



(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 I680142 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：103140953

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 26 日

(51) Int. Cl. : C08F14/14 (2006.01)

C08F8/34 (2006.01)

C08K5/372 (2006.01)

C08K5/3432 (2006.01)

(30) 優先權：2013/11/26 日本

2013-244416

(71) 申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本(72) 發明人：能田直彌 NODA, NAOYA (JP) ; 鈴木茂 SUZUKI, SHIGERU (JP) ; 鈴木良知
SUZUKI, RYOCHI (JP)

(74) 代理人：張耀暉；李元戎

(56) 參考文獻：

CN 1128540A

JP 9-3120A

審查人員：湯有春

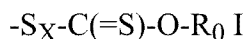
申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

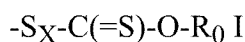
硫改質聚氯丁烯

(57) 摘要

本發明提供一種於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝胺化合物之硫改質聚氯丁烯。該硫改質聚氯丁烯中含有 0.05 質量%~0.5 質量%的化學式 I(化學式 I 中，R₀ 表示碳數 1~4 的烷基，x 表示 2~8 的整數)所表示之結構的官能基。



The object of the present invention is to provide a sulfur modified polychloroprene, which is hard to occur nitrosamine compound during the mixing process or vulcanizing process. The sulfur-modified polychloroprene comprises 0.05~0.5 mass% of a functional group represented by chemical formula I, wherein R₀ represents a alkyl group having 1~4 carbon atoms; x represents an integer of 2 to 8.



公告本**發明專利說明書****【發明名稱】** (中文/英文)

硫改質聚氯丁烯

SULFUR MODIFIED POLYCHLOROPRENE

【技術領域】**【0001】**

本發明係關於一種於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸胺化合物之硫改質聚氯丁烯。

【先前技術】**【0002】**

硫改質聚氯丁烯於實際使用中進行塑化而調節分子量。於對硫改質聚氯丁烯進行塑化時，作為塑化劑，可使用二硫化四乙基秋蘭姆等秋蘭姆化合物。

就已使用秋蘭姆化合物而塑化之硫改質聚氯丁烯而言，會有於混練作業時或硫化作業時會產生亞硝酸胺化合物之情形。

近年來，考慮到環境，已經開始需要不易產生亞硝酸胺化合物的硫改質聚氯丁烯。

【0003】

作為於硫改質聚氯丁烯之混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸胺化合物之技術，已知有於存在二硫代胺基甲酸鹽或黃原酸鹽之條件下使氯丁烯聚合的方法（參照專利文獻 1）。而且，已知有使用非揮發性之二硫化四烷基秋蘭

姆化合物來使硫改質聚氯丁烯塑化的方法（參照專利文獻 2）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本特公平 6-76461 號公報

專利文獻 2：日本特開平 7-62155 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

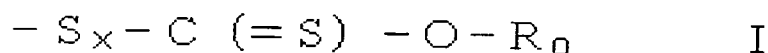
【0005】

本發明之至少一個實施形態之目的在於提供一種於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸胺化合物之硫改質聚氯丁烯。

[用以解決課題之手段]

【0006】

本發明之至少一個實施形態之硫改質聚氯丁烯係於 100 質量%的硫改質聚氯丁烯中，含有 0.05 質量%~0.5 質量%的化學式 I（化學式 I 中， R_0 表示碳數 1~4 的烷基， x 表示 2~8 的整數）所表示之結構的官能基。

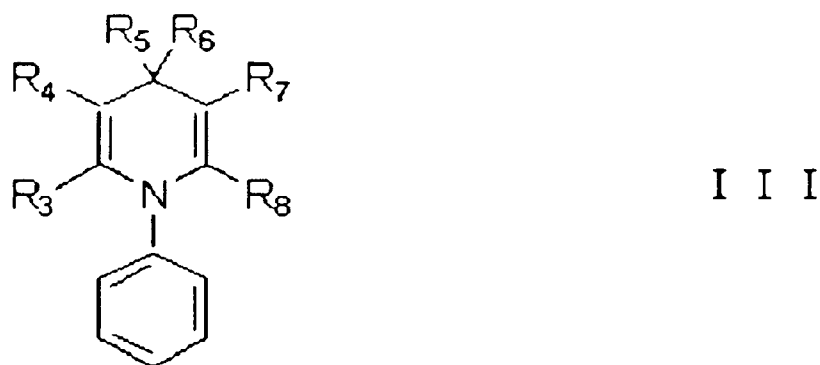
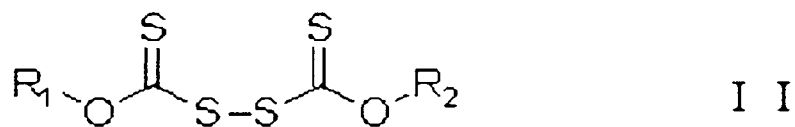


