



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I610971 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：105109898

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08J3/24 (2006.01)

C08L9/00 (2006.01)

C08K5/14 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/30 日本

2015-068140

(71)申請人：科騰聚合物美國有限責任公司(美國) KRATON POLYMERS U. S. LLC (US)
美國

(72)發明人：內藤文雄 NAITO, FUMIO (JP)；中澤好勝 NAKAZAWA, YOSHIKATSU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201443162A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

經組態成將於低溫下硫化之二烯橡膠組合物及製自其之橡膠物件之製作方法

DIENE RUBBER COMPOSITION CONFIGURED TO BE VULCANIZED AT LOWER
TEMPERATURE; AND MANUFACTURING PROCESS OF RUBBER ARTICLE FROM THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種用於自二烯橡膠形成物件之方法，其包含：提供包含 1,2-聚丁二烯橡膠組分之生二烯橡膠物質；向該生二烯橡膠物質中添加作為硫化劑之過氧化物；使該生二烯橡膠在不超過 200°C 之第一溫度下軟化；在使該二烯橡膠與周圍氛圍接觸下，使該二烯橡膠在不超過 200°C 之第二溫度下硫化；及由該經硫化之二烯橡膠形成物件。

The present disclosure provides a process for forming an article from a diene rubber, comprising: providing a raw diene rubber substance comprising 1,2-polybutadiene rubber component; adding to the raw diene rubber substance a peroxide as a vulcanizing agent; softening the raw diene rubber at a first temperature of not more than 200°C; vulcanizing the diene rubber at a second temperature of not more than 200°C, with contacting the diene rubber to an ambient atmosphere; and forming from the vulcanized diene rubber an article.

指定代表圖：

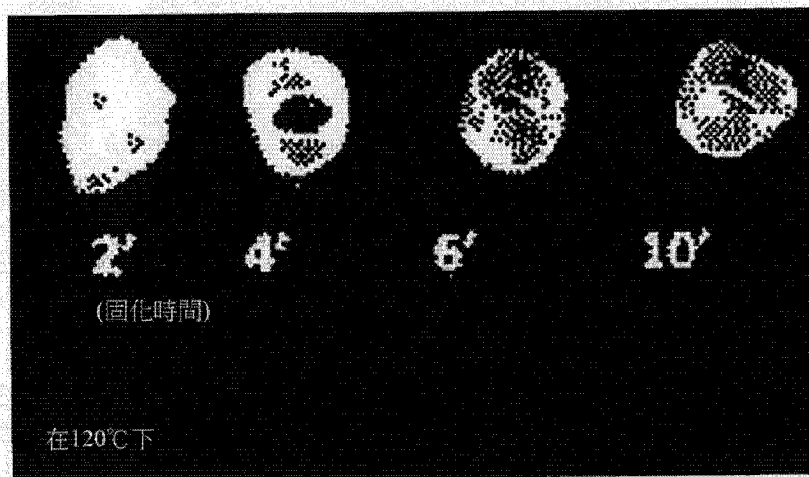


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

經組態成將於低溫下硫化之二烯橡膠組合物及製自其之橡膠物件之製作方法

DIENE RUBBER COMPOSITION CONFIGURED TO BE
VULCANIZED AT LOWER TEMPERATURE; AND
MANUFACTURING PROCESS OF RUBBER ARTICLE FROM
THE SAME

【技術領域】

本發明係關於一種用於形成二烯橡膠物件之方法，且詳言之係關於一種用於形成在低溫下硫化之二烯橡膠物件之方法。本發明亦係關於一種藉由該方法製備之物件及用於該方法之生二烯橡膠材料。

【先前技術】

橡膠係一種彈性聚合物質，且分類為熱塑性彈性體(TPE)之一。橡膠之物理及化學特性有別於其他樹脂及聚合物油。二烯橡膠為主鏈具有雙鍵之一類橡膠。實務上，二烯橡膠一般需要進行硫化。

硫化係轉化或改質生二烯橡膠物質之方法。硫化方法使用一些硫化劑及/或加熱以在二烯橡膠中之鏈分子之間產生強鍵或交聯。硫化方法對生二烯橡膠進行改質以增加一些機械特性，諸如彈性及拉伸強度，並減少塑性流動。硫化亦可至少在某種程度上防止二烯橡膠膨脹。

多年來，硫在橡膠製造領域中一直被用作最常用的硫化劑。然而，基於硫之硫化劑，諸如硫粉(S_8)，需要較高溫度及較長時間段來促進生二烯橡膠之硫化製程。

習知之生二烯橡膠組合物一般需要相對較大量的基於硫之硫化劑進行硫化，且接著最終橡膠將因為硫而著色或失去光澤。由此得到的含有大量硫之橡膠組合物將具有不良濁度或變黃。

以硫作為硫化劑可能在儲存時於橡膠的表面上引起模糊現象。該模糊現象可能污染橡膠儲存容器或貯槽周圍之周圍環境。此外，習知橡膠物件之硫含量亦可能不符合各個國家及地區之工業或環境標準。大量的硫亦會引起惡臭。

先前已描述使用過氧化物進行橡膠硫化來減少或消除所用硫量以減輕硫之有毒或有害作用。

專利文獻1(NOF Corp.申請之JPH04275352A)揭示一種使用過氧單碳酸酯使乙烯丙烯橡膠(EPR)硫化之習知方法。

專利文獻2(Nippon Kayaku申請之JPS4615420B)揭示一種使用過氧碳酸酯使EPDM硫化之習知方法。

JSR 申請之專利文獻3(JPH04293946A)及專利文獻4(JPH06100741A)揭示使用過氧化二異丙苯進行硫化之一些習知EPR組合物。

引文清單

專利文獻

專利文獻1：日本專利特許公開之公開案第H04-275352號

專利文獻2：日本專利審查之公開案第S46-015420號

專利文獻3：日本專利特許公開之公開案第H04-293946號

專利文獻4：日本專利特許公開之公開案第H06-100741號

【發明內容】

技術難題

若硫化方法係在周圍氛圍下進行(亦即，開放型方法)，則習知之二烯橡膠組合物無法在工業上成形為令人滿意之物件。與使用密封模

製模具之方法，諸如射出模製方法及加壓硫化方法中不同，在使用過氧化物之開放型硫化方法期間，生橡膠材料天然地與通常含有氧氣之周圍氛圍接觸。氧化劑，諸如衍生自氧氣之氧自由基，在過氧化物存在下有時有力地攻擊位於二烯橡膠分子主鏈上之雙鍵。接著分子鏈被切斷，且橡膠表面降解並變得發黏。因此，實務上，該習知方法只能製造出在工業上或商業上無益之二烯橡膠物件。此外，習知之二烯橡膠組合物一般具有較低流動性，且在其經歷擠出時發生熔體破壞。根據慣例，在開發型方法中不對習知二烯橡膠進行硫化，但可以擠出一些樹脂(非橡膠)且使用過氧化物使其成形。在橡膠製造領域中，技術人員應理解，在實務上，二烯橡膠與過氧化物之組合不能良好擠出。

以上專利文件1至4僅提出使用EPR代替二烯橡膠，因為EPR在主鏈上不具有雙鍵。具體言之，專利文獻3在0002段中揭示，在習知橡膠與空氣(例如，氧氣)接觸時以使用有機過氧化物之習知交聯方法破壞該橡膠，且由此得到的交聯橡膠物件具有黏性表面。以上的習知研究並未解決由使用過氧化物之開放型硫化方法引起的問題。

此外，純EPR一般對於油較弱，具有相對較慢之硫化速率，且需要較高溫度(諸如超過200°C)及較長時間段(諸如超過20分鐘)來被過氧化物硫化。

需要開發一種利用開放型硫化方法製作二烯橡膠物件之新穎方法及可用於該新穎方法中之新穎生二烯橡膠組合物。

問題之解決方案

本發明提供，意外地是，二烯橡膠物質可在開放型方法中，在低溫下用過氧化物硫化並成形為物件。

在一個實施例中，本發明提供一種用於自二烯橡膠形成物件之方法，該方法包含以下步驟：

- 提供包含1,2-聚丁二烯橡膠組分之生二烯橡膠物質；

- 向該生二烯橡膠物質中添加作為硫化劑之過氧化物；
- 使該生二烯橡膠在不超過200°C之第一溫度下軟化；
- 在使該二烯橡膠與周圍氛圍接觸下，使該二烯橡膠在不超過200°C之第二溫度下硫化；及
- 由該經硫化之二烯橡膠形成物件。

