(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7520334号
(P7520334)

(45)発行日　令和6年7月23日(2024.7.23)

(24)登録日　令和6年7月12日(2024.7.12)

(51)国際特許分類

| | | | |
|---|---|---|---|
| *C08K 5/378(2006.01)* | C08K | 5/378 | |
| *C08L 23/28 (2006.01)* | C08L | 23/28 | |
| *C07D 251/46 (2006.01)* | C07D | 251/46 | C |

FI

請求項の数　5　（全17頁）

(21)出願番号　特願2023-569951(P2023-569951)
(86)(22)出願日　令和5年7月3日(2023.7.3)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/024647
(87)国際公開番号　WO2024/009959
(87)国際公開日　令和6年1月11日(2024.1.11)
審査請求日　令和6年1月30日(2024.1.30)
(31)優先権主張番号　特願2022-120004(P2022-120004)
(32)優先日　令和4年7月8日(2022.7.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000199681
川口化学工業株式会社
東京都千代田区内神田２丁目８番４号
(74)代理人　110003524
弁理士法人愛宕綜合特許事務所
(72)発明者　大貫 毅
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
(72)発明者　宇津木 洋平
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
(72)発明者　蛭沼 靖之
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
(72)発明者　齋藤 杏

最終頁に続く

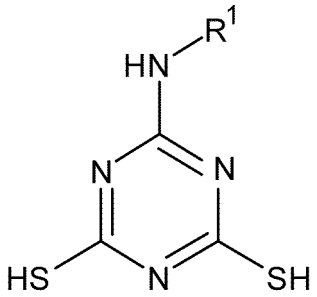
(54)【発明の名称】　塩素化ブチルゴム用架橋剤

(57)【特許請求の範囲】

【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の架橋反応高速度化及び高ゴム弾性付与用架橋剤。

【化１】



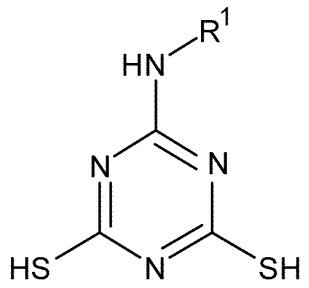
(1)

（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、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０．０１～１０重量部配合することを特徴とするゴム組成物。

【化２】



(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。

【発明の詳細な説明】

【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－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】

【文献】特開２００２－３０１１３３号公報

【文献】特開２０１４－２３７７９７号公報

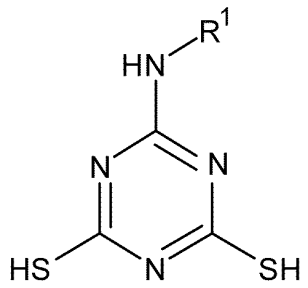
【発明の概要】

【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、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。）

【００１６】

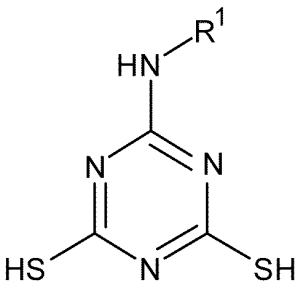
したがって、本発明は、上記事情に鑑み、架橋反応速度が速く、ゴム弾性に優れた塩素化ブチルゴム用架橋剤を提供する。

【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の架橋反応高速度化及び高ゴム弾性付与用架橋剤を提供する。

【化２】



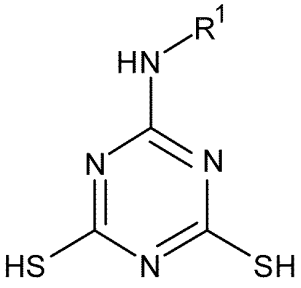
(1)

（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。）

【００１８】

また、本発明は、塩素化ブチルゴム１００重量部に対して、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０．０１～１０重量部配合することを特徴とするゴム組成物を提供する。

【化２－１】



(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。）

【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】

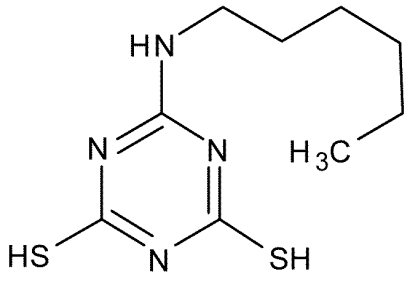
【００３３】

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$_{6}$）

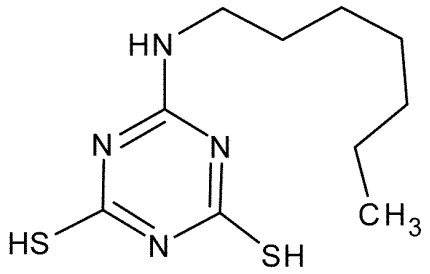
０．８６（ｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，３Ｈ），１．２６－１．２８（ｍ，６Ｈ），１．４６－１．４７（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１１（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８７（ｓ，１Ｈ）

