



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166281 B

(45) 授权公告日 2023.04.18

(21) 申请号 202080006616.3

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(22) 申请日 2020.03.12

11256

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 杨宏军 李国卿

申请公布号 CN 113166281 A

(51) Int.Cl.

(43) 申请公布日 2021.07.23

C08C 19/20 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08C 19/22 (2006.01)

2019-052483 2019.03.20 JP

C08F 36/18 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/36 (2006.01)

2021.05.31

C08L 11/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2020/010886 2020.03.12

JP S5545561 B2, 1980.11.18

(87) PCT国际申请的公布数据

JP S6031510 A, 1985.02.18

W02020/189516 JA 2020.09.24

JP H01185310 A, 1989.07.24

(73) 专利权人 电化株式会社

JP 2002060550 A, 2002.02.26

地址 日本东京都

W0 2014054388 A1, 2014.04.10

(72) 发明人 近藤敦典 砂田贵史

W0 2009035109 A1, 2009.03.19

审查员 裴少平

权利要求书2页 说明书18页

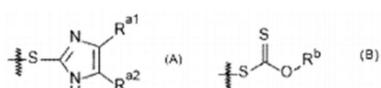
## (54) 发明名称

硫改性氯丁橡胶及其制造方法、硫改性氯丁  
橡胶组合物、硫化物以及成型品

## (57) 摘要

硫改性氯丁橡胶，其具有由下述通式(A)表示且位于分子末端的官能团A，由下述通式(B)表示且位于分子末端的官能团B的含量相对于上述官能团A的含量而言的质量比B/A为6.00以下，上述官能团A及上述官能团B的总量为0.10～0.60质量%。(式(A)中，R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、可具有取代基的烷基、或可具有取代基的芳硫基，R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此键合而形成可具有取代基的环。) (式(B)中，R<sup>b</sup>表示氢原子、或可具有取代基的碳原子数1～4的烷基。)

B



CN

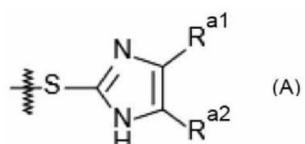
CN 113166281 B

1. 硫改性氯丁橡胶，所述硫改性氯丁橡胶是通过具有下述工序的硫改性氯丁橡胶的制造方法而得到的：

在硫的存在下将氯丁二烯进行乳液聚合而得到聚合物的工序；以及，  
将所述聚合物、咪唑与二硫化烷基黄原酸酯混合的混合工序，  
所述硫改性氯丁橡胶具有由下述通式(A)表示且位于分子末端的官能团A，  
由下述通式(B)表示且位于分子末端的官能团B的含量相对于所述官能团A的含量而言的质量比B/A为大于0且为6.00以下，

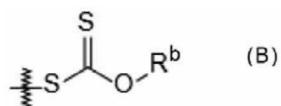
所述官能团A及所述官能团B的总量为0.10～0.60质量%，

[化学式1]



式(A)中，R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、可具有取代基的烷基、或可具有取代基的芳硫基，R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此键合而形成可具有取代基的环，

[化学式2]



式(B)中，R<sup>b</sup>表示氢原子、或可具有取代基的碳原子数1～4的烷基。

2. 如权利要求1所述的硫改性氯丁橡胶，其中，所述官能团A具有R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>彼此键合而形成的苯并咪唑环。

3. 如权利要求1所述的硫改性氯丁橡胶，其中，所述官能团A的含量为0.05～0.40质量%。

4. 如权利要求1～3中任一项所述的硫改性氯丁橡胶，其中，所述官能团B的含量为0.40质量%以下。

5. 硫改性氯丁橡胶组合物，其含有权利要求1～4中任一项所述的硫改性氯丁橡胶。

6. 如权利要求5所述的硫改性氯丁橡胶组合物，其中，相对于所述硫改性氯丁橡胶100质量份而言，咪唑的含量为0.0050～0.2000质量份。

7. 如权利要求6所述的硫改性氯丁橡胶组合物，其中，所述咪唑包含选自2-巯基咪唑、2-巯基苯并咪唑、N-环己基-1H-苯并咪唑-2-亚磺酰胺、2-甲氧基羰基氨基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基-5-甲氧基苯并咪唑、2-巯基-5-羧基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑-5-磺酸钠二水合物、2-巯基-5-硝基苯并咪唑、及2-巯基-5-氨基苯并咪唑中的至少一种化合物。

8. 如权利要求5～7中任一项所述的硫改性氯丁橡胶组合物，其中，相对于所述硫改性氯丁橡胶100质量份而言，二硫化烷基黄原酸酯的含量为1.50质量份以下。

9. 如权利要求8所述的硫改性氯丁橡胶组合物，其中，所述二硫化烷基黄原酸酯包含选自二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二乙基黄原酸酯、二硫化二丙基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯、及二硫化二丁基黄原酸酯中的至少一种化合物。