在另一實施例中，本發明亦提供藉由以上方法製造之二烯橡膠物件。

在又另一實施例中，本發明亦提供一種經組態以經歷擠出之二烯橡膠組合物，該組合物包含：

- 包含1,2-聚丁二烯橡膠組分之生二烯橡膠物質；及
- 作為硫化劑之過氧化物。

有利作用

本發明能夠藉由一種開放型方法在相對較低之溫度下使二烯橡膠物質硫化且自其形成二烯橡膠物件。本發明方法亦可使橡膠具有良好流動性以減少或消除熔體破壞現象。

【圖式簡單說明】

圖1說明由樣品#31製成之擠出管之圖像。

【實施方式】

將詳細解釋本發明之實施例，但本發明之方法及使用該方法製備之物件不侷限於該等實施例。

定義

術語「二烯橡膠物質」意思指包含至少一種在主鏈上具有雙鍵之二烯橡膠組分的橡膠物質。二烯橡膠物質可以包括(但不限於)異戊二烯橡膠(IR)、丁二烯橡膠(BR)、1,2-聚丁二烯橡膠(或1,2-聚丁二烯彈性體)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)、氫化腈橡膠(HNBR)、氯丁二烯橡膠(CR)及任何等級之天然橡膠(NR)。在

一個實施例中，該二烯橡膠物質可以僅包括一或多種二烯橡膠組分。在另一實施例中，二烯橡膠物質可以包括一或多種二烯橡膠組分及一或多種非二烯橡膠組分之組合。二烯橡膠可以包括共軛及非共軛二烯橡膠。

片語「生橡膠」在本說明書中意思指尚未實質上經硫化之橡膠組合物。

術語「過氧化物之半衰期溫度」意思指使稀溶液中給定量過氧化物之一半分解所需之溫度。就有機過氧化物而言，該現象遵循以下公式：

$$\ln(C_0/C_t) = K_d t$$

其中 C_0 為有機過氧化物之初始濃度； C_t 為該過氧化物在時間 t 時之濃度；且 K_d 為熱分解速率常數。半衰期 $t_{1/2}$ 係由以下計算：

$$t_{1/2} = (\ln 2)/(K_d)$$

半衰期溫度在此項技術中一般以1分鐘半衰期溫度、1小時半衰期溫度(T_1)或10小時半衰期溫度(T_{10})表示。

術語「模製(mold/molding)」在本說明書中意思指，將橡膠物質轉化成物件且可以包括硫化及/或成形步驟。在一個實施例中，模製或成形方法可利用頭模或擠出模進行。

術語「透明」意思指穿過物件之透射光主要包含鏡面透射，其中鏡面透射之可見光之比率較大。在本申請案中，透明度係由濁度值或總光透射比之值確定。不具有上文所定義之「透明度」的物件可稱為「不透明的」或「半透明的」。

術語「濁度」意思指根據JIS K7163(或ISO 14782)量測的透明材料之模糊程度。濁度值係以藉由前向散射而自入射光以0.044 rad或更高角度偏離的透射光之百分比測定。

術語「TT」表示「總光透射比」，意思指根據JIS K7361-1(或ISO

13468-1)量測的穿過透明材料之光束之比率。總光透射比之值係以在測試物件上總透射光通量相對於平行入射光通量之比率測定。

術語「A型硬度計硬度」或「Hs」意思指根據JIS K6253量測之橡膠物質之硬度。在本說明書中，Hs值係由以下程序測定：在測試物件上恆定地推動柱塞且量測在推動之後0秒或30秒時被推動之柱塞在該物件中之深度。

術語「撕裂強度」意思指根據JIS K6252量測之橡膠物質之撕裂強度。在本說明書中，撕裂強度值係藉由使用2 mm厚之測試材料薄片測定且變換為N/mm單位。

術語「斷裂拉伸力」、「拉伸力」或「Tb」意思指根據JIS K6252量測的以恆定速率拉伸之測試條帶在破裂時的最大應力。在本說明書中，拉伸力值係藉由用測試條帶上經受之最大應力除以該條帶之初始截面積並將所得值變換為MPa單位來計算。

術語「斷裂伸長率」、「伸長率」或「Eb」意思指根據JIS K6251(ISO37)量測的在拉伸之條帶上沿拉伸(長度)軸之變形情況。在本說明書中，伸長率值係以該條帶伸長之長度與該條帶之初始長度之比率表示且以百分比形式表示。

術語「拉伸應力」或「模數」意思指根據JIS K6251(ISO37)量測的當測試條帶伸長給定長度時之應力。在本說明書中，模數值係藉由用伸長給定長度之測試條帶上之載荷除以該條帶之截面積並將所得值變換為MPa單位來計算。伸長率為100%、300%或500%之模數分別可稱為「M100」、「M300」或「M500」。

術語「孟納黏度(Mooney viscosity)」意思指根據JIS K6300-1或ASTM D 1646量測的未硫化橡膠之黏度。在本說明書中，孟納黏度值係符合JIS K6300-1中之標準藉由孟納黏度計量測。

術語「折射率」意思指例如根據JIS K7142量測的表示光在一種

物質中之速度的指數。

術語「乙烯基含量」係指經由1,2-加成(針對丁二烯；就異戊二烯而言，其為3,4-加成)進行聚合的共軛二烯之量。儘管純「乙烯基」僅在1,3-丁二烯之1,2-加成聚合情況下形成，但異戊二烯之3,4-加成聚合(及其他共軛二烯之類似加成反應)對嵌段共聚物最終特性之影響將為類似的。以上加成反應之結果是，將在聚合物骨架上產生側接乙烯基。聚合物中之乙烯基含量可使用此項技術中之習知技術，諸如質子NMR來量測。

藉由改變分配劑之相對量將有效地控制乙烯基含量。應瞭解，分配劑用於兩個目的：其控制單烯基芳烴與共軛二烯之分配，以及控制共軛二烯之微觀結構。分配劑與鋰之適合比率揭示於美國專利第Re 27,145號中，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

如本文中所用，除非另外說明，否則術語「分子量」係指聚合物或共聚物之嵌段之真實分子量，以g/mol表示。本說明書及申請專利範圍中提及之分子量可使用聚苯乙烯校準標準物，藉由凝膠滲透層析法(GPC)量測，諸如根據ASTM 3536進行。GPC為一種熟知方法，其中根據分子大小來分離聚合物，最大分子最先溶離。層析儀係使用市售聚苯乙烯分子量標準物校準。使用由此校準之GPC量測的聚合物之分子量係苯乙烯等效分子量，又稱為表觀分子量。當已知聚合物之苯乙烯含量及二烯區段之乙烯基含量時，苯乙烯等效分子量可轉換成真實分子量。所用偵測器較佳為組合紫外光及折射率偵測器。本文中表示之分子量係在GPC跡線之峰處量測，經轉換成真實分子量，且通常稱為「峰分子量」。當以表觀分子量表示時，其係以類似方式測定，但不考慮嵌段共聚物之組成且隨後不轉換成真實分子量。

在本說明書中，除非另外說明，否則詞語「包含」、「包括」及「含有」意思指，一種物件或組分暗含或具有一或多個成分。該等詞

之精神可同時包含內部及外部添加。

在本說明書中，在一個值前加「約」、「大約」或「適當地」一詞的情況下，該值可以包括至少 $\pm 10\%$ 之容差。

在本說明書中，諸如ASTM、ISO及JIS之標準之參考編號係在本申請案之申請或優先權日期時所屬領域技術人員所知的該等標準。

過氧化物之概述

本發明實施例可使用任何過氧化物使生二烯橡膠物質硫化，只要該硫化方法在使橡膠與周圍氛圍接觸之開放型環境下成功地完成即可。該等過氧化物可以包括有機及無機過氧化物。對於本發明之方法，有機過氧化物由於適當之半衰期溫度及相對較小的痕量雜質而一般較佳。