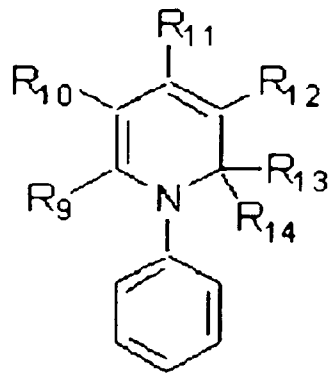
【0007】

本發明之至少一個實施形態之硫改質聚氯丁烯可藉由如下方式獲得：於硫改質聚氯丁烯乳膠固體成分 100 質量



份中，添加 0.5 質量份～5.0 質量份的化學式 II（化學式 II 中， R_1 與 R_2 分別獨立地表示碳數 1～4 的烷基， R_1 與 R_2 彼此可相同亦可不同）所表示之化合物、及合計為 0.001 質量份～0.05 質量份的化學式 III（化學式 III 中， R_3 ～ R_8 分別獨立地表示氫或碳數 1～4 的烷基， R_3 ～ R_8 彼此可相同亦可不同）所表示之化合物與化學式 IV（化學式 IV 中， R_9 ～ R_{14} 分別獨立地表示氫或碳數 1～4 的烷基， R_9 ～ R_{14} 彼此可相同亦可不同）所表示之化合物中之至少一種，使硫改質聚氯丁烯乳膠塑化，而於硫改質聚氯丁烯中生成前述化學式 I 所表示之結構的官能基。





I V

【0008】

前述化學式 II 所表示之化合物可為選自二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二乙基黃原酸酯、二硫化二異丙基黃原酸酯及二硫化二丁基黃原酸酯中之至少一種。

【0009】

前述化學式 III 所表示之化合物可為選自 5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶、3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶及 2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶中之至少一種。

【0010】

前述化學式 IV 所表示之化合物可為選自 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶及 4,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶中之至少一種。

【0011】

再者，本發明中之「於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸化合物之硫改質聚氯丁烯」係指：於混練作業時或硫化作業時，亞硝酸化合物之產生量未達作為檢測臨限值之 0.004 ppm、或未產生亞硝酸化合物的硫改質聚氯

丁烯。

[發明功效]

【0012】

根據本發明之至少一個實施形態，可獲得於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸化合物之硫改質聚氯丁烯。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0013】

就本發明之至少一個實施形態之硫改質聚氯丁烯而言，於 100 質量%的硫改質聚氯丁烯中，含有 0.05 質量% ~ 0.5 質量%的前述化學式 I 所表示之結構的官能基。

【0014】

< 硫改質聚氯丁烯 >

硫改質聚氯丁烯可藉由如下方式獲得：於存在硫之條件下，對氯丁烯單獨地進行乳化聚合或對氯丁烯與其他單體進行乳化聚合，從而獲得主鏈上導入有硫的硫改質聚氯丁烯乳膠，利用後述之指定的化合物使所得之硫改質聚氯丁烯乳膠塑化，且使用普通方法進行乾燥洗淨。

【0015】

硫改質聚氯丁烯中所含之硫於硫改質聚氯丁烯中形成多硫化物鍵 (S₂ ~ S₈)。於後述之塑化步驟中，多硫化物鍵與前述化學式 II 所表示之化合物反應而使硫改質聚氯丁

烯中形成前述化學式 I 所表示之結構的官能基。

關於使氯丁烯聚合時添加之硫的量，相對於 100 質量份氯丁烯而言，較佳為處於 0.2 質量份～0.8 質量份之範圍，更佳為處於 0.3 質量份～0.6 質量份之範圍。若添加之硫的量為 0.2 質量份以上，則機械特性或動態特性變得更加良好，而且，塑化步驟中之塑化速度更快，從而能進一步提升生產性。而且，若添加之硫的量為 0.8 質量份以下，則加工時之作業性變得更加良好。

【0016】

硫改質聚氯丁烯之較佳的慕尼黏度(Mooney viscosity)係調整為 20 ML(1+4)100°C～110 ML(1+4)100°C，更佳為 30 ML(1+4)100°C～100 ML(1+4)100°C，進而更佳為 30 ML(1+4)100°C～60 ML(1+4)100°C 的範圍。藉由將硫改質聚氯丁烯之慕尼黏度調整為該範圍內，從而，於硫改質聚氯丁烯之混練作業時，不易產生因黏度降低而附著於混練輥、因黏度上升而使混練不良等狀況。

