番４２号 川口化学工業株式会社内 Saitama (JP). 齋藤 杏(**SAITO, Anzu**); 〒3320004 埼玉県川口市領家４丁目６番４２号 川口化学工業株式会社内 Saitama (JP). 辻本 和生(**TSUJIMOTO, Kazuo**); 〒3320004 埼

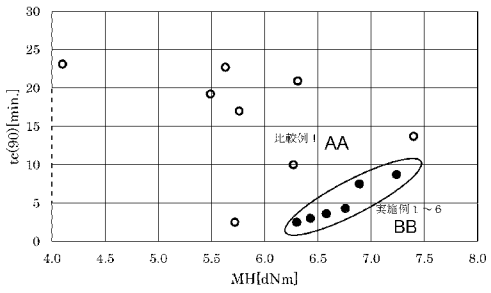
(54) **Title:** CROSSLINKING AGENT FOR CHLORINATED BUTYL RUBBER

(54) 発明の名称： 塩素化ブチルゴム用架橋剤



(1)

[図1]



AA Comparative example 1
BB Examples 1-6

(57) **Abstract:** Provided is a crosslinking agent that exhibits a high crosslinking reaction rate and is used for a chlorinated butyl rubber having excellent rubber elasticity. When a primary aminotriazine dithiol represented by formula (1) is used as a crosslinking agent in a chlorinated butyl rubber composition, it is possible to achieve a high crosslinking reaction rate and obtain a crosslinked rubber having excellent rubber elasticity. (In the formula, R^1 represents a C6-10 linear or branched hydrocarbon group.)

WO 2024/009959 A1

［続葉有］

玉県川口市領家４丁目６番４２号 川口化学工業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人：弁理士法人愛宕綜合特許事務所 (ATAGO IP)；〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番２号 西新橋第一法規ビル 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：架橋反応速度が速く、ゴム弾性に優れた塩素化ブチルゴム用架橋剤を提供する。以下の化学式（１）で表わされる一級アミノトリアジンジチオールを架橋剤として塩素化ブチルゴム組成物に使用すると、架橋反応速度を速くすることができ、且つゴム弾性に優れた架橋ゴムが得られる。（ここで、R^1は炭素数が６～１０の直鎖または分岐した炭化水素基を表す。）

明　細　書

発明の名称 ： 塩素化ブチルゴム用架橋剤

技術分野

[0001] 本発明は塩素化ブチルゴム用の架橋剤に関し、より具体的には塩素化ブチルゴム組成物で構成される医療用ゴム製品を製造する際に好適な架橋剤に関する。

背景技術

[0002] ハロゲン化ブチルゴムは、物質の三態（気体、液体、固体）の不透過性に優れ、チューブやパッキンおよびシーリング材等に使われるゴム材料である。

[0003] またその様な特性は、医療用のゴム製品、例えばバイアルのゴム栓やシリンジのガスケットの材料としても好適である。

[0004] ハロゲン化ブチルゴムは、塩素化されたものと臭素化されたものに分別でき、それらには幾つかの特徴において差異がある。

[0005] 例えば臭素化ブチルゴム（以下ＢＩＩＲと略す）は架橋反応性が高く、短時間で架橋することができるので、生産性の面で塩素化ブチルゴム（以下ＣＩＩＲと略す）よりも有利であるものの、安定剤としてエポキシ化大豆油等の添加剤を配合しており、前記添加剤の水に対する溶出性（以下、「水に対する溶出性」を単に「溶出性」とする。）が問題となる場合がある。

[0006] 一方、ＣＩＩＲは生産性でＢＩＩＲに劣るものの、安定剤の配合を必要としないので、添加剤の溶出性の面ではＢＩＩＲよりも有利である。

[0007] また、ハロゲン化ブチルゴムを架橋させる架橋方式は幾つかあり、架橋剤の種類により、例えば硫黄架橋、過酸化物架橋、金属酸化物架橋、樹脂架橋、アミン架橋、チオール架橋などが挙げられ、医療用途では、生体に対する安全性を確保する必要があることから、前記架橋剤の溶出性が重視されるため、溶出性の小さいチオール架橋がよく用いられる。ここで、前記架橋剤もハロゲン化ブチルゴムにおける添加剤の１つに含まれる。

[0008] チオール架橋における具体的な架橋剤としてはアミノトリアジンジチオール化合物が用いられ、特に６－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール（以下、「ＢＳＨ」と略す。）が市販され、一般的に用いられている（特許文献１）。

[0009] 以上の事情により、従来の医療用のゴム製品、例えばゴム栓やガスケット材において、特に溶出性の小さいことが求められるものについてはＣＩＩＲが選択され、その架橋剤としてＢＳＨが用いられる。