有機過氧化物可以包括(但不限於)氫過氧化物($R^1-O-O-H$)、二烷基過氧化物($R^1-O-O-R^2$)、過氧酯($R^1-C(O)-O-O-R^2$)、二醯基過氧化物($R^1-C(O)-O-O-C(O)-R^2$)、過氧二碳酸酯($R^1-O-C(O)-O-O-C(O)-O-R^2$)、過氧縮酮($R^1-O-O-C(-R^3)(-R^4)-O-O-R^2$)及酮過氧化物($H-O-O-C(-R^1)(-R^2)-O-O-H$)。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可獨立地或分別地表示具有1至24個碳原子，較佳具有1至12個碳原子，更佳具有1至10個碳原子之脂族、環脂族或芳族基團。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可為分支或未分支的，且可進一步經鹵基、 C_1 至 C_8 脂族、環脂族或芳族基團取代。

有機過氧化物可以包括(但不限於)過氧化二異丁醯、過氧新癸酸異丙苯基酯、過氧二碳酸二正丙基酯、過氧二碳酸二第二丁基酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯、過氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧新癸酸第三己基酯、過氧新癸酸第三丁基酯、過氧新庚酸第三丁基酯、過氧特戊酸第三己基酯、過氧特戊酸第三丁基酯、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯)、過氧化二月桂醯、過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、二丁二酸過氧化物、

2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、過氧-2-乙基己酸第三己基酯、過氧化二(4-甲基苯甲醯)、過氧-2-乙基己酸第三丁基酯、過氧化二(3-甲基苯甲醯)、過氧化二苯甲醯、1,1-二(第三丁基過氧基)-2-甲基環己烷、1,1-二(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(第三己基過氧基)環己烷、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷、2,2-二(4,4-二(第三丁基過氧基)環己基)丙烷、過氧異丙基單碳酸第三己基酯、第三丁基過氧順丁烯二酸、過氧-3,5,5-三甲基己酸第三丁基酯、過氧月桂酸第三丁基酯、過氧異丙基單碳酸第三丁基酯、過氧-2-乙基己基單碳酸第三丁基酯、過氧苯甲酸第三己基酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧乙酸第三丁基酯、2,2-二(第三丁基過氧基)丁烷、過氧苯甲酸第三丁基酯、4,4-二(第三丁基過氧基)戊酸正丁基酯、二(2-第三丁基過氧異丙基)苯、過氧化二異丙苯、二第三己基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化第三丁基異丙苯、二第三丁基過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3、二異丙基苯氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物、第三丁基氫過氧化物、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、過氧化雙-3.5.5-三甲基己醯、1,3-雙(第三丁基過氧異丙基)苯及1,6-雙(第三丁基-過氧羰氧基)己烷。

在一個實施例中，就沸點及半衰期溫度之觀點看，本發明方法較佳可使用過氧酯、過氧二碳酸酯及過氧縮酮。

在一個實施例中，過氧化物之10小時半衰期溫度較佳可為約20℃至約190℃，較佳在約60℃至約150℃範圍內，更佳在約80℃至約120℃範圍內。若10小時半衰期溫度過低，例如低於20℃，則二烯橡膠物質可能過早硫化(亦即，焦化)。若10小時半衰期溫度過高，例如超過約190℃，則硫化在實務上可能過慢。

在一個實施例中，過氧化物之1分鐘半衰期溫度較佳可等於或超

過約100℃，較佳等於或超過約120℃，更佳等於或超過約140℃。若1分鐘半衰期溫度過低，例如低於約100℃，則二烯橡膠物質可能過早硫化且橡膠難以擠出。

以材料之總質量為100質量份計，本發明材料可以包含等於或低於約20質量份之過氧化物，較佳等於或低於約15質量份之過氧化物，更佳約0.1至10質量份之過氧化物，再更佳約4至8質量份之過氧化物。

為了調節硫化溫度及速率，可將過氧化物與含硫化合物組合，只要硫量不會損害本發明之目標即可。舉例而言，以材料之總質量為100質量份計，本發明方法可使用等於或低於約1.0質量份之硫，較佳等於或低於約0.5質量份之硫，更佳約0.05至0.5質量份之硫。過氧化物之量較佳相對較低，以減少所得物件中之污染且在製作方法期間抑制惡臭。關於過氧化物與硫之組合的一些習知技術揭示於Manik, SP及Banerjee, S, Rubber Chemistry and Technology, 1969年7月，第42卷，第3號，第744-758頁中，其揭示內容係以引用的方式併入。

過氧化物可進一步與其他自由基交聯劑組合，諸如乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、三羥甲基丙烷甲基丙烯酸酯、異氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、二乙二醇二丙烯酸酯及新苯二醇二丙烯酸酯(neophenylene glycol diacrylate)。

在一個實施例中，過氧化物可為選自鹼金屬過氧化物、週期表第II族中之金屬之過氧化物，或包括過氧化銅、過氧化鈦、過氧化銻及過氧化鉻在內之重金屬過氧化物的無機過氧化物。無機過氧化物較佳可選自由以下組成之群：過氧化鈣、過氧化鋇、過氧化鋇、過氧化鋇及過氧化鋇。在該組中，使用過氧化鈣或過氧化鋇尤佳。較佳地，此類無機過氧化物可以氧化物或玻璃之形式存在。

二烯橡膠之概述

在一個實施例中，二烯橡膠物質可以包含一或多種二烯橡膠組分。橡膠組分可由(但不限於) C_4 至 C_{20} 烯烴(包括二烯烴及 α -烯烴)，較佳 C_4 至 C_{12} 烯烴，更佳 C_4 至 C_8 烯烴製備。

烯烴可以包括(但不限於)1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(亦即，異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、4-甲基-1-戊烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、1,3-庚二烯、4,6-二甲基-1-庚烯、1,3-辛二烯、1,7-辛二烯、1,3-壬二烯、1,3-癸二烯、1,9-癸二烯、1,3-十二碳二烯、環戊烯、環己烯、環辛烯、二環戊二烯、降冰片烯、5-亞乙基-2-降冰片烯、5-亞乙烯基-2-降冰片烯及5-亞甲基-2-降冰片烯。烯烴聚合物可具有任何數量平均分子量，而且舉例而言，可具有100 g/mol至100,000 g/mol之數量平均分子量。烯烴亦可包括乙烯基芳族烴，諸如苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯及其混合物。

術語「非二烯橡膠」意思指其單元實質上不具有兩個雙鍵之橡膠物質。非二烯聚合物可以包括(但不限於)丁基橡膠(IIR)、氟橡膠(FKM)、乙烯-丙烯橡膠(EPM)、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、胺基甲酸酯橡膠(U)及聚矽氧橡膠(Q)，且可進一步包括由此項技術中已知之任何烴製備的任何聚合物。

二烯或非二烯橡膠可具有一些幾何異構體。該等異構體之順式含量(比率)會影響特性。順式含量可根據JIS 6230或ISO 4650，藉由IR光譜法量測。

順式含量之程度取決於橡膠之種類。舉例而言，在聚異戊二烯橡膠(IR)之情況下，「低順式」二烯橡膠可具有約90%至約95%之順式含量，更通常具有約90%至約94%之順式含量，且又更通常具有約90%至約92%之順式含量；且「高順式」二烯聚合物可具有超過約

95%之順式含量，通常具有約95%至約99%之順式含量，且更通常具有約96%至約99%之順式含量。

在聚丁二烯橡膠(BR)之情況下，「低順式」橡膠可具有約20%至約40%之順式含量；「高順式」橡膠可具有約94%至約98%之順式含量；且「中等順式」橡膠可具有中間的順式含量。

高順式二烯橡膠聚合物可以包括(但不限於)LHIR-80(由Moaming Luhua製造的鈹催化之高順式聚異戊二烯橡膠；Mw：約1800至2100 kg/mol；順式含量：約96%至97%)、LHIR-90(由Moaming Luhua製造的鈹催化之高順式聚異戊二烯橡膠；在23℃下之折射率：1.519)、Nipol IR2200(由ZEON製造的非鈹催化且齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)催化之高順式聚異戊二烯橡膠；Mw：約1700 kg/mol；順式含量：約98.5%；孟納黏度：82；在23℃下之折射率：1.519)及Nipol IR2200L(由ZEON製造的非鈹催化且齊格勒-納塔催化之高順式聚異戊二烯橡膠；孟納黏度：72)。