【0017】

作為可與氯丁烯共聚之其他單體，例如有 2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、異戊二烯、丁二烯、甲基丙烯酸及其等之酯類。該等單體可單獨使用，亦可將複數個組合使用。

【0018】

<化學式 I 所表示之結構的官能基>

100 質量%的硫改質聚氯丁烯中所含之前述化學式 I



所表示之結構的官能基之量係 0.05 質量%~0.5 質量%，較佳為 0.1 質量%~0.3 質量%。若前述化學式 I 所表示之結構的官能基之量未達 0.05 質量%，則所得之硫改質聚氯丁烯之焦化時間（scorch time）會變得極其短而於加工途中硬化。而且，若前述化學式 I 所表示之結構的官能基之量超過 0.5 質量%，則慕尼黏度會過度降低，從而，混練作業之作業效率極度降低。

【0019】

爲了向硫改質聚氯丁烯中導入前述化學式 I 所表示之結構的官能基，只要於聚合結束後之硫改質聚氯丁烯乳膠中添加前述化學式 II 所表示之化合物、與前述化學式 III 及前述化學式 IV 所表示之化合物中之至少一種且進行塑化即可。

【0020】

而且，爲了調整硫改質聚氯丁烯中之前述化學式 I 所表示之結構的官能基之含量，只要調整前述化學式 II 所表示之化合物之添加量或硫改質聚氯丁烯之塑化時間即可。

【0021】

此處，所謂塑化係指如下步驟：化學性切斷硫改質聚氯丁烯之分子鏈，且使其解聚，從而縮短分子鏈長度，使所得之硫改質聚氯丁烯之慕尼黏度下降至適於成形加工之程度即 20 ML~110 ML 的範圍爲止。具體而言，只要於聚合結束後之硫改質聚氯丁烯乳膠中，添加前述化學式 II 所表示之化合物、及前述化學式 III 所表示之化合物與前述

化學式 IV 所表示之化合物中之至少一種，且以 40°C ~ 70°C 之溫度進行攪拌，直至達到規定的慕尼黏度為止即可。塑化已結束之硫改質聚氯丁烯乳膠經過通常的凍結乾燥步驟或洗淨步驟，可成為固態之硫改質聚氯丁烯。

【0022】

就硫改質聚氯丁烯之塑化而言，自生產性與品質管理之觀點出發，塑化時間較佳為 30 分鐘 ~ 100 分鐘，更佳為 30 分鐘 ~ 60 分鐘。而且，自生產性之觀點出發，塑化溫度較佳為 20°C ~ 70°C，更佳為 35°C ~ 60°C。

【0023】

硫改質聚氯丁烯中所含之前述化學式 I 所表示之結構的官能基之含量可按如下順序進行定量。

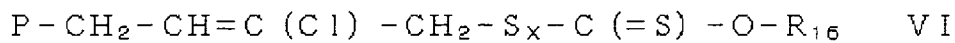
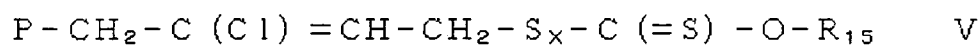
首先，對於所得之硫改質聚氯丁烯，利用苯與甲醇進行精製，再次進行凍結乾燥後獲得測定用試樣。依據 JIS K-6239，使所得之測定用試樣溶解於氘化氯仿而進行 ¹H-NMR 測定。對於藉由測定而得之測定資料，以作為溶劑之氘化氯仿中之氯仿之峰值（7.24 ppm）為基準進行修正。

基於經修正之測定資料，算出於 3.44 ppm ~ 3.52 ppm、3.58 ppm ~ 3.64 ppm 及 3.70 ppm ~ 3.74 ppm 具有峰頂之峰值的面積。

【0024】

此處，3.44 ppm ~ 3.52 ppm、3.58 ppm ~ 3.64 ppm 及 3.70 ppm ~ 3.74 ppm 中之峰值係來自與化學式 V（化學式

V 中，P 表示聚合物， R_{15} 表示碳數 1~4 的烷基，x 表示 2~8 的整數) 中之「 $-S_x-C(=S)-O-R_{15}$ 」或化學式 VI (化學式 VI 中，P 表示聚合物， R_{16} 表示碳數 1~4 的烷基，x 表示 2~8 的整數) 中之「 $-S_x-C(=S)-O-R_{16}$ 」鍵結的氯丁烯之亞甲基。



【0025】

< 化學式 II 所表示之化合物 >

前述化學式 II 所表示之化合物係爲了使硫改質聚氯丁烯塑化而添加者。該等化合物之分子中不含會產生亞硝酸胺化合物之物質、即氮原子，已使用該化合物而塑化之硫改質聚氯丁烯於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸胺化合物。