[0010] しかし、このＣＩＩＲとＢＳＨの組み合わせは添加剤の溶出性が小さく、極めて優れるものの、架橋反応速度が遅いことから、生産性が低いため、より架橋反応速度が速い架橋剤が求められている。

[0011] そして、昨今の医療用ゴム製品の旺盛な需要に対応し、生体に対する安全性を確保すると共に、当該需要を満たす必要があることから、添加剤の溶出性が小さく、且つ、より架橋反応速度が速い架橋剤が必要とされている。）

[0012] 本発明以前ではＢＳＨよりも架橋反応速度を速くすることが可能な架橋剤であるアミノトリアジンジチオール化合物として、６－［ビス（２－エチルヘキシル）アミノ］－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール（特許文献２）があったものの、ＢＳＨよりも分子量が大きく、ゴム栓やガスケット材で要求されるゴム弾性を得るには添加量を増やす必要があった。

[0013] 架橋剤添加量の増加は、製品であるゴム栓やガスケットの製造コストを高める要素となるので、ＢＳＨとほぼ同等以下の添加量で架橋反応速度を速くすることができ、さらに、架橋反応後のゴム製品が、ＢＳＨを用いた場合と同等以上のゴム弾性が得られる新たな架橋剤が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開２００２－３０１１３３号公報

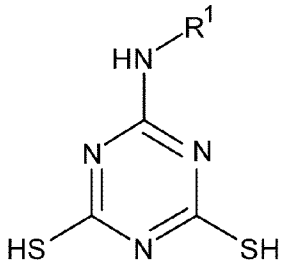
特許文献2：特開２０１４－２３７７９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、以下の化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物を架橋剤として用いることで、塩素化ブチルゴム組成物の架橋反応速度を速くすること、及び高ゴム弾性付与の両立を可能にした。

[化1]



(1)

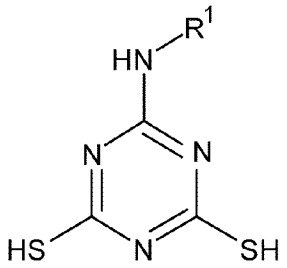
（ここで、Ｒ１は炭素数が６～１０の直鎖または分岐した炭化水素基を表す。）

[0016] したがって、本発明は、上記事情に鑑み、架橋反応速度が速く、ゴム弾性に優れた塩素化ブチルゴム用架橋剤を提供する。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、以下の化学式（１）で表わされる塩素化ブチルゴム用架橋剤を提供する。

[化2]



(1)

（ここで、Ｒ１は炭素数が６～１０の直鎖または分岐した炭化水素基を表す。）

[0018] 前記ゴム組成物は、塩素化ブチルゴム１００重量部に対して、前記化学式（１）で表わされる化合物を０．０１～１０重量部配合することが好ましい。

[0019] 前記ゴム組成物を架橋して得られるゴム製品が好ましい。

[0020] 前記ゴム組成物にて構成される医療用ゴム組成物が好ましい。

[0021] 前記医療用ゴム組成物を架橋して得られる医療用ゴム製品が好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、前記化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物を塩素化ブチルゴム組成物の架橋剤として用いれば、添加剤の溶出性が小さく、且つ、高弾性な医療用ゴム製品の生産性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]各実施例及び各比較例の加硫時間とゴム弾性の関係図を示す。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の具体的な実施形態について説明する。

[0025] 本発明におけるベースとなるゴム成分は塩素化ブチルゴム（ＣＩＩＲ）であり、単独で使用することができるが、他に臭素化ブチルゴム（ＢＩＩＲ）、合成ポリイソプレンゴム（ＩＲ）、スチレンブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、エチレンプロプレンジエン共重合ゴム（ＥＰＤＭ）、ポリイソブチレンゴム（ＩＩＲ）などのゴム成分を、それらのゴムの特性を付与する目的でブレンドして使用することもできる。他のゴム成分をブレンドして使用する場合、ベースとなるゴム成分のＣＩＩＲは、全ゴム成分１００重量部に対して、少なくとも５０重量部以上、好ましくは８０重量部以上、さらに好ましくは９５重量部以上の範囲で使用する。

[0026] 本発明における架橋剤は、前記化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物であり、塩素化ブチルゴム１００重量部に対して０．０１～１０重量部使用され、好ましくは０．５～５重量部の範囲で使用する。

[0027] また、前記化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物は、単独で使用することもできるし、他の架橋剤を任意に併用して使用することもできる。他の架橋剤を併用して使用する場合、前記化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物１００重量％において、５０重量％以下、好ましくは３０重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下の範囲で置換することができる。