低順式或中等順式二烯橡膠聚合物可以包括例如Cariflex IR0307及Cariflex IR0310(由Kraton Polymers製造的鋰催化之聚異戊二烯；順式含量：約87%至約91%；在23℃下之折射率：1.519)；Solprene 255及Asaprene 755A(由Asahi Kasei製造的苯乙烯類彈性體)；Diene 35NR、Diene 35RNF、Diene 55RNF、Diene 35NF、Diene 55NF及Diene 51(由Firestone Polymers製造的中等順式聚丁二烯；順式含量：約40%；孟納黏度：約35至約55)；以及Nipol BR1241S及Nipol BR1242S(由ZEON製造的低順式1,4-聚丁二烯；孟納黏度：約35至約55)。

1,2-聚丁二烯可以包括(但不限於)JSR RB805、JSR RB810、JSR RB820、JSR RB830及JSR RB840(由JSR製造的基於低結晶度間規1,2-聚丁二烯之熱塑性彈性體；1,2-鍵含量：約90%至約96%)。在23℃下

之折射率如下：JSR RB810：約1.513；JSR RB820：約1.515；JSR RB830：約1.517。

橡膠聚合物較佳可具有低可結晶性以獲得適當可撓性。在聚丁二烯嵌段共聚物之情況下，1,2-加成之比率較佳可為約30%或更高，以避免在氫化之後結晶，特別是避免在低溫下硬度過高。

以上橡膠物質可藉由使用已知可用於此項技術中之任何習知惰性烴溶劑製備。適當溶劑可以包括例如直鏈或分支鏈烴，諸如戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其烷基取代之衍生物；脂族環狀烴，諸如環戊烷、環己烯、環庚烷及其烷基取代之衍生物；芳族烴，諸如苯、萘、甲苯、二甲苯及其烷基取代之衍生物；及經氫化之芳族烴，諸如萘滿及十氫萘。

除非另外說明，否則術語「聚合物」亦可包括末端經改質劑改質的經改質聚合物。改質劑可以包括例如具有選自胺基、醯胺、烷氧基矽烷基、異氰酸酯、亞胺基、咪唑、脲、醚、羰基、羧基、羥基、腈及吡啶基之一或多個官能基的化合物。改質劑可以包括(但不限於)3-(N,N-二甲胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(N,N-二乙胺基)三甲氧基矽烷、3-(N,N-二甲胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(N,N-二乙胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(4-吡啶基乙基)三乙氧基矽烷、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑及四氯化矽。

在一個實施例中，二烯橡膠物質可以包括鋰催化之異戊二烯。鋰催化劑可為有機鋰催化劑。有機鋰催化劑可為經C₁至C₂₀烴基或較佳經C₂至C₈烴基單取代、雙取代、三取代或四取代之鋰化合物。

有機鋰催化劑可以包括(但不限於)烷基鋰，諸如甲基鋰、乙基鋰、丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰及第三丁基鋰；芳基鋰，諸如苯基鋰及甲苯基鋰；烯基鋰，諸如乙烯基鋰及丙烯基鋰；及伸烷基鋰，

諸如四亞甲基鋰及五亞甲基鋰。

在另一實施例中，二烯橡膠物質可以包括釹催化之異戊二烯橡膠組分，即藉由使用含釹催化劑製備之異戊二烯橡膠。含釹催化劑可以包括(但不限於)金屬釹，及釹之羧酸鹽、磷酸鹽、亞磷酸鹽、醇鹽及二酮錯合物。所用含釹催化劑可以例如呈烴溶劑之溶液形式。

釹之羧酸鹽可以包括(但不限於)含有羧酸根殘基結合至三價釹之結構的化合物。羧酸鹽較佳可為具有C₁至C₂₀直鏈或分支鏈烷基或烯基之飽和或不飽和羧酸鹽。羧酸鹽可以包括(但不限於)2-乙基己酸、新癸酸、環烷酸、油酸、硬脂酸及苯甲酸。

釹之磷酸鹽及亞磷酸鹽可以包括(但不限於)[磷酸雙(2-乙基己基)酯]釹、[磷酸雙(1-甲基庚基)酯]釹、[2-乙基己基膦酸單-2-乙基己基酯]釹、[亞膦酸雙(2-乙基己基)酯]釹、[亞膦酸雙(1-甲基-庚基)酯]釹及[亞膦酸(2-乙基己基)(對壬基苯基)酯]釹。

釹之醇鹽可具有烷氧基結合至三價釹之結構。烷氧基較佳可為C₁至C₂₀烷氧基，且可例如具有飽和或不飽和、直鏈、分支鏈或環狀骨架。烷氧基可以包括(但不限於)2-乙基-己基烷氧基、油烯基烷氧基、苯甲基烷氧基、硬脂基烷氧基及苯氧基。

釹之β-二酮錯合物當然含有β-二酮錯合物部分，諸如乙醯丙酮錯合物、乙基乙醯丙酮錯合物、苯甲醯基丙酮錯合物、丙腈丙酮錯合物及戊醯基丙酮錯合物。

在一個實施例中，二烯橡膠物質可以包括橡膠聚合物組分，諸如丁二烯橡膠(BR)、1,2-聚丁二烯橡膠及苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。該等橡膠具有類似特性，且在其與聚異戊二烯橡膠混合時可適當軟化以發揮適合特性。在一個實施例中，橡膠聚合物較佳可包括間規1,2-聚丁二烯或低順式BR。具體言之，具有間規結構之該等橡膠聚合物較佳，因為該結構可提供耐熱性。

在一個實施例中，本發明之生橡膠材料可以包括1,2-聚丁二烯橡膠組分及第二橡膠組分。該第二橡膠組分可為二烯橡膠、非二烯橡膠或兩者。在該實施例之一態樣中，該第二橡膠可以包括(但不限於)選自由以下組成之群的一或多者：丁二烯橡膠(BR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)、胺基甲酸酯橡膠(U)、乙烯丙烯橡膠(EPR)及天然橡膠(NR)。在該實施例之一態樣中，1,2-聚丁二烯橡膠組分之量不低於約5質量份，較佳為約5至95質量份，更佳為約10至95質量份，再更佳為約20至95質量份，其限制條件為橡膠組分之總量為100質量份。

其他組分

根據本發明實施例之材料可進一步包括其他組分或添加劑，只要能實現本發明之目標即可。該其他組分可以包括(但不限於)著色劑、改質劑、加工劑(例如，月桂酸)、抗氧化劑(例如，單酚、雙酚、多酚，基於硫、磷之化合物，諸如由BASF製造之Irganox 800、Irganox 1010、Irganox 1726、Irgafos 168及Irganox PS800)、還原劑、氧清除劑、光穩定劑、制酸劑、pH穩定劑、表面處理劑、熱穩定劑、著色劑、填充劑(例如，滑石、黏土、碳酸鈣、二氧化矽、煙霧狀二氧化矽及碳黑)、界面活性劑、膠凝劑、殺生物劑、UV吸收劑(例如，水楊酸、二苯甲酮、苯并三唑、氰基丙烯酸酯及位阻胺)、除塵劑(例如，聚烯烴諸如聚乙烯、二氧化矽、滑石、碳酸鈣粉末)、阻燃劑及聚磷酸。

可以使用著色劑使物件可具有一些顏色，諸如澄清藍色、澄清紅色及澄清綠色。著色劑可以包括此項技術中使用之任何習知著色劑，諸如彩色顏料、體質顏料、抗腐蝕顏料及功能性顏料(例如，酞菁綠、鈦、鐵藍、氧化鐵、次氧化鉛及硫化鋅)。

在一個實施例中，本發明之方法可以包括添加一或多種填充

劑，諸如二氧化矽、煙霧狀二氧化矽、黏土及碳黑，以改善所得物件之表面穩定性或表面光滑度。

以材料總量為100質量份計，本發明實施例之組合物可以包括例如約0.10至約10.0質量份之其他組分，較佳約0.20至約5.00質量份之其他組分，且更佳約0.25至約2.00質量份之其他組分。在又另一實施例中，該等其他組分可以另一種量添加。

在一個實施例中，本發明之材料可實質上不含油作為軟化劑以避免油滲出。在另一實施例中，本發明之方法實質上不使用任何加工油以減少污染並改善最終物件之品質。

軟化方法

以上顯示之原材料可同時地、順次地或連續地放入設備中以其軟化。該等材料亦可製備為母體混合物(MB)形式。在一個實施例中，欲傾倒之二烯橡膠物質可呈粉末、糰粒、複合物、團塊或半固體形式。