【0026】

前述化學式 II 所表示之化合物於塑化時，分子結構中之 S-S 鍵結被切斷而成爲硫醇陰離子(thiolate anion)或硫自由基(thiyl radical)。該等硫醇陰離子或硫自由基將硫改質聚氯丁烯之多硫化物鍵 (S2~S8) 切斷且進行鍵結，從而作爲前述化學式 I 所表示之結構的官能基而生成於硫改質聚氯丁烯中。亦即，前述化學式 I 中的 S_x 中之 1 個原子係來自前述化學式 II 之已分解之 S 原子者， R_0 係來自前述化學式 II 中之 R_1 或 R_2 的烷基。

【0027】

關於前述化學式 II 所表示之化合物之添加量，相對於每 100 質量份硫改質聚氯丁烯，較佳為 0.5 質量份～5.0 質量份之範圍，更佳為 0.5 質量份～2.5 質量份之範圍。若前述化學式 II 所表示之化合物之添加量為 0.5 質量份以上，則塑化功效提高，且生產性進一步提升。若前述化學式 II 所表示之化合物之添加量為 5.0 質量份以下，則塑化功效進一步提升，且達至最適硫化為止之速度更快，故而生產性進一步提升。

【0028】

作為前述化學式 II 所表示之化合物，例如有二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二乙基黃原酸酯、二硫化二異丙基黃原酸酯及二硫化二丁基黃原酸酯，可使用該等化合物中之至少 1 種。其中，硫改質聚氯丁烯之塑化功效高，故而，較佳為單獨使用二硫化二乙基黃原酸酯及二硫化二異丙基黃原酸酯、或將該等 2 種組合使用，更佳為單獨使用二硫化二乙基黃原酸酯或二硫化二異丙基黃原酸酯。

【0029】

< 化學式 III 所表示之化合物及化學式 IV 所表示之化合物 >

前述化學式 III 所表示之化合物及前述化學式 IV 所表示之化合物係為了促進前述化學式 II 所表示之化合物使硫改質聚氯丁烯塑化之反應而添加者。

【0030】

關於前述化學式 III 所表示之化合物及前述化學式 IV 所表示之化合物中之至少 1 種之添加量，相對於每 100 質量份的硫改質聚氯丁烯固體成分，較佳為合計為 0.0005 質量份～0.1 質量份之範圍，更佳為合計為 0.001 質量份～0.05 質量份之範圍。藉由將添加量調整為該範圍內，能使該等化合物發揮塑化促進功效，且亦能使所得之硫改質聚氯丁烯維持儲藏穩定性。

【0031】

作為前述化學式 III 所表示之化合物，例如有 5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶、3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶及 2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶，可使用其中之至少 1 種。該等化合物中，較佳為單獨使用 5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶、3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶及 2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶，或將其中之 2 種組合使用。因促進硫改質聚氯丁烯之塑化反應之功效高，故而，作為前述化學式 III 所表示之化合物，更佳為至少使用 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶。

【0032】

作為前述化學式 IV 所表示之化合物，例如有 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶及 4,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶，可使用其中之至少 1 種。該等化合物中，若至少使用 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶，則促進硫改質聚氯丁烯之塑化反應之功效高，故而較佳。

【0033】

< 其他添加物 >

當對硫改質聚氯丁烯進行塑化時，只要為秋蘭姆類以外的塑化劑，則亦可併用一般為人所知之塑化劑。作為此種塑化劑，例如有作為黃原酸鹽之乙基黃原酸鉀或 2,2-(2,4-二側氧基五亞甲基)-正丁基-黃原酸鈉。

【0034】

硫改質聚氯丁烯中亦可添加穩定劑，以防止儲藏時之慕尼黏度變化。作為穩定劑，例如有 2,6-二-第三丁基-4-苯基苯酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)及 4,4'-硫代雙-(6-第三丁基-3-甲基苯酚)。

[實施例]

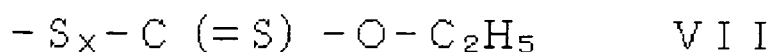
【0035】

以下，列舉實施例及比較例，對於本發明之至少一個實施形態之功效進行具體說明。

【0036】

[實施例 1]

實施例 1 之硫改質聚氯丁烯中，作為前述化學式 I 所表示之結構的官能基，含有 0.20 質量%的化學式 VII (化學式 VII 中，x 表示 2~8 的整數)所表示之結構的官能基。