[0028] 一方、化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物におけるR^1の炭素数が、本発明から外れた５以下の直鎖または分岐した炭化水素基を持ったアミノトリアジンジチオール化合物もＣＩＩＲに対して架橋作用を有するが、架橋反応速度が充分に速いとまではいえない。

[0029] また、前記R^1の炭素数が１１以上の直鎖または分岐した炭化水素基を持ったアミノトリアジンジチオール化合物もＣＩＩＲに対して架橋作用を有するが、ゴム弾性が低下してしまい、充分に高いゴム弾性を得ることができない。

[0030] 更に、架橋剤として、脂環式または芳香族の炭化水素基が付加されたアミノトリアジンジチオール化合物を使用した場合は、前記R^1の炭素数が６～１０の範囲内にあったとしても、架橋反応速度が充分に速いといえず、また、ゴム弾性が充分高いともいえない。

[0031] 本発明において特定された１級アミノトリアジンジチオール化合物は、速い架橋反応速度と高いゴム弾性が得られると共に、医療用途の製品において重視される添加剤の溶出性が小さいことに優れ、ニトロソアミンの発生源になることもない。

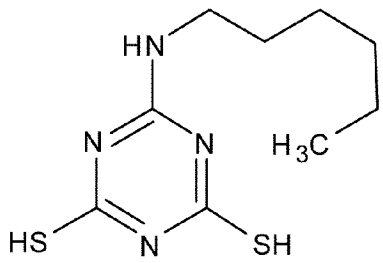
[0032] その他、塩素化ブチルゴムを主体とする医療用ゴム組成物を得るために必要な配合剤については特に制限はなく、例えば架橋剤としてＢＳＨを使用した既存のゴム組成物に対しても、ＢＳＨから単純に本発明で特定された１級アミノトリアジンジチオール化合物へ置き換えることで、本発明の効果を得ることができる。

実施例

[0033] 以下、実施例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明が実施例によって何ら限定されないことは勿論である。

[0034] 以下の化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化3]



(1-1)

塩化シアヌル９０．２ｇ（４８９ｍｍｏｌ）とトルエン１６５ｇをフラスコへ入れ、５℃以下に冷却、撹拌した。そこにヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）４９．６ｇ（４９０ｍｍｏｌ）をトルエン１６５ｇに溶解させて２０℃以下で滴下し、同温で２時間撹拌した。撹拌終了後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて分液し、有機層を撹拌しながら５０℃まで昇温した。そこに水硫化ナトリウム水溶液を滴下し、１時間撹拌した。その後、３０ｗｔ％硫酸を滴下し、結晶を析出させた。得られた結晶はろ過、洗浄を行い、８０℃で乾燥させて目的物である白色結晶９６．０ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

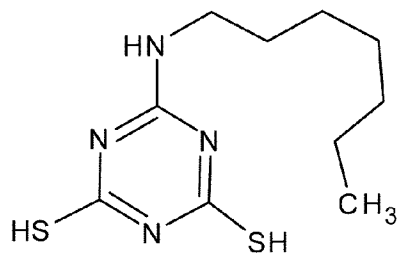
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

０．８６（ｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，３Ｈ），１．２６－１．２８（ｍ，６Ｈ），１．４６－１．４７（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１１（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８７（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）１３．９，２２．１，２５．８，２８．５，３０．９，４０．４，１４９．８，１７３．７，１８２．９

[0035] 以下の化学式（１－２）で表される実施例２の化合物（６－（ｎ－ヘプチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化4]



(1-2)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、ヘプチルアミン（炭素数７、直鎖）５６．５ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶１０７ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

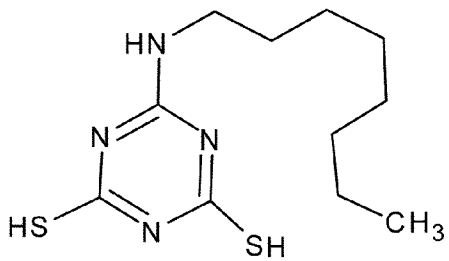
０．８５（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，３Ｈ），１．２６（ｍ，８Ｈ），１．４６－１．４９（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１１（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８８（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１４．２，２２．２，２６．３，２８．５，２８．７，３１．４，４０．５，１５０．０，１７４．０，１８２．９

[0036] 以下の化学式（１－３）で表される実施例３の化合物（６－（ｎ－オクチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化5]



(1-3)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、オクチルアミン（炭素数８、直鎖）６３．８ｇ（４９４　ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶８４．５ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