在一個實施例中，該二烯橡膠物質及其他材料可饋送至諸如擠出機、熱輥及圓筒之裝置中/上並進行軟化。

在一個實施例中，本發明之方法可使用擠出機，諸如單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機及多螺桿擠出機、行星齒輪式擠出機、柱塞式擠出機、共捏合機、圓盤組式擠出機及轉鼓式擠出機。在該實施例之一態樣中，擠出機具有料斗、一或多個饋料區及一個頭模。在一態樣中，生橡膠物質、過氧化物及其他添加劑可同時地、順次地或連續地經由料斗放入擠出機中。在另一態樣中，可由連接至擠出機每一饋料區之獨立入口分別傾倒該等原材料。在一個實施例中，擠出機可具有一或多個內部或外部加熱器，用以加熱目標材料。

在另一實施例中，該等原材料可經歷壓延設備處理。若目標物件呈薄膜或薄片形式，則壓延設備可為較佳的。

在又另一實施例中，該等原材料可經捏合且接著暴露於周圍氛圍及熱以進行老化。該方法之一可稱為露天汽蒸老化(日語中為「Maki-Mushi」)，其中將生橡膠材料捏合且黏接在芯棒周圍，且在該材料周圍放置潮濕的布，並對纏繞之材料進行汽蒸以使其硫化。

在一個實施例中，本發明之軟化方法可在不超過200℃之溫度下進行。在該實施例之一態樣中，軟化溫度可等於或低於約180℃，較佳在約20℃至約170℃範圍內，更佳在約20℃至約150℃範圍內。

硫化方法

本發明之方法可藉由各種方式進行硫化步驟。舉例而言，在擠出之情況下，擠出之橡膠可在擠出之後立即進行硫化，或放入烘箱、加熱室、熱空氣室或汽蒸室，或高壓釜中以藉由熱、熱空氣或蒸汽促進該硫化。在一個實施例中，硫化方法之時間窗可等於或低於約20分鐘，較佳等於或低於約1至20分鐘，更佳等於或低於約2至20分鐘。

在一個實施例中，根據本發明之硫化步驟係在不超過200℃之溫度下，在二烯橡膠與周圍氛圍接觸下進行。在該實施例之一態樣中，硫化溫度可等於或低於約180℃，較佳在約20℃至約170℃範圍內，更佳在約60℃至約160℃範圍內。舉例而言，硫化可藉由低溫烘箱或汽蒸高壓釜或腔室，在約110℃至160℃下，更佳在約120℃至140℃下進行。

形成之物件之交聯密度

在一個實施例中，藉由本發明方法製備之二烯橡膠物件較佳可具有良好的交聯密度。較佳密度值取決於橡膠之硬度，而且例如在約60之硬度下可為約 10^{-5} mol/cc；或在約20至30之硬度下可為約 10^{-6} mol/cc。

交聯密度可由在30℃下於正庚烷中之平衡體積膨脹資料及簡化之弗洛里-瑞納方程(Flory-Rehner equation)(克勞斯記法(notations of

Kraus))來計算。交聯密度 v_e 可藉由下式計算：

$$v_e = -(1/V_S) * \{(\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2) / \{V_r^{1/3} - (2V_r/f)\}\}$$

其中

$$\mu = \mu_0 + \beta V_r,$$

μ_0 及 βV_r 為所討論之聚合物之特徵常數；

V_r 為膨脹之硫化橡膠中聚合物之體積分數，

$V_r = (\text{聚合物之體積}) / \{(\text{聚合物之體積}) + (\text{溶劑之體積})\}$ ；

V_S 為正庚烷之莫耳體積=148.1；

V_0 為呈未膨脹狀態之聚合物之體積分數；及

$f=4$ (在四官能基網狀結構情況下)。

形成之物件之透明度

在一個實施例中，藉由本發明方法製備之二烯橡膠物件較佳可為透明的。若根據JIS K6252量測2毫米薄片，考慮到足夠透明度，該物件較佳可具有低於約20%之濁度，較佳具有約18%之濁度，更佳具有約15%或更低之濁度，再更佳具有約10%或更低之濁度。若濁度為約20%或更高，則該物件之透明度可能過低而無法滿足市場之實踐及美觀性需求。

在一個實施例中，考慮到足夠機械特性，本發明之二烯橡膠物件可具有約0.5 MPa或更高，更佳具有約1.0 MPa或更高，更佳具有約2.0 MPa或更高之模數。若該模數過低(例如，在M100低於約0.5 MPa之情況下)，則物件可能缺乏足夠機械特性。

在一個實施例中，本發明之二烯橡膠物件可具有約30或更高，較佳具有約30至70，更佳具有約40至70且再更佳具有50至70之A型硬度計硬度。在將本發明之物件併入擬在苛刻環境下使用之產品(諸如橡膠輪胎)中的情況下，A型硬度計硬度較佳可為約60至70。本發明之物件在30秒時量測之A型硬度計硬度較佳可為在0秒時量測之A型硬度

計硬度之約80%或更高，較佳為在0秒時量測之A型硬度計硬度之約90%或更高，更佳為在0秒時量測之A型硬度計硬度之約95%或更高。

在一個實施例中，本發明之二烯橡膠物件之斷裂拉伸力(T_b)可為約1.5 MPa或更高，較佳為約2.0 MPa至15 MPa，更佳為約3.0 MPa至15 MPa，再更佳為約5.0 MPa至15 MPa。若 T_b 過低(例如，低於約1.5 MPa)，則該物件可能過於脆弱而無法經受住外力。

在一個實施例中，本發明之二烯橡膠物件之斷裂伸長率(E_b)可為約150%或更高，較佳為約20%或更高，更佳為約250%或更高，再更佳為約300%或更高。若 E_b 過低(例如，低於約150%)，則該物件可能缺乏足夠彈性。

在一個實施例中，如根據JIS K6252，使用2 mm厚之樣品薄片所量測，本發明之二烯橡膠物件之撕裂強度可為約10 N/mm或更高，較佳為約10 N/mm至50 N/mm，更佳為約20 N/mm至50 N/mm。若撕裂強度過低(例如，低於約10 N/mm)，則物件可能缺乏足夠耐久性。

在一個實施例中，本發明之二烯橡膠物件較佳可具有較低金屬微量含量，諸如Fe、Li、Al、Nd及Ti，特別是在產品直接接觸身體情況下(例如，醫學級或食品級管道、導管或管)。

在一個實施例中，本發明之二烯橡膠物件較佳可由具有類似折射率從而具有良好透明度的兩種或兩種以上橡膠組分製成。舉例而言，兩種橡膠組分之折射率之間的差異(絕對值)可為約0.100或更低，較佳為約0.050或更低，更佳為約0.020或更低，再更佳為約0.010或更低、約0.005或更低、約0.002或更低，或約0.001或更低。

在一個實施例中，根據JIS K7361-1量測，本發明之物件可具有約88%或更高，較佳具有約89%或更高，更佳具有約90%或更高，再更佳具有約91%或更高之總光透射比。若總光透射比低於約88%，則物件可能缺乏足夠透明度。

本發明之物件可用於任何工業二烯橡膠領域中。舉例而言，該物件可以包括(但不限於)管道、管、軟管、輪胎、人造接管、薄膜、薄片、減振或建築材料、食品盤、電線、電纜，及型面擠出產品，諸如溝槽及框架。該物件可應用於醫學、生物或食品級應用。

實例

現將參照以下工作實例、比較實例及參考實例進一步說明本發明之實施例；不過不將其範圍限制於此等實施例。

方案

用於製備實例之材料示於下表中。在下文中，各組分之量係以 phr 為單位書寫。

表1											
組分	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
Cariflex IR307	50	50	50	50	70	70	70	70	70	70	70
Cariflex IR310											
RB-820	50	50	50	50	30	30	30	30	30	30	30
RB-810											
NR#1											
SBR1052											
EPT3091											
Kayalene 6-70	6				6			6	6	6	6
Kayacarbon BIC-75		6				6					
Trigonox 117			6				6				
Perhexa 25B											
Perbutyl H-69				6							
月桂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

Irganox 1010											
Irgqnox PS800											
EGDMA											
S								0.05	0.1	0.2	0.4
總計	106.25	106.25	106.25	106.25	106.25	106.25	106.25	106.30	106.35	106.45	106.65