**【0037】**

實施例 1 之硫改質聚氯丁烯係將作為化學式 II 所表示



之化合物的「二硫化二乙基黃原酸酯」用作塑化劑，且添加化學式 III 所表示之化合物「3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶」與化學式 IV 所表示之化合物「3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶」作為塑化促進劑，以 50°C 進行塑化 60 分鐘，從而導入有前述化學式 VII 所表示之結構的官能基。

【0038】

實施例 1 之硫改質聚氯丁烯中，作為亞硝酸胺化合物之 N-亞硝酸胺之產生量未達作為 GC-MS 之檢測下限值的 0.004 ppm。而且，慕尼黏度亦為 40 ML(1+4)100°C，可實用。

實施例 1 之硫改質聚氯丁烯之具體的製作順序、評估用樣本之調整及評估係以如下方式進行。

【0039】

< 硫改質聚氯丁烯乳膠之製作 >

於內部容積為 30 升之聚合罐中，添加 100 質量份的氯丁烯單體、0.5 質量份的硫、105 質量份的純水、5.00 質量份的歧化松香酸鉀（Harima 化成股份有限公司製造）、0.40 質量份的氫氧化鈉、及 0.5 質量份的 β 萘磺酸甲醛縮合物之鈉鹽（商品名 DEMOL N：花王股份有限公司製造）。添加 0.1 質量份的過硫酸鉀作為聚合起始劑，以 40°C 之聚合溫度於氮氣流下進行聚合。於聚合率達到 80% 之時點添加作為聚合停止劑之吩噻嗪(phenothiazine)來使聚合停止。

於聚合結束後之聚合液中，添加塑化劑乳化液，獲得塑化前之硫改質聚氯丁烯乳膠，該塑化劑乳化液包含 3.0

質量份的氯丁烯單體、2.5 質量份的二硫化二乙基黃原酸酯（商品名 Sanbit DIX：三新化學工業股份有限公司製造）、0.0025 質量份的 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶、0.0025 質量份的 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶、0.05 質量份的 β 萘磺酸甲醛縮合物之鈉鹽、及 0.05 質量份的月桂基硫酸鈉。

【0040】

< 硫改質聚氯丁烯之製作 >

對於藉由上述方法而得的塑化前之硫改質聚氯丁烯乳膠進行減壓蒸餾而除去未反應之單體之後，以 50°C 之液溫進行塑化 60 分鐘，從而獲得塑化後之硫改質聚氯丁烯乳膠。使所得之塑化後之硫改質聚氯丁烯乳膠冷卻至室溫之後，添加乙酸，將 pH 值調整為 6.0，利用常規之凍結-凝固法使聚合體單離，從而獲得硫改質聚氯丁烯。

【0041】

< 評估 >

「化學式 I 所表示之結構的官能基之含量」

硫改質聚氯丁烯中所含之前述化學式 I 所表示之結構的官能基的含量係按以下順序進行定量。

對於所得之硫改質聚氯丁烯，利用苯與甲醇進行精製，再次進行凍結乾燥後作為測定用試樣。對於所得之測定用試樣，按照 JIS K-6239 進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定。對於所得之測定資料，以作為溶劑之氘化氯仿中之氯仿的峰值（7.24 ppm）為基準進行修正，基於經修正之測定資料，算出於



3.44 ppm~3.52 ppm、3.58 ppm~3.64 ppm 及 3.70 ppm~3.74 ppm 具有峰頂之峰值的面積而進行定量。

將表現出 0.05 質量%~0.5 質量%之值者視為合格。

【0042】

「慕尼黏度」

硫改質聚氯丁烯之慕尼黏度係依據 JIS K-6300-1 而測定 100°C 下之慕尼黏度。測定樣本係依據 JIS K-6300-1 之「5.3.1 試驗片之選取、製作中之 2.2) 過輥法 (其他合成橡膠)」而製作。測定係使用島津製作所股份有限公司製造之慕尼黏度計 (Mooney viscometer) SMV-300, 並使用 L 型轉子進行。測定條件係設為試驗溫度 100°C、預熱時間 1 分鐘、試驗時間 4 分鐘、模具 (die) 之密閉力 11.5 kN。

關於慕尼黏度, 係將表現為 20 ML(1+4)100°C~110 ML(1+4)100°C 之值者視為合格。

【0043】

「亞硝酸化合物之產生量」

關於硫改質聚氯丁烯之亞硝酸化合物之產生量, 按以下所示之順序來製作亞硝酸化合物產生評估樣本, 依據 JIS T-9010 之「3.4.2 N-亞硝酸總量與 N-亞硝酸類之分別定量之 d) 1) 浸漬萃取法」而調整試驗溶液, 之後, 使用己烷再次使橡膠成分沈澱而除去, 使用氣相層析質量分析儀 (GC-MS) 進行定量。關於亞硝酸化合物之定量, 使用已指定了亞硝酸化合物之產生量的標準物質來調整標準液之後, 以相同條件進行測定且製成檢量曲線, 利用內標準法