10. 如权利要求5～7中任一项所述的硫改性氯丁橡胶组合物,其中,二硫化烷基黄原酸酯的含量D相对于咪唑的含量C而言的质量比D/C为60以下。

11. 如权利要求5～7中任一项所述的硫改性氯丁橡胶组合物,其门尼粘度为20～80。

12. 硫化物,其是权利要求1～4中任一项所述的硫改性氯丁橡胶的硫化物、或权利要求5～11中任一项所述的硫改性氯丁橡胶组合物的硫化物。

13. 成型品,其是由权利要求12所述的硫化物形成的。

14. 如权利要求13所述的成型品,其为传动带、传送带、防振橡胶、空气弹簧、软管或海绵。

15. 硫改性氯丁橡胶的制造方法,其是权利要求1～4中任一项所述的硫改性氯丁橡胶的制造方法、或权利要求5～11中任一项所述的硫改性氯丁橡胶组合物的硫改性氯丁橡胶的制造方法,

所述制造方法具有下述工序:

在硫的存在下将氯丁二烯进行乳液聚合而得到聚合物的工序;以及,

将所述聚合物、咪唑与二硫化烷基黄原酸酯混合的混合工序。

## 硫改性氯丁橡胶及其制造方法、硫改性氯丁橡胶组合物、硫化物以及成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硫改性氯丁橡胶及其制造方法、硫改性氯丁橡胶组合物、硫化物以及成型品。

### 背景技术

[0002] 硫改性氯丁橡胶有效利用硫化物的优异动态特性，从而广泛地用作一般产业用的传动带或传送带；汽车用空气弹簧；防振橡胶；海绵等材料。这些制品因动态应力而反复进行变形及恢复，因此存在橡胶本身发热而劣化、或者制品寿命缩短这样的问题。因此，迫切期望开发降低了发热性的硫改性氯丁橡胶。

[0003] 作为使橡胶的发热性降低的技术，已知含有丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶等弹性体、 $\alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸的金属盐、BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下的氧化镁、及有机过氧化物系交联剂而成的低发热性橡胶组合物（例如，参见下述专利文献1）。另外，还已知橡胶成分中含有特定的低发热性炭黑的橡胶组合物（例如，参见下述专利文献2）、以及将具有规定性质的高分子量成分、与具有规定性质的低分子量成分混合而得到的改性共轭二烯系聚合物（例如，参见下述专利文献3）。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开平9-268239号公报

[0007] 专利文献2：日本特开平10-130424号公报

[0008] 专利文献3：日本特开2010-121086号公报

[0009] 专利文献4：日本特开2012-111899号公报

[0010] 专利文献5：日本特开2016-141736号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 关于硫改性氯丁橡胶，正在开发提高其硫化物的物性的技术，但要求进一步降低发热性。

[0013] 因此，本发明的一个方面的目的在于提供可得到发热性降低了的硫化物的硫改性氯丁橡胶。本发明的另一方面的目的在于提供含有上述硫改性氯丁橡胶的硫改性氯丁橡胶组合物。本发明的另一方面的目的在于提供上述硫改性氯丁橡胶的硫化物。本发明的另一方面的目的在于提供由上述硫化物形成的成型品（使用了硫化物的成型品）。本发明的另一方面的目的在于提供上述硫改性氯丁橡胶的制造方法。

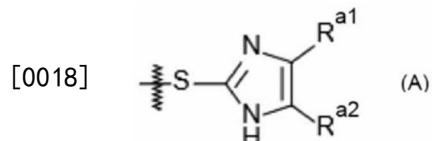
[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究，结果通过在硫改性氯丁橡胶的分子末端导入特定的结构，从而成功制造了可得到发热性降低了的硫化物的硫改性氯

丁橡胶,完成了本发明。

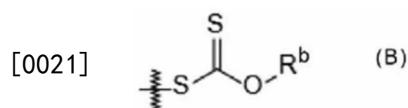
[0016] 本发明的一个方面在于提供硫改性氯丁橡胶,其具有由下述通式(A)表示且位于分子末端的官能团A,由下述通式(B)表示且位于分子末端的官能团B的含量相对于上述官能团A的含量而言的质量比B/A为6.00以下,上述官能团A及上述官能团B的总量为0.10~0.60质量%。

[0017] [化学式1]



[0019] (式中,R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、可具有取代基的烷基、或可具有取代基的芳硫基,R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此键合而形成可具有取代基的环。)

[0020] [化学式2]



[0022] (式中,R<sup>b</sup>表示氢原子、或可具有取代基的碳原子数1~4的烷基。)