表2										
組分	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21
Cariflex IR307	70	70	50	50	50	50	50	70	70	70
Cariflex IR310										
RB-820	30	30	50	50	50	50	50	30	30	30
RB-810										
NR#1										
SBR1052										
EPT3091										
Kayalene 6- 70			2	4	6	8	10	4	6	8
Kayacarbon BIC-75										
Trigonox 117										
Perhexa 25B	0.8	0.75								
Perbutyl H- 69										
月桂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgqnox PS800			1	1	1	1	1	1	1	1
EGDMA										
S	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
總計	101.05	101.05	103.85	105.85	107.85	109.85	111.85	105.85	107.85	109.85

表3

組分	#22	#23	#24	#25	#26	#27	#28	#29	#30	#31
Cariflex IR307	50	70	70	70	70		50	50	95	50
Cariflex IR310										
RB-820	50	30	30	30	30		50	50	5	50
RB-810						30				
NR#1										
SBR1052										
EPT3091										
Kayalene 6-70	6	6	3				6		6	6
Kayacarbon BIC-75				3	6	6				
Trigonox 117										
Perhexa 25B								1		
Perbutyl H-69										
月桂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgqnox PS800	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
EGDMA										
S					0.1	0.1				
總計	107.75	107.75	104.75	104.75	107.85	107.85	107.75	106.75	108.75	111.75

表4

組分	#c1	#c2	#c3	#c4	#c5
Cariflex IR307	70	70			
Cariflex IR310					
RB-820					
RB-810					
NR#1			70		
SBR1052	30		30		
EPT3091		30		100	100
Kayalene 6-70	6	6	6	6	
Kayacarbon BIC-75					
Trigonox 117					
Perhexa 25B					0.8

Perbutyl H-69					
月桂酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010					
Irganox PS800					
EGDMA					
S					
總計	106.25	106.25	106.25	106.25	101.05

橡膠物質

Cariflex IR307：由Kraton Polymers製造的鋰催化之聚異戊二烯；順式含量：約87%至約91%；在23℃下之折射率：1.519；密度：0.91 g/cm³。

Cariflex IR310：由Kraton Polymers製造的鋰催化之聚異戊二烯；順式含量：約87%至約91%；在23℃下之折射率：1.519；密度：0.91 g/cm³。

RB-820：由JSR製造的間規1,2-聚丁二烯；結晶度：25%；熔點：約95℃；密度：0.906 g/cm³。

RB-810：由JSR製造的間規1,2-聚丁二烯；結晶度：18%；密度：0.901 g/cm³。

NR#1：天然橡膠，在泰國製造的皺紋菸膠片#1；密度：約0.91 g/cm³。

SBR1502：由Astlett Rubber Inc.製造的苯乙烯丁二烯橡膠；密度：0.94 g/cm³；孟納黏度：52。

EPT3091：由Mitsui Chemicals Inc.製造的EPDM橡膠；密度：0.87 g/cm³；孟納黏度：57。

過氧化物

Kayalene 6-70：由Kayaku Akzo Corporation製造的1,6-雙(第三丁基-過氧羰氧基)己烷。

Kayacarbon BIC-75：由Kayaku Akzo Corporation製造的過氧異丙

基碳酸第三丁基酯。

Trigonox 117：由AkzoNobel製造的過氧2-乙基己基碳酸第三丁基酯。

Perhexa 25B：由NOF Corporation製造的2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷。

Perbutyl H-69：由NOF Corporation製造的第三丁基過氧化氫。

其他添加劑

月桂酸

Irganox 1010(由BASF製造)

Irganox PS800(由BASF製造)

EGDMA(乙二醇二甲基丙烯酸酯)

S(硫)

除非另外說明，否則材料量係以phr為單位書寫。

以上顯示之材料藉由以下方法，使用5吋混合輥(由Yasuda Seiki製造的191-TM測試輥)形成為生橡膠化合物。

(a.) 將該輥加熱至接近測試橡膠物質之熔點的溫度。將測試橡膠物質懸掛在輥上且接著對其進行按壓並將其纏繞在該輥上。

(b.) 在該輥上均一地捏合經過按壓之橡膠物質。

(c.) 向在該輥上得到之均一橡膠帶添加除硫化劑外之添加劑且再進行捏合。若一些添加劑具有較高熔點，則將該輥加熱至較高溫度。(舉例而言，Irganox 1010之溶點為110°C至120°C)

(d.) 將硫化劑添加至橡膠物質中，使其均一地分散於橡膠物質中。

(e.) 將所得橡膠物質切割成厚度為約5 mm且寬度為約3 cm至5 cm之帶狀條帶(複合物)或厚度為約2 mm之薄片。

(f.)使所得條帶或薄片經歷MDR(RLR-4，一種由Toyo Seiki製造

的流變儀)處理以獲得流變儀曲線，用於估計適當硫化溫度及時間範圍。該等條帶或薄片接著用於以下測試中。

測試1：在Gear烘箱或汽蒸高壓釜中製備輥薄片並使其硫化，且量測機械特性

將上表中所列樣品(#1，...)及樣品(#c1,...)之一部分製備為生化化合物薄片。將該等生薄片放入Gear老化烘箱(由Ueshima Seisakusho製造)或汽蒸高壓釜中，在給定溫度下保持給定時間段以進行硫化。

自該烘箱中取出硫化樣品且在周圍環境中放置一天。接著使該等樣品經歷Tb、M100、M300、M500及Eb之量測。結果顯示於下表中。

表5													
樣品編號	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#5	#6	#7
加熱方式	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱
固化溫度(°C)	120	120	120	130	130	130	180	120	120	120	130	130	130
固化時間(min)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Tb (MPa)	1.2	1.3	2.4	6.4	3.1	8.1	3.8	0.5	0.7	0.7	4.5	2.4	6.3
M100 (MPa)	1.2	1.1	1.3	1.9	1.7	1.9	1.8	0.5	0.7	0.7	0.9	1	1
M300 (MPa)	-	-	-	2.8	2.5	3	2.6	-	-	-	1.4	1.3	1.6
M500 (MPa)	-	-	-	3.7	-	4.3	3.6	-	-	-	1.8	1.6	2.2
Eb (%)	125	86	124	768	455	884	539	84	126	189	1000<	908	1000<

表6												
樣品編號	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21	#5	#6	#7	
加熱方式：	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱
固化溫度(°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	120	120	120	
固化時間(min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

Tb (MPa)	3.5	7	7.1	8	6.1	4.4	4.1	3.5	3.1	3.9	5.4
M100 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1.1	1.2
M300 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	2.2	2.6
M500 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	-
Eb (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	343	509	495

表7

樣品編號	#c1	#c2	#c3	#c4	#c5
加熱方式	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱
固化溫度(°C)	130	130	130	130	180
固化時間(min)	6	6	6	10	10
Tb (MPa)	0.16	0.3	0.26	1	1.1
M100 (MPa)	-	0.27	0.16	-	-
M300 (MPa)	-	-	0.16	-	-
M500 (MPa)	-	-	0.16	-	-
Eb (%)	87	137	1000<	-	-

樣品#1-#21發揮良好機械特性，而樣品#c1、#c2、#c3、#c4及#c5具有較差Tb。

測試2：管擠出測試

使由以上調配物製成之測試用帶狀條帶經歷單螺桿擠出機(由Toyo Seiki製造的Laboplastomill 10C100；螺桿大小： ϕ 15 mm；螺桿類型：全螺紋型；壓縮比=2.5；L/D=20；擠出速度：90至100 rpm)。溫度設定為：1區：95°C至100°C；2區及3區：100°C；4區(頭模)：110°C至120°C。

將該等條帶放入擠出機之料斗中。將擠出管切斷並冷卻較短時間。接著將該等管放入Gear老化烘箱(由Ueshima Seisakusho製造)中，在給定溫度下保持給定時間段以進行硫化。

自該烘箱中取出硫化管樣品且在周圍環境中放置一天。接著使樣品經歷Tb之量測。結果顯示於下表中。

表8

樣品編號	#24	#25	#20	#26	#27
加熱方式	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱	Gear烘箱
固化溫度(°C)	130	130	130	130	130

固化時間(min)	10	10	10	10	10
Tb (MPa)	7.6<	10.8	8.7	7	7.6

該等樣品具有良好 Tb，且擠出管將符合此項技術中之工業要求。

測試3：交聯密度之量測

在小瓶中，將以上樣品浸入正庚烷中並使其膨脹。接著移除溶劑且量測由此得到之重量。每一樣品一般重複測試兩次。交聯密度係由以上解釋之弗洛里-瑞納方程計算。結果顯示於下表中。