進行定量。

測定係使用 Agilent Technologies 公司製造之氣相層析儀 Agilent 6890N 與質量分析儀 Agilent 5973MSD，分別對於 N-亞硝基二甲胺、N-亞硝基二乙胺、N-亞硝基二丙胺、N-亞硝基二丁胺、N-亞硝基哌啶、N-亞硝基嗎啉、N-亞硝基-N-甲基-N-苯胺、N-亞硝基-N-乙基-N-苯胺、N-亞硝基二異丙胺、N-亞硝基-N-乙基-N-甲胺及 N-亞硝基二乙醇胺之產生量進行測定，將該等化合物之產生量之合計量作為亞硝胺化合物之產生量。

關於亞硝胺化合物之產生量，係將表現出未達作為檢測下限值之 0.004 ppm 之值者視為合格。

【0044】

對亞硝胺化合物之產生量進行測定之評估樣本係使用如下者：於以上述方法所得之 100 質量份硫改質氯丁烯中，使用 8 吋輥而混合有 0.5 質量份的硬脂酸、4 質量份的氧化鎂、及 5.0 質量份的氧化鋅，以 150℃ 進行加壓交聯 30 分鐘，切斷為 1 mm~2 mm 之方形且調整為 5 g。

【0045】

[實施例 2~實施例 18、比較例 1~比較例 4]

對於製作硫改質聚氯丁烯乳膠時添加之化合物及塑化劑之配方，如下述表 1 或表 2 所示進行變更後，以與實施例 1 相同之方式製作硫改質聚氯丁烯乳膠且使其塑化，從而獲得硫改質聚氯丁烯。關於所得之硫改質聚氯丁烯，以與實施例 1 相同之方式測定「化學式 1 所表示之結構的官



能基之含量」、「慕尼黏度」。而且，以與實施例 1 相同之方式製作亞硝酸胺化合物產生評估樣本，且對「亞硝酸胺化合物之產生量」進行定量。

【0046】

實施例 2～實施例 7、實施例 11～實施例 18 及比較例 2～比較例 4 之硫改質聚氯丁烯中之化學式 I 所表示之結構的官能基係與前述化學式 VII 所表示之結構的官能基相同。

【0047】

實施例 8 之硫改質聚氯丁烯中之化學式 I 所表示之結構的官能基之結構係使前述化學式 VII 所表示之結構的官能基中之乙基被異丙基取代者。

實施例 9 之硫改質聚氯丁烯中之化學式 I 所表示之結構的官能基之結構係使前述化學式 VII 所表示之結構的官能基中之乙基被甲基取代者。

實施例 10 之硫改質聚氯丁烯中之化學式 I 所表示之結構的官能基之結構係使前述化學式 VII 所表示之結構的官能基中之乙基被丁基取代者。

【0048】

將上述實施例 1～實施例 10 之評估結果示於下述表 1，將實施例 11～實施例 18 及比較例 1～比較例 4 之評估結果示於下述表 2。

【0049】

[表 1]

	實施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
構成	化學式 I 所表示之結構的官能基之含量 (質量%) (ML(1+4) 100°C)	0.20	0.05	0.50	0.42	0.34	0.20	0.08	0.22	0.18
評估	羰基黏度	40	110	20	20	30	60	100	40	40
	亞胺基胺化合物之產生量 (檢測下限值: 0.004 ppm)	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
配方	硫改質聚氧丁烯乳膠 (質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	化學式 II 所表示之化合物 (質量份)									
	二硫化二乙基黃原酸酯	2.5	0.5	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5		
	二硫化二異丙基黃原酸酯							2.8		
	二硫化二甲基黃原酸酯								2.2	
	二硫化二丁基黃原酸酯									3.1
	化學式 III 所表示之化合物 (質量份)	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
	3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶									
	5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶									
	2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶 (質量份)	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
化學式 IV 所表示之化合物 (質量份)										
3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶										
4,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶 (質量份)										
先前之塑化劑 (質量份)										
二硫化四乙基秋蘭姆										
塑化條件										
溫度 (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
時間 (分)	60	60	60	100	80	50	30	60	60	60



【0050】

[表 2]