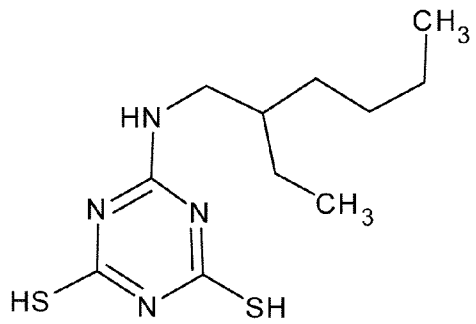
０．８６（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ），１．２６（ｍ，１０Ｈ），２．０４（ｍ，２Ｈ），３．２９（ｍ，２Ｈ），７．１２（ｂｒ，１Ｈ），１２．２３（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１４．０，２２．１，２６．１，２８．６，２８．７，２８．７，３１．３，４０．４，１４９．８，１７３．５，１８３．１

[0037] 以下の化学式（１－４）で表される実施例４の化合物（６－（２－エチルヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化6]



(1-4)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミ（炭素数６、直鎖）ンに代えて、２－エチルヘキシルアミン（炭素数８、分岐）６４．３ｇ（４９７ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶１２０ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

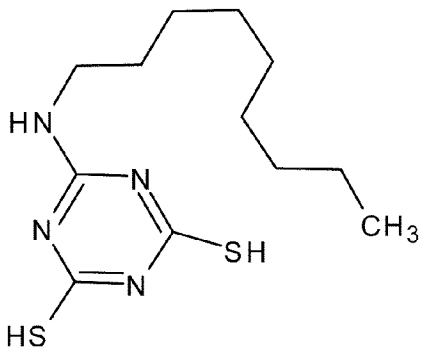
０．８５（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，３Ｈ），０．８７（ｔ，Ｊ＝６．７Ｈｚ，３Ｈ），１．２５－１．２９（ｍ，８Ｈ），１．５１（ｍ，１Ｈ），３．２７（ｍ，２Ｈ），７．０４（ｂｒ，１Ｈ），１２．０３（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１０．７，１４．０，２２．５，２３．５，２８．２，３０．１，３８．３，４３．０，１５０．０，１７３．２，１８３．２

[0038] 以下の化学式（１－５）で表される実施例５の化合物（６－（ノニルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化7]



(1-5)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、ノニルアミン（炭素数９、直鎖）７０．２ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶９４．６ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

０．８５（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，３Ｈ），１．２４－１．２５（ｍ，１２Ｈ），１．４７－１．４８（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１１（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８８（ｓ，１

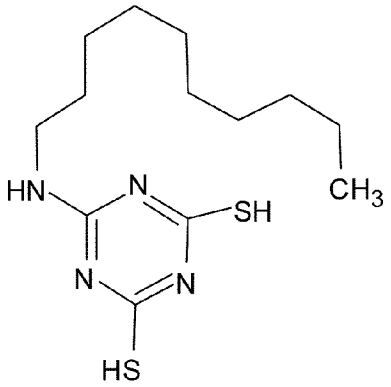
Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）

１４．２，２２．３，２６．３，２８．７，２８．９（２Ｃ），２９．２，３１．５，４０．５，１５０．０，１７３．８，１８３．１

[0039] 以下の化学式（１－６）で表される実施例６の化合物（６－（デシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化8]



(1-6)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、デシルアミン（炭素数１０、直鎖）７７．１ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶１０１ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）

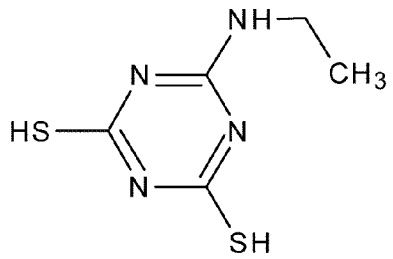
０．８５（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ），１．２５－１．２６（ｍ，１４Ｈ），１．４８－１．４９（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１２（ｂｒ，１Ｈ），１２．２４（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）

１４．０，２２．２，２６．１，２８．６，２８．７，２８．８，２９．０，２９．０，３１．４，４０．３，１４９．８，１７３．７，１８３．１

[0040] 以下の化学式（２－１）で表される比較例２の化合物（６－（エチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化9]



(2-1)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、エチルアミン（炭素数２、直鎖）２２．１ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶４２．４ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

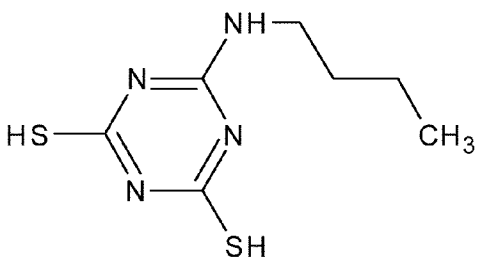
１．０９（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，３Ｈ），３．３１－３．３６（ｍ，２Ｈ），７．１３（ｂｒ，１Ｈ），１２．３６（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１４．６，３５．７，１４９．８，１７３．９，１８３．１