$^{13}$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。

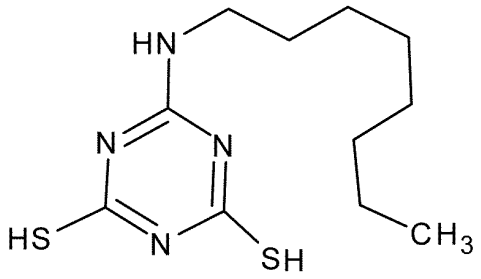
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

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$_{6}$）

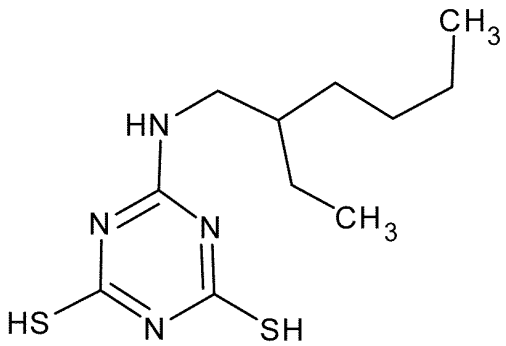
１４．２，２２．２，２６．３，２８．５，２８．７，３１．４，４０．５，１５０．０

，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)

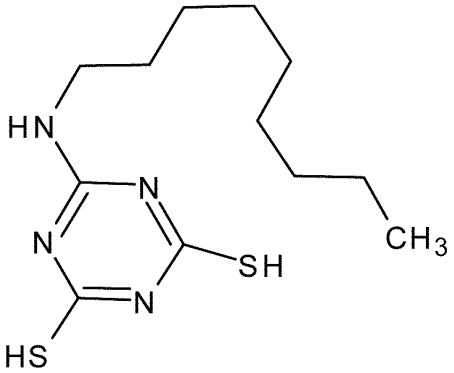
化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、オクチルアミン（炭素数８、直鎖）６３．８ｇ（４９４　ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶８４．５ｇを得た。
この化合物の構造特定のための分析結果を示す。
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）
０．８６（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ），１．２６（ｍ，１０Ｈ），２．０４（ｍ，２Ｈ），３．２９（ｍ，２Ｈ），７．１２（ｂｒ，１Ｈ），１２．２３（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）
$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ（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)

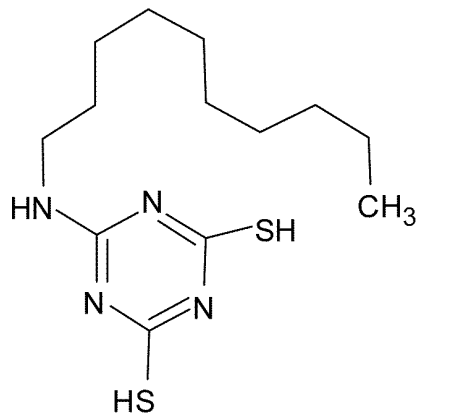
化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミ（炭素数６、直鎖）ンに代えて、２－エチルヘキシルアミン（炭素数８、分岐）６４．３ｇ（４９７ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶１２０ｇを得た。
この化合物の構造特定のための分析結果を示す。
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）
０．８５（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，３Ｈ），０．８７（ｔ，Ｊ＝６．７Ｈｚ，３Ｈ），１．２５－１．２９（ｍ，８Ｈ），１．５１（ｍ，１Ｈ），３．２７（ｍ，２Ｈ），７．０４

（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)

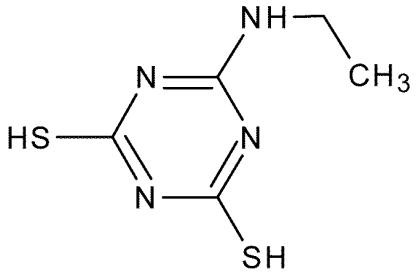
化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、ノニルアミン（炭素数９、直鎖）７０．２ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶９４．６ｇを得た。
この化合物の構造特定のための分析結果を示す。
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）
０．８５（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，３Ｈ），１．２４－１．２５（ｍ，１２Ｈ），１．４７－１．４８（ｍ，２Ｈ），３．２７－３．３１（ｍ，２Ｈ），７．１１（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８８（ｓ，１Ｈ）
$^{13}$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)

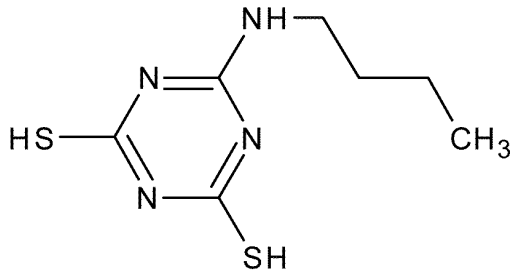
化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、デシルアミン（炭素数１０、直鎖）７７．１ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を

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)