構成	評估	實施例										比較例			
		11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4		
化學式 I 所表示之結構的官能基之含量 (質量%)	(ML(1+4) 100°C)	0.20	0.21	0.19	0.19	0.22	0.20	0.30	0.50	0.00	0.03	1.00	0.03		
黏度	(ppm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	120	15	>140		
亞硝基胺化合物之產量	(檢測下限值: 0.004 ppm)	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.1	<0.004	<0.004	<0.004		
硫改質聚氨基丁烯乳膠	(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
化學式 II 所表示之化合物	(質量份)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0		0.3	6.5	0.3		
二硫化二乙基黃原酸酯															
二硫化二異丙基黃原酸酯															
二硫化二甲基黃原酸酯															
二硫化二丁基黃原酸酯															
化學式 III 所表示之化合物	(質量份)	0.005	0.0025	0.0025			0.025	0.0005			0.005	0.005			
3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶															
5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶			0.0025												
2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶				0.0025											
化學式 IV 所表示之化合物	(質量份)				0.005	0.0025	0.025	0.0005			0.005	0.005			
3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶															
4,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶						0.0025									
先前的塑化劑	(質量份)									2.5					
二硫化四乙基秋蘭姆															
塑化條件															
溫度	(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
時間	(分)	60	70	80	60	80	60	30	300	100	240	10	300		

【0051】

本發明之至少一個實施形態之實施例 1~實施例 18 中之硫改質聚氯丁烯於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸胺化合物。

實施例 18 係實施例 3 之原料中未添加化學式 III 所表示之化合物及化學式 IV 所表示之化合物而製作的硫改質聚氯丁烯。與實施例 3 中之硫改質聚氯丁烯相比，實施例 18 中之硫改質聚氯丁烯雖然塑化時間長但慕尼黏度高。

由此可確認化學式 III 所表示之化合物及化學式 IV 所表示之化合物具有使硫改質聚氯丁烯之慕尼黏度進一步下降之功效、亦即進一步促進塑化反應之功效。

【0052】

比較例 1 中之硫改質聚氯丁烯產生亞硝酸胺。認為其原因在於：硫改質聚氯丁烯不含前述化學式 I 所表示之結構的官能基。關於比較例 2 中之硫改質聚氯丁烯，雖然進行了 240 分鐘塑化但慕尼黏度並未低於 120 ML(1 + 4)100°C，不宜實用。認為其原因在於：前述化學式 I 所表示之結構的官能基之量未達 0.05 質量%。關於比較例 3 中之硫改質聚氯丁烯，雖然使塑化時間縮短至 10 分鐘但慕尼黏度過度降低至 15 ML(1 + 4)100°C，不適宜工業製造。認為其原因在於：前述化學式 I 所表示之結構的官能基之量超過 0.5 質量%。

【0053】

比較例 4 係於比較例 2 之原料中未添加化學式 III 所

表示之化合物及化學式 IV 所表示之化合物而製作之硫改質聚氯丁烯。關於比較例 4 中之硫改質聚氯丁烯之慕尼黏度，雖進行 300 分鐘塑化，但並非為作為檢測上限值之 140 ML(1+4)100°C 以下，且其值高於實施例 1~實施例 17。而且，與比較例 2 中之硫改質聚氯丁烯相比，比較例 4 中之硫改質聚氯丁烯雖然塑化時間長但慕尼黏度高。

由此可確認化學式 III 所表示之化合物及化學式 IV 所表示之化合物具有使硫改質聚氯丁烯之慕尼黏度進一步下降之功效、亦即進一步促進塑化反應之功效。

【0054】

再者，本發明亦可採用以下構成。

(1) 一種硫改質聚氯丁烯，其含有 0.05 質量%~0.5 質量%的前述化學式 I 所表示之結構的官能基。

(2) 如前述(1)所記載之硫改質聚氯丁烯，其係藉由如下方式獲得：於 100 質量份的硫改質聚氯丁烯乳膠固體成分中，添加 0.5 質量份~5.0 質量份的前述化學式 II 所表示之化合物、及合計為 0.001 質量份~0.05 質量份的前述化學式 III 所表示之化合物與化學式 IV 所表示之化合物中之至少一種，藉此，使硫改質聚氯丁烯乳膠塑化，從而使硫改質聚氯丁烯中生成前述化學式 I 所表示之結構的官能基。

(3) 如前述(2)所記載之硫改質聚氯丁烯，其中前述化學式 II 所表示之化合物係選自二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二乙基黃原酸酯、二硫化二異丙基黃原酸酯及

二硫化二丁基黃原酸酯中之至少一種。

(4) 如前述(2)或(3)所記載之硫改質聚氯丁烯，其中前述化學式 III 所表示之化合物係選自 5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶、3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶及 2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶中之至少一種。