[0041] 以下の化学式（２－２）で表される比較例３の化合物（６－（ｎ－ブチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化10]



(2-2)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、ブチルアミン（炭素数４、直鎖）３５．８ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶７６．４ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

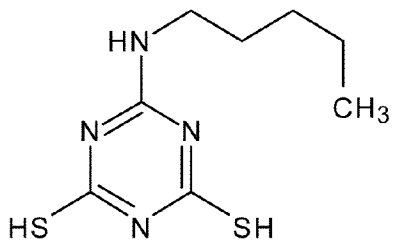
０．８８（ｔ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，３Ｈ），１．２９（ｓｅｘｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ），１．４７（ｑｕｉｎ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，２Ｈ），３．２８－３．３２（ｍ，２Ｈ），７．１２（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８７（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１３．８，１９．５，３０．８，４０．２，１５０．０，１７４．１，１８２．８

[0042] 以下の化学式（２－３）で表される比較例４の化合物（６－（ｎ－ペンチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化11]



(2-3)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、ペンチルアミン（炭素数５、直鎖）４２．７ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶１００ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

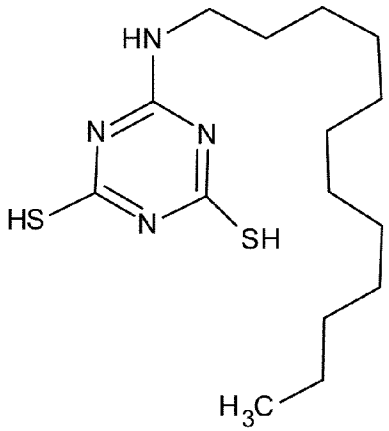
０．８６（ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，３Ｈ），１．２１－１．３３（ｍ，４Ｈ），１．４８（ｑｕｉｎ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１１（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８８（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１４．１，２２．０，２８．４，２８．５，４０．５，１４９．９，１７３．７，１８３．４

[0043] 以下の化学式（２－４）で表される比較例５の化合物（６－（ｎ－ドデシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化12]



(2-4)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、ドデシルアミン（炭素数１２、直鎖）９０．７ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶８２．８ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

０．８５（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ），１．２４－１．２６（ｍ，１８Ｈ

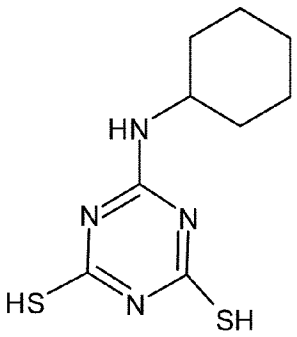
），１．４６－１．４９（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１２（ｂｒ，１Ｈ），１２．２３（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）

１４．０，２２．２，２６．１，２８．６，２８．７，２８．８，２９．０，２９．０，２９．１，２９．１，３１．４，４０．３，１４９．８，１７４．０，１８３．０，

[0044] 以下の化学式（２－５）で表される比較例６の化合物（６－（シクロヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化13]



(2-5)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、シクロヘキシルアミン（炭素数６、脂環式）４８．６ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶９９．５ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）

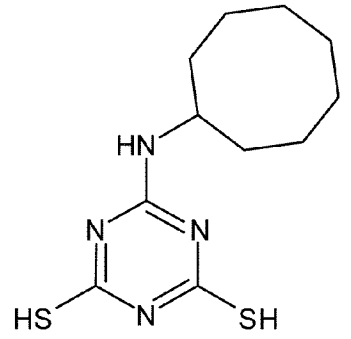
１．１８－１．３５（ｍ，５Ｈ），１．５２－１．５５（ｍ，１Ｈ），１．６３－１．６６（ｍ，２Ｈ），１．７８－１．８１（ｍ，２Ｈ），３．７９－３．８１（ｍ，１Ｈ），７．０３（ｂｒ，１Ｈ），１１．８２（ｂｒ，１Ｈ），１２．９１（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）

２４．２，２５．０，３２．０，４９．２，１４９．２，１７３．７，１８３．３

[0045] 以下の化学式（２－６）で表される比較例７の化合物（６－（シクロオクチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例。

[化14]



(2-6)

化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、シクロオクチルアミン（炭素数８、脂環式）６２．３ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である微黄白色結晶１１０ｇを得た。