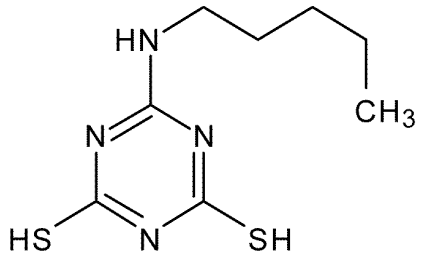
化学式（１－１）で表わされる実施例１の化合物（６－（ｎ－ヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオールの合成例において、ヘキシルアミン（炭素数６、直鎖）に代えて、エチルアミン（炭素数２、直鎖）２２．１ｇ（４９０ｍｍｏｌ）を用いた以外は同様にして目的物である白色結晶４２．４ｇを得た。
この化合物の構造特定のための分析結果を示す。
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）
１．０９（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，３Ｈ），３．３１－３．３６（ｍ，２Ｈ），７．１３（ｂｒ，１Ｈ），１２．３６（ｂｒ，１Ｈ），１２．９０（ｓ，１Ｈ）
$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）
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

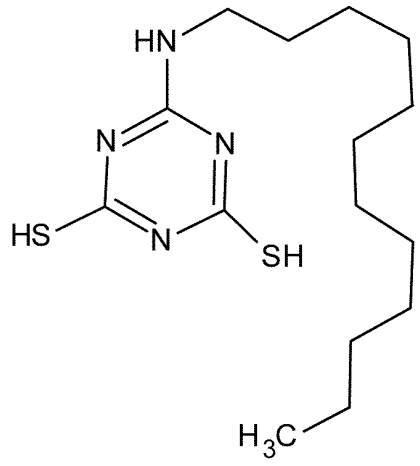
いた以外は同様にして目的物である白色結晶７６．４ｇを得た。
　この化合物の構造特定のための分析結果を示す。
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）
０．８８（ｔ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，３Ｈ），１．２９（ｓｅｘｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ），１．４７（ｑｕｉｎ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，２Ｈ），３．２８－３．３２（ｍ，２Ｈ），７．１２（ｂｒ，１Ｈ），１２．２２（ｂｒ，１Ｈ），１２．８７（ｓ，１Ｈ）
$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）
１３．８，１９．５，３０．８，４０．２，１５０．０，１７４．１，１８２．８
【００４２】
　以下の化学式（２－３）で表される比較例４の化合物（６－（ｎ－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）

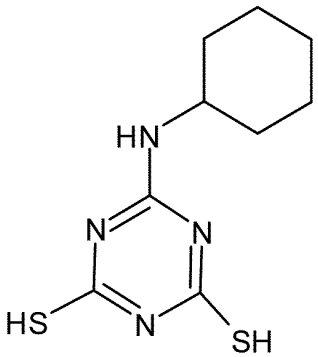
$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ（溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）

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】



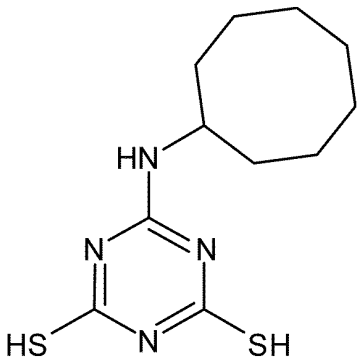
(2-5)

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 | 化学式(1－1)の化合物 | 2.0 | | | | | | | | | | | | | |
| | 化学式(1－2)の化合物 | | 2.0 | | | | | | | | | | | | |
| | 化学式(1－3)の化合物 | | | 2.0 | | | | | | | | | | | |
| | 化学式(1－4)の化合物 | | | | 2.0 | | | | | | | | | | |
| | 化学式(1－5)の化合物 | | | | | 2.0 | | | | | | | | | |
| | 化学式(1－6)の化合物 | | | | | | 2.0 | | | | | | | | |
| | アクターBSH[1] | | | | | | | 2.0 | | | | | | | |
| | 化学式(2－1)の化合物 | | | | | | | | 2.0 | | | | | | |
| | 化学式(2－2)の化合物 | | | | | | | | | 2.0 | | | | | |
| | 化学式(2－3)の化合物 | | | | | | | | | | 2.0 | | | | |
| | 化学式(2－4)の化合物 | | | | | | | | | | | 2.0 | | | |
| | 化学式(2－5)の化合物 | | | | | | | | | | | | 2.0 | | |
| | 化学式(2－6)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 | | | | | | | |
| | 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。

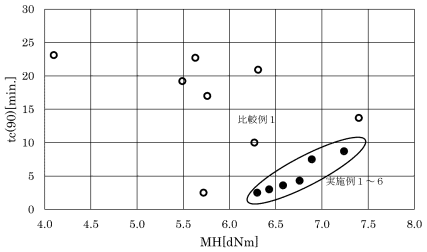
【００６５】

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。

【図面】

【図１】



フロントページの続き

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
(72)発明者 辻本 和生
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
審査官 尾立 信広
(56)参考文献 特開２０２１－０８０３７０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１９４０７２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／２３０３２０（WO，Ａ１）
特開２０１７－０２５３０９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０９３９８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－２３７７９７（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ ３／００－１３／０８
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）