(5) 如前述(2)~(4)中之任一項所記載之硫改質聚氯丁烯，其中前述化學式 IV 所表示之化合物係選自 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶及 4,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶中之至少一種。

【符號說明】

無。



公告本

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

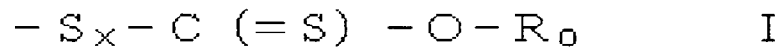
【發明名稱】(中文/英文)

硫改質聚氯丁烯

SULFUR MODIFIED POLYCHLOROPRENE

【中文】

本發明提供一種於混練作業時或硫化作業時不易產生亞硝酸胺化合物之硫改質聚氯丁烯。該硫改質聚氯丁烯中含有 0.05 質量%~0.5 質量%的化學式 I (化學式 I 中, R₀ 表示碳數 1~4 的烷基, x 表示 2~8 的整數) 所表示之結構的官能基。



【英文】

The object of the present invention is to provide a sulfur modified polychloroprene, which is hard to occur nitrosamine compound during the mixing process or vulcanizing process. The sulfur-modified polychloroprene comprises 0.05~0.5 mass% of a functional group represented by chemical formula I, wherein R₀ represents a alkyl group having 1~4 carbon atoms; x represents an integer of 2 to 8.



【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

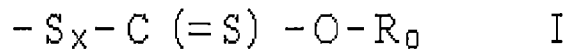
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。



申請專利範圍

1. 一種硫改質聚氯丁烯，其含有 0.05 質量%~0.5 質量% 的化學式 I 所表示之結構的官能基，



化學式 I 中， R_0 表示碳數 1~4 的烷基， x 表示 2~8 的整數；

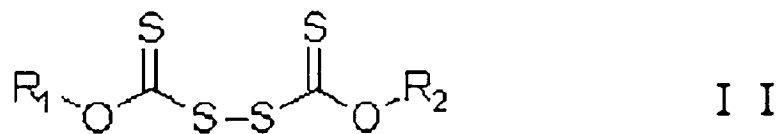
前述硫改質聚氯丁烯係藉由如下方式獲得：

於 100 質量份的硫改質聚氯丁烯乳膠固體成分中，添加：

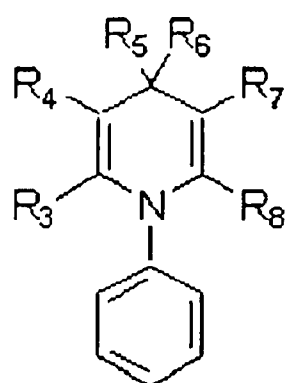
0.5 質量份~5.0 質量份的化學式 II 所表示之化合物、及

合計為 0.001 質量份~0.05 質量份的化學式 III 所表示之化合物、與化學式 IV 所表示之化合物中之至少一種，

藉此使硫改質聚氯丁烯乳膠塑化，而於硫改質聚氯丁烯中生成前述化學式 I 所示之結構的官能基，

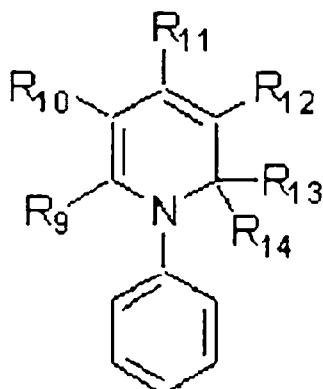


化學式 II 中， R_1 與 R_2 分別獨立地表示碳數 1~4 的烷基， R_1 與 R_2 彼此可相同亦可不同；



I I I

化學式 III 中， $R_3 \sim R_8$ 分別獨立地表示氫或碳數 1 ~ 4 的烷基， $R_3 \sim R_8$ 彼此可相同亦可不同；



I V

化學式 IV 中， $R_9 \sim R_{14}$ 分別獨立地表示氫或碳數 1 ~ 4 的烷基， $R_9 \sim R_{14}$ 彼此可相同亦可不同。

2. 如請求項 1 所記載之硫改質聚氯丁烯，其中前述化學式 II 所表示之化合物係選自二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二乙基黃原酸酯、二硫化二異丙基黃原酸酯及二硫化二丁基黃原酸酯中之至少一種。
3. 如請求項 1 所記載之硫改質聚氯丁烯，其中前述化學式 III 所表示之化合物係選自 5-丁基-3-乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-二氫吡啶、3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,2-

二氫吡啶及 2,5-二乙基-1-苯基-3-丙基-1,2-二氫吡啶中之至少一種。

4. 如請求項 1 所記載之硫改質聚氯丁烯，其中前述化學式 IV 所表示之化合物係選自 3,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶及 4,5-二乙基-1-苯基-2-丙基-1,4-二氫吡啶中之至少一種。