この化合物の構造特定のための分析結果を示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

１．４８－１．６０（ｍ，１２Ｈ），１．７６－１．７７（ｍ，２Ｈ），３．９８－４．０３（ｍ，１Ｈ），７．０７（ｂｒ，１Ｈ），１１．７３（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

２２．９，２４．８，２７．１，３０．９，５０．６，１４８．９，１７３．５，１８３．１

[0046] 尚、比較例１の６－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール（ＢＳＨ）および、比較例８の６－（アニリノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール（以下ＡＳＨと略す、化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物のヘキシル基（炭素数６、直鎖）に

代えてフェニル基（炭素数６、芳香族）を用いた化学構造を有する）は、市販品を使用した。

[0047] 続いて化合物を使用したゴム試験結果について述べる。

[0048] 実施例１～６及び比較例１～８の各ゴム組成物の配合を表１に示す。量は重量部（ｐｈｒ）で表している。実施例１～６は本発明における化学式（１－１）～（１－６）で表される一級アミノトリアジンジチオール化合物を使用した組成である。また比較例１は従来の一般的に使用されるトリアジン架橋剤であるＢＳＨ、比較例２～７は化学式（２－１）～（２－６）で表される一級アミノトリアジンジチオール化合物、比較例８はＡＳＨを使用した組成である。

[0049] 各ゴム組成物は密閉型混合機およびオープンロールミルによる、一般的な混練り方法に従って作製し、詳しくはバンバリーミキサーにおいて塩素化ブチルゴムへ充てん剤など表１に示すＡ工程の薬品を投入し、混練りを行い、その後にオープンロールにて表１に示すＢ工程の架橋剤を添加し、各ゴム組成物を得た。

[0050]

[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	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
A工程	塩素化ブチルゴム(CIIR)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	焼成クレー	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	N990カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化マグネシウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B工程	化2の化合物	2.0													
	化3の化合物		2.0												
	化4の化合物			2.0											
	化5の化合物				2.0										
	化6の化合物					2.0									
	化7の化合物						2.0								
	アクターBSH[1]							2.0							
	化8の化合物								2.0						
	化9の化合物									2.0					
	化10の化合物										2.0				
	化11の化合物											2.0			
	化12の化合物												2.0		
	化13の化合物													2.0	
	アクターASH[2]														2.0

1）6－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－1，3，5－トリアジン－2，4－ジチオール（ＢＳＨ、川口化学工業株式会社製）

2）6－（アニリノ）－1，3，5－トリアジン－2，4－ジチオール（ＡＳＨ、川口化学工業株式会社製）

[0051] 得られた各組成物について、ＪＩＳ　Ｋ６３００－２に準拠して振動式加硫試験機（レオメーター試験）による加硫試験を行った。

[0052] 表２に試験温度１７５℃、試験時間３０分におけるＭＬ（最小弾性トルク）とＭＨ（最大弾性トルク）及びｔｃ１０（１０％加硫時間）とｔｃ９０（９０％加硫時間）を示す。またそれらの数値よりＭＨを横軸、ｔｃ９０を縦軸にとったものを図１に示す。ここで、ＭＨはゴム弾性、ｔｃ９０は架橋反応速度の指標として示した。

[0053]

[表2]

		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	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ML	[dNm]	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3
MH	[dNm]	7.2	6.9	6.6	6.8	6.4	6.3	6.3	5.6	6.3	7.4	5.7	5.5	5.8	4.1
tc(10)	[min.]	0.7	0.7	0.5	0.6	0.5	0.5	1.0	1.1	1.2	0.8	0.5	0.9	0.8	1.6
tc(90)	[min.]	8.7	7.5	3.6	4.3	3.0	2.5	10.0	22.7	20.9	13.7	2.5	19.2	17.0	23.1

[0054] 表２及び図１より、実施例１～６は従来のトリアジン系架橋剤を用いた比較例１と比較して、ｔｃ９０が短くＭＨが高いことより、短時間で架橋反応

が可能であり、かつ高弾性のゴムが得られた。

[0055] また、比較例２～４は、それぞれ化学式（１）で表されるアミノトリアジンジチオール化合物におけるR^1の炭素数が５以下の直鎖または分岐した炭化水素基であり、比較例１に対するｔｃ９０が長いことから、架橋反応速度が遅くなる。さらに、比較例５は前記R^1の炭素数が１１以上の直鎖または分岐した炭化水素基であり、比較例１に対するｔｃ９０が短いことから架橋反応速度は速いが、ＭＨは比較例１の６．３に対し５．７であることから、ゴム弾性が低くなることが明らかである。さらに、比較例６～８は、前記R^1の炭素数は６～１０の範囲内であるが、R^1が脂環式または芳香族の炭化水素基であり、比較例１に対するｔｃ９０は長く、また、ＭＨも小さいことから、架橋反応速度が遅くなると共に、ゴム弾性が低くなることがわかる。