表9

樣品編號	產品類型	加熱方式	硫化溫度(°C)	硫化時間(min.)	相對膨脹體積 Vr	交聯密度Ve (10 ⁴ (-6) mol/cc)
#1	薄片	Gear烘箱	120	6	0.190	10.377
#1	薄片	Gear烘箱	130	6	0.173	8.038
#1	薄片	Gear烘箱	130	6	0.172	8.001
#2	薄片	Gear烘箱	120	6	0.164	7.058
#2	薄片	Gear烘箱	120	6	0.174	8.225
#2	薄片	Gear烘箱	130	6	0.162	6.850
#2	薄片	Gear烘箱	130	6	0.161	6.705
#3	薄片	Gear烘箱	120	6	0.172	7.910
#3	薄片	Gear烘箱	120	6	0.165	7.154
#3	薄片	Gear烘箱	130	6	0.178	8.659
#3	薄片	Gear烘箱	130	6	0.179	8.879
#5	薄片	Gear烘箱	120	6	0.188	10.001
#5	薄片	Gear烘箱	120	6	0.139	4.548
#5	薄片	Gear烘箱	130	6	0.127	3.678
#5	薄片	Gear烘箱	130	6	0.125	3.485
#6	薄片	Gear烘箱	120	6	0.131	3.939
#6	薄片	Gear烘箱	120	6	0.143	4.928
#6	薄片	Gear烘箱	130	6	0.116	2.888
#6	薄片	Gear烘箱	130	6	0.116	2.930
#7	薄片	Gear烘箱	120	6	0.121	3.203
#7	薄片	Gear烘箱	120	6	0.123	3.349
#7	薄片	Gear烘箱	130	6	0.139	4.555
#7	薄片	Gear烘箱	130	6	0.134	4.173
#1	薄片	蒸汽	120	10	0.248	21.543
#1	薄片	蒸汽	120	10	0.244	20.381
#2	薄片	蒸汽	120	10	0.211	13.758
#2	薄片	蒸汽	120	10	0.219	15.121

樣品 編號	產品 類型	加熱方式	硫化溫度(°C)	硫化時間 (min.)	相對膨 脹體積 Vr	交聯密度Ve (10 ⁴ (-6) mol/cc)
#3	薄片	蒸汽	120	10	0.243	20.180
#3	薄片	蒸汽	120	10	0.243	20.247
#5	薄片	蒸汽	120	10	0.228	16.883
#5	薄片	蒸汽	120	10	0.228	17.012
#6	薄片	蒸汽	120	10	0.193	10.852
#6	薄片	蒸汽	120	10	0.195	11.069
#7	薄片	蒸汽	120	10	0.217	14.752
#7	薄片	蒸汽	120	10	0.217	14.819
#c1	薄片	Gear烘箱	130	6	N/A	N/A
#c1	薄片	Gear烘箱	130	6	N/A	N/A
#c2	薄片	Gear烘箱	130	6	0.234	18.251
#c2	薄片	Gear烘箱	130	6	0.237	18.922
#c3	薄片	Gear烘箱	130	6	0.106	2.342
#c3	薄片	Gear烘箱	130	6	0.121	3.266
#8	薄片	Gear烘箱	130	6	0.124	3.452
#8	薄片	Gear烘箱	130	6	0.128	3.693#9
#9	薄片	Gear烘箱	130	6	0.126	3.572
#9	薄片	Gear烘箱	130	6	0.126	3.549
#10	薄片	Gear烘箱	130	6	0.125	3.507
#10	薄片	Gear烘箱	130	6	0.126	3.544
#11	薄片	Gear烘箱	130	6	0.125	3.491
#11	薄片	Gear烘箱	130	6	0.130	3.901
#8	薄片	Gear烘箱	130	10	0.192	10.673
#8	薄片	Gear烘箱	130	10	0.190	10.337
#9	薄片	Gear烘箱	130	10	0.181	9.034
#9	薄片	Gear烘箱	130	10	0.181	9.101
#10	薄片	Gear烘箱	130	10	0.192	10.606
#10	薄片	Gear烘箱	130	10	0.189	10.174
#11	薄片	Gear烘箱	130	10	0.176	8.383
#11	薄片	Gear烘箱	130	10	0.176	8.381
#12	薄片	Gear烘箱	160	6	0.151	5.667
#12	薄片	Gear烘箱	160	6	0.143	4.940
#13	薄片	Gear烘箱	160	6	0.145	5.112
#13	薄片	Gear烘箱	160	6	0.138	4.512
#14	薄片	Gear烘箱	120	10	0.188	10.044
#14	薄片	Gear烘箱	120	10	0.207	13.065
#15	薄片	Gear烘箱	120	10	0.174	8.212
#15	薄片	Gear烘箱	120	10	0.174	8.203
#16	薄片	Gear烘箱	120	10	0.184	9.451
#16	薄片	Gear烘箱	120	10	0.180	8.961
#17	薄片	Gear烘箱	120	10	0.186	9.737
#17	薄片	Gear烘箱	120	10	0.184	9.512

樣品 編號	產品 類型	加熱方式	硫化溫度(°C)	硫化時間 (min.)	相對膨 脹體積 Vr	交聯密度Ve (10 ⁴ (-6) mol/cc)
#18	薄片	Gear烘箱	120	10	0.178	8.752
#18	薄片	Gear烘箱	120	10	0.175	8.289
#14	薄片	Gear烘箱	120	20	0.181	9.068
#14	薄片	Gear烘箱	120	20	0.179	8.865
#15	薄片	Gear烘箱	120	20	0.197	11.430
#15	薄片	Gear烘箱	120	20	0.196	11.291
#16	薄片	Gear烘箱	120	20	0.211	13.765
#16	薄片	Gear烘箱	120	20	0.212	13.864
#17	薄片	Gear烘箱	120	20	0.217	14.758
#17	薄片	Gear烘箱	120	20	0.216	14.653
#18	薄片	Gear烘箱	120	20	0.226	16.450
#18	薄片	Gear烘箱	120	20	0.225	16.335
#14	薄片	Gear烘箱	130	10	0.185	9.584
#14	薄片	Gear烘箱	130	10	0.126	3.609
#15	薄片	Gear烘箱	130	10	0.196	11.306
#15	薄片	Gear烘箱	130	10	0.195	11.083
#16	薄片	Gear烘箱	130	10	0.211	13.684
#16	薄片	Gear烘箱	130	10	0.214	14.212
#17	薄片	Gear烘箱	130	10	0.216	14.655
#17	薄片	Gear烘箱	130	10	0.215	14.481
#18	薄片	Gear烘箱	130	10	0.222	15.745
#18	薄片	Gear烘箱	130	10	0.224	16.080
#14	薄片	Gear烘箱	130	20	0.213	14.081
#14	薄片	Gear烘箱	130	20	0.215	14.409
#15	薄片	Gear烘箱	130	20	0.237	18.869
#15	薄片	Gear烘箱	130	20	0.234	18.208
#16	薄片	Gear烘箱	130	20	0.250	21.883
#16	薄片	Gear烘箱	130	20	0.251	22.240
#17	薄片	Gear烘箱	130	20	0.275	28.893
#17	薄片	Gear烘箱	130	20	0.274	28.632
#18	薄片	Gear烘箱	130	20	0.310	40.984
#18	薄片	Gear烘箱	130	20	0.311	41.365
#19	薄片	Gear烘箱	130	10	0.161	6.664
#19	薄片	Gear烘箱	130	10	0.162	6.814
#20	薄片	Gear烘箱	130	10	0.186	9.701
#20	薄片	Gear烘箱	130	10	0.187	9.980
#21	薄片	Gear烘箱	130	10	0.209	13.318
#21	薄片	Gear烘箱	130	10	0.209	13.300
#19	薄片	Gear烘箱	130	20	0.211	13.659
#19	薄片	Gear烘箱	130	20	0.210	13.602
#20	薄片	Gear烘箱	130	20	0.231	17.590
#20	薄片	Gear烘箱	130	20	0.233	18.026