[0056] 次に各ゴム組成物の架橋ゴム特性について確認を行った。

[0057] 表１で示された中で、実施例１、３、４、６、比較例１、２、３、５のゴム組成物を加硫用プレス機で、架橋温度を１７５℃で一定とすると共に、加硫時間を各ｔｃ９０の１．５倍に設定し、各ゴム組成物を架橋した。

[0058] 得られた各架橋ゴムを試験試料とし、ＪＩＳ　Ｋ６２５１およびＪＩＳ　Ｋ６２５３に準拠して、引張特性およびゴム硬度についての物理試験を行った。

[0059] また得られた架橋ゴムの水に対する溶出性（過マンガン酸カリウム消費量）の試験を行った。

[0060] 具体的には２ｍｍ厚の架橋ゴムシートを直径４．５ｃｍの円形１枚と直径３．６ｃｍの円形２枚に打ち抜き、このサンプルを８０℃の純水１６０ｍＬで６時間抽出処理した後の抽出水を試験試料とし、ＪＩＳ　Ｔ９０１０に準拠し、過マンガン酸カリウム消費量を測定した。

[0061] 各試験結果を表３に示す。

[0062]

[表3]

		実施例1	実施例3	実施例4	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例5
・加硫ゴム物性									
加硫条件 温度	[℃]	175							
加硫条件 時間	[min.]	13.1	5.4	6.5	3.8	15.0	31.1	31.4	3.8
ゴム硬度	[JIS-A]	42	40	41	39	38	38	41	37
200%中間応力	[MPa]	2.2	2.0	1.8	1.7	1.6	1.7	2.0	1.5
破断応力	[MPa]	3.8	3.3	3.6	3.3	4.0	4.5	3.7	3.5
破断伸び	[%]	347	345	378	398	457	496	378	443
・水に対する溶出性									
過マンガン酸カリウム消費量	[mg/L]	0.0	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4

[0063] 表３より、何れの実施例も従来の架橋剤（ＢＳＨ）が含まれた比較例１より高いゴム硬度と中間応力（２００％）を有することから、高いゴム弾性が示された。

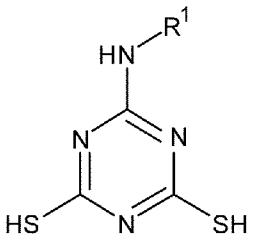
[0064] 更に水に対する溶出性も従来の架橋剤（ＢＳＨ）が含まれた比較例１より小さいことが示された。

[0065] 以上、塩素化ブチルゴム組成物の配合に用いる架橋剤において、従来の６－（ジブチルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール（ＢＳＨ）に対して、前記化学式（１）で表わされる一級アミノトリアジンジチオール化合物は、架橋反応速度を速くすることが可能であり、また、高いゴム弾性かつ添加剤の溶出性が小さいゴム製品を得られることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 以下の化学式（１）で表わされる塩素化ブチルゴム用架橋剤。

[化1]



(1)

（ここで、Ｒ[1]は炭素数が６～１０の直鎖または分岐した炭化水素基を表す。）

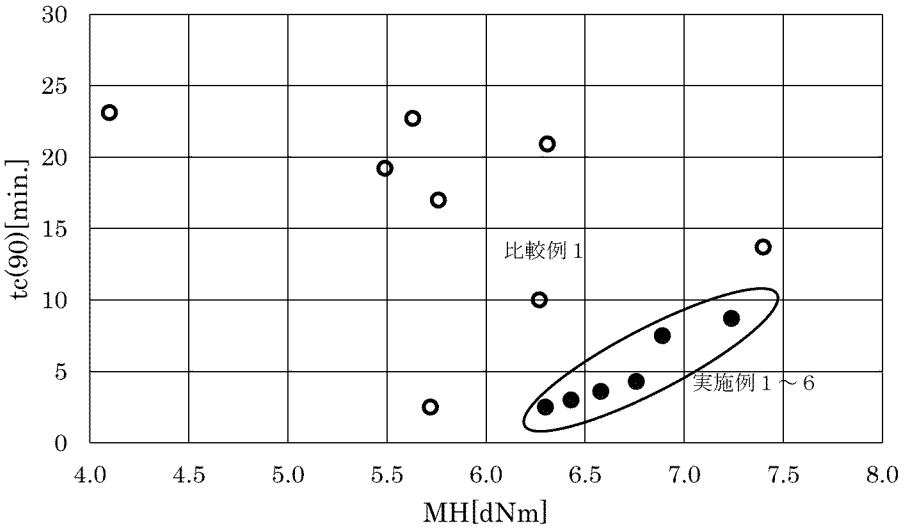
[請求項2] 塩素化ブチルゴム１００重量部に対して、前記化学式（１）で表わされる化合物を０．０１～１０重量部配合することを特徴とするゴム組成物。