樣品 編號	產品 類型	加熱方式	硫化溫度(°C)	硫化時間 (min.)	相對膨 脹體積 Vr	交聯密度Ve (10 ^{^(-6)} mol/cc)
#21	薄片	Gear烘箱	130	20	0.287	32.559
#21	薄片	Gear烘箱	130	20	0.288	32.856
#22	管	Gear烘箱	130	10	0.224	16.237
#22	管	Gear烘箱	130	10	0.217	14.892
#16	管	Gear烘箱	130	10	0.202	12.223
#16	管	Gear烘箱	130	10	0.201	12.067
#23	管	Gear烘箱	130	10	0.185	9.650
#23	管	Gear烘箱	130	10	0.193	10.708
#20	管	Gear烘箱	130	10	0.185	9.700
#20	管	Gear烘箱	130	10	0.193	10.736
#22	管	蒸汽	120	10	0.240	19.464
#22	管	蒸汽	121	10	0.245	20.602
#16	管	蒸汽	122	10	0.222	15.827
#16	管	蒸汽	123	10	0.226	16.594
#23	管	蒸汽	124	10	0.221	15.568
#23	管	蒸汽	125	10	0.219	15.254
#20	管	蒸汽	126	10	0.204	12.437
#20	管	蒸汽	127	10	0.230	12.417
#24	管	Gear烘箱	130	10	0.177	8.517
#24	管	Gear烘箱	130	10	0.161	6.665
#25	管	Gear烘箱	130	10	0.166	7.276
#25	管	Gear烘箱	130	10	0.166	7.288
#20	管	Gear烘箱	130	10	0.200	11.932
#20	管	Gear烘箱	130	10	0.205	12.641
#26	管	Gear烘箱	130	10	0.203	12.357
#26	管	Gear烘箱	130	10	0.207	13.096
#27	薄片	Gear烘箱	130	10	0.099	1.948
#27	薄片	Gear烘箱	130	10	0.141	4.800
#28	薄片	Gear烘箱	120	4	0.158	6.330
#28	薄片	Gear烘箱	120	6	0.395	87.550
#28	薄片	Gear烘箱	120	10	0.452	136.397
#29	薄片	Gear烘箱	160	4	0.251	22.073
#29	薄片	Gear烘箱	160	10	0.287	32.707
#30	薄片	Gear烘箱	120	6	0.269	26.917
#30	薄片	Gear烘箱	120	10	0.306	39.254

該等樣品一般具有良好的交聯密度。樣品#c1完全未硫化且溶解於溶劑中。樣品#c2及#c3未完全溶解於溶劑中，但其缺乏足夠Tb。此外，含有樣品#c2之溶劑變混濁。

測試4：表面觀察

與以上測試2相同，製備樣品#31且擠出為管形式，不過擠出機溫度設定為：1區、2區及3區：120℃；4區(頭模)：120℃。Gear烘箱中之固化溫度為120℃且固化時間為2分鐘、4分鐘、6分鐘或10分鐘。固化樣品具有光滑表面，且其上無黏性。其圖像示於圖1中。

測試5：濁度之量測

為了估計本發明物件之濁度，將Cariflex IR307、RB-820、月桂酸、Perhexa 25B及EGDMA混合並進行捏合以獲得2 mm厚之薄片。對所獲得的薄片進行濁度及TT量測。結果顯示於下。

樣品#a1

Cariflex IR307：95 phr

RB-820：5 phr

月桂酸：0.25 phr

Perhexa 25B：2 phr

EGDMA：4phr

固化溫度：150℃

固化時間：13 min.

濁度：5%

TT：91%

樣品#a2

Cariflex IR307：80 phr

RB-820：20 phr

月桂酸：0.25 phr

Perhexa 25B：2 phr

EGDMA：4phr

固化溫度：150℃

固化時間：7 min.

濁度：5%

TT：91%

樣品#**a3**

Cariflex IR307：90 phr

RB-820：10 phr

月桂酸：0.25 phr

Perhexa 25B：2 phr

EGDMA：4phr

固化溫度：160℃

固化時間：10 min.

濁度：16%

TT：92%

【符號說明】

無

公告本

發明摘要

※ 申請案號：105109898

※ 申請日：105.3.29

※IPC 分類：C08J3/24(2006.01)
C08L9/00(2006.01)
C08K5/14(2006.01)

【發明名稱】

經組態成將於低溫下硫化之二烯橡膠組合物及製自其之橡膠物件之製作方法

DIENE RUBBER COMPOSITION CONFIGURED TO BE
VULCANIZED AT LOWER TEMPERATURE; AND
MANUFACTURING PROCESS OF RUBBER ARTICLE FROM
THE SAME

【中文】

本發明提供一種用於自二烯橡膠形成物件之方法，其包含：提供包含1,2-聚丁二烯橡膠組分之生二烯橡膠物質；向該生二烯橡膠物質中添加作為硫化劑之過氧化物；使該生二烯橡膠在不超過200°C之第一溫度下軟化；在使該二烯橡膠與周圍氛圍接觸下，使該二烯橡膠在不超過200°C之第二溫度下硫化；及由該經硫化之二烯橡膠形成物件。

【英文】

The present disclosure provides a process for forming an article from a diene rubber, comprising: providing a raw diene rubber substance comprising 1,2-polybutadiene rubber component; adding to the raw diene rubber substance a peroxide as a vulcanizing agent; softening the raw diene rubber at a first temperature of not more than 200°C; vulcanizing the diene rubber at a second temperature of not more than 200°C, with contacting the diene rubber to an ambient atmosphere; and forming from the vulcanized diene rubber an article.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於自二烯橡膠形成物件之方法，該方法包含以下步驟：
提供包含1,2-聚丁二烯橡膠組分之生二烯橡膠物質；
向該生二烯橡膠物質中添加作為硫化劑之過氧碳酸酯；
使該生二烯橡膠在不超過200℃之第一溫度下軟化；
在使該二烯橡膠與周圍氛圍接觸下，使該二烯橡膠在不超過200℃之第二溫度下硫化；及
由該經硫化之二烯橡膠形成物件。
2. 如請求項1之方法，其中該過氧碳酸酯係自1,6-雙(第三丁基-過氧羰氧基)己烷、過氧異丙基碳酸第三丁基酯或過氧2-乙基己基碳酸第三丁基酯。
3. 如請求項2之方法，其中該過氧化物之10小時半衰期溫度係在約20℃至約190℃範圍內。
4. 如請求項3之方法，其中該過氧化物之1分鐘半衰期溫度係等於或超過約100℃。
5. 如請求項4之方法，其中該第一溫度係等於或低於約180℃。
6. 如請求項5之方法，其中該第二溫度係等於或低於約180℃。
7. 如請求項1之方法，其中該提供步驟進一步包含：
將1,2-聚丁二烯橡膠組分與第二橡膠組分混合，其中該第二橡膠組分包括選自由以下組成之群的一或多者：異戊二烯橡膠(IR)、丁二烯橡膠(BR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)、胺基甲酸酯橡膠(U)、乙烯丙烯橡膠(EPR)及天然橡膠(NR)；及
提供該混合物作為該生二烯橡膠物質。
8. 如請求項7之方法，其中該異戊二烯橡膠(IR)組分包括選自由以

下組成之群之一或多者：低順式異戊二烯、高順式異戊二烯、
鉍催化之異戊二烯、鋰催化之異戊二烯及齊格勒-納塔(Ziegler-
Natta)催化之異戊二烯。

9. 如請求項8之方法，其中該1,2-聚丁二烯橡膠組分之量為約5至95
質量份，其限制條件為該等橡膠組分之總量為100質量份。
10. 如請求項9之方法，其中該周圍氛圍為含有氧氣之空氣。
11. 如請求項10之方法，其中該軟化步驟係在擠出機中進行。
12. 如請求項11之方法，其中該硫化步驟係在自該擠出機擠出該橡膠
之後進行。
13. 如請求項12之方法，其中該方法不包含添加填充劑及加工油。
14. 如請求項12之方法，其進一步包含添加填充劑之步驟。
15. 一種二烯橡膠物件，其係利用如請求項1至14中任一項之方法製
造。
16. 如請求項15之物件，其中如根據JIS K7136以2 mm厚薄片形式量
測，該物件之濁度低於約20%。
17. 如請求項15或16之物件，其中該物件不含二氧化矽或加工油。
18. 一種經組態以經歷擠出之二烯橡膠組合物，該組合物包含：
包含1,2-聚丁二烯橡膠組分之生二烯橡膠物質；及
作為硫化劑之過氧碳酸酯。