[請求項3] 請求項２のゴム組成物を架橋して得られるゴム製品。

[請求項4] 請求項２のゴム組成物にて構成される医療用ゴム組成物。

[請求項5] 請求項４の医療用ゴム組成物を架橋して得られる医療用ゴム製品。

[図1]


30
25
20
15
10
5
0
tc(90)[min.]
比較例 1
実施例 1 ～ 6
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
MH[dNm]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/024647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/28(2006.01)i; ***C07D 251/46***(2006.01)i; ***C08F 8/00***(2006.01)i; ***C08F 210/10***(2006.01)i; ***C08K 5/3492***(2006.01)i; ***C08L 23/22***(2006.01)i
FI: C08L23/28; C08L23/22; C08K5/3492; C08F210/10; C08F8/00; C07D251/46 B

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)

C08L23/28; C07D251/46; C08F8/00; C08F210/10; C08K5/3492; C08L23/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/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	JP 2021-80370 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 27 May 2021 (2021-05-27) entire text	1-5
A	JP 2021-161222 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 11 October 2021 (2021-10-11) entire text	1-5
A	JP 2017-194072 A (HITACHI METALS LTD.) 26 October 2017 (2017-10-26) entire text	1-5
A	WO 2018/230320 A1 (OSAKA SODA CO., LTD.) 20 December 2018 (2018-12-20) entire text	1-5
A	JP 2017-25309 A (ASAHI RUBBER INC.) 02 February 2017 (2017-02-02) entire text	1-5
A	JP 2015-93987 A (KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 May 2015 (2015-05-18) entire text	1-5

☑ 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
31 August 2023	**12 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/024647

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-237797 A (KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 December 2014 (2014-12-18) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/024647

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-80370 A	27 May 2021	US 2021/0147657 A1 entire text EP 3824914 A1 CN 112898693 A	
JP 2021-161222 A	11 October 2021	US 2021/0301116 A1 entire text EP 3888718 A1 CN 113462093 A	
JP 2017-194072 A	26 October 2017	(Family: none)	
WO 2018/230320 A1	20 December 2018	(Family: none)	
JP 2017-25309 A	02 February 2017	(Family: none)	
JP 2015-93987 A	18 May 2015	(Family: none)	
JP 2014-237797 A	18 December 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/024647

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 23/28(2006.01)i; C07D 251/46(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 210/10(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08L 23/22(2006.01)i
FI: C08L23/28; C08L23/22; C08K5/3492; C08F210/10; C08F8/00; C07D251/46 B

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））

C08L23/28; C07D251/46; C08F8/00; C08F210/10; C08K5/3492; C08L23/22

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

CAplus/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	JP 2021-80370 A (住友ゴム工業株式会社) 27.05.2021 (2021-05-27) 全文	1-5
A	JP 2021-161222 A (住友ゴム工業株式会社) 11.10.2021 (2021-10-11) 全文	1-5
A	JP 2017-194072 A (日立金属株式会社) 26.10.2017 (2017-10-26) 全文	1-5
A	WO 2018/230320 A1 (株式会社大阪ソーダ) 20.12.2018 (2018-12-20) 全文	1-5
A	JP 2017-25309 A (株式会社朝日ラバー) 02.02.2017 (2017-02-02) 全文	1-5
A	JP 2015-93987 A (川口化学工業株式会社) 18.05.2015 (2015-05-18) 全文	1-5
A	JP 2014-237797 A (川口化学工業株式会社) 18.12.2014 (2014-12-18) 全文	1-5

☐ 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抵触するものではなく、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
31.08.2023	12.09.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
尾立　信広 4J 8380

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/024647

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-80370 A	27.05.2021	US 2021/0147657 A1 全文 EP 3824914 A1 CN 112898693 A	
JP 2021-161222 A	11.10.2021	US 2021/0301116 A1 全文 EP 3888718 A1 CN 113462093 A	
JP 2017-194072 A	26.10.2017	（ファミリーなし）	
WO 2018/230320 A1	20.12.2018	（ファミリーなし）	
JP 2017-25309 A	02.02.2017	（ファミリーなし）	
JP 2015-93987 A	18.05.2015	（ファミリーなし）	
JP 2014-237797 A	18.12.2014	（ファミリーなし）	