[0023] 根据本发明的一个方面涉及的硫改性氯丁橡胶,能够得到发热性降低了的硫化物。

[0024] 本发明的另一方面提供含有上述硫改性氯丁橡胶的硫改性氯丁橡胶组合物。本发明的另一方面提供上述硫改性氯丁橡胶的硫化物或上述硫改性氯丁橡胶组合物的硫化物。本发明的另一方面提供由上述硫化物形成的成型品。本发明的另一方面提供上述硫改性氯丁橡胶的制造方法、或上述硫改性氯丁橡胶组合物的硫改性氯丁橡胶的制造方法,其具有下述工序:在硫的存在下使氯丁二烯进行乳液聚合而得到聚合物的工序;以及,将上述聚合物与咪唑混合的混合工序。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明的一个方面,能够提供可得到发热性降低了的硫化物的硫改性氯丁橡胶。根据本发明的另一方面,能够提供含有上述硫改性氯丁橡胶的硫改性氯丁橡胶组合物。根据本发明的另一方面,能够提供上述硫改性氯丁橡胶的硫化物。根据本发明的另一方面,能够提供由上述硫化物形成的成型品(使用了硫化物的成型品)。根据本发明的另一方面,能够提供上述硫改性氯丁橡胶的制造方法。

## 具体实施方式

[0027] 以下,对用于实施本发明的优选方式进行说明。以下说明的实施方式表示本发明的代表性实施方式的一例,本发明的范围并不由此狭窄地解释。

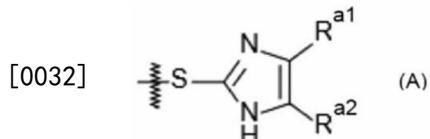
[0028] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围表示包括“~”的前后所记载的数值分别作为最小值及最大值的范围。数值范围的“A以上”是指A、及大于A的范围。数值范围的“A以下”是指A、及小于A的范围。本说明书中分阶段地记载的数值范围中,某阶段的数值范围的上限值或下限值可以任意地与另一阶段的数值范围的上限值或下限值组合。本说明书所记载的

数值范围中,该数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。所谓“A或B”,是指包含A及B中的任一者即可,也可以两者都包含。只要没有特别说明,本说明书中示例的材料可以单独使用一种,也可以并用两种以上。就组合物中的各成分的含量而言,组合物中属于各成分的物质存在多种的情况下,只要没有特别说明,是指组合物中存在的该多种物质的总量。只要没有特别说明,“烷基”可以为直链状、支链或环状中的任意。

[0029] <硫改性氯丁橡胶>

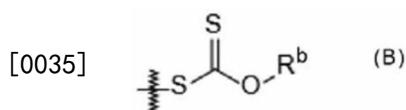
[0030] 就本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶而言,具有由下述通式(A)表示且位于分子末端的官能团A(以下,称为“末端官能团A”),由下述通式(B)表示且位于分子末端的官能团B(以下,称为“末端官能团B”)的含量相对于末端官能团A的含量而言的质量比B/A为6.00以下,末端官能团A及末端官能团B的总量为0.10~0.60质量%。即,本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶在分子末端具有下述通式(A)表示的结构、以及下述通式(B)表示的结构中的至少一种,其中,下述通式(B)表示的末端官能团B与下述通式(A)表示的末端官能团A的质量比B/A为0~6.00,并且硫改性氯丁橡胶100质量份中的末端官能团A与末端官能团B的总量(A+B)为0.10~0.60质量份。

[0031] [化学式3]



[0033] (式中,R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、可具有取代基的烷基、或可具有取代基的芳硫基,R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此相同,也可以彼此不同,R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此键合而形成可具有取代基的环。R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此键合而形成具有取代基的环、或者不具有取代基的环。)

[0034] [化学式4]



[0036] (式中,R<sup>b</sup>表示氢原子、或可具有取代基的碳原子数1~4的烷基。)

[0037] 通过将本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶硫化,从而能够得到硫化物。根据本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶,可得到发热性降低了(具有优异的耐发热性)的硫化物作为将硫改性氯丁橡胶硫化而得到的硫化物。

[0038] 此外,以往,也迫切期望开发压缩永久变形优异的硫改性氯丁橡胶。作为改善橡胶的压缩永久变形的技术,已知含有氯丁橡胶及天然橡胶合计100质量份、苯乙烯与丁二烯的共聚物0.1~10质量份、亚乙基硫脲0.1~3质量份、和四硫化双五亚甲基秋兰姆0.1~3质量份的氯丁橡胶组合物(例如,参见上述专利文献4)。

[0039] 此外,作为改善氯丁橡胶的耐焦烧性的技术,已知含有氯丁橡胶100重量份、二硫代氨基甲酸的胺盐1~10重量份、和选自由秋兰姆系硫化促进剂、胍系硫化促进剂、噻唑系硫化促进剂及亚磺酰胺系硫化促进剂组成的组中的至少一种化合物0.1~5重量份的橡胶组合物(例如,参见上述专利文献5)。

[0040] 然而,以往在硫化物中,目前为止还不存在耐焦烧性优异、并且使压缩永久变形及

发热性降低的技术。另一方面，本申请的发明人进行了深入研究，结果通过在硫改性氯丁橡胶的分子末端导入上述的特定结构，从而成功制造了可得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的硫改性氯丁橡胶。即，根据本实施方式，还能够提供可得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了（具有优异的耐压缩永久变形性及耐发热性）的硫化物的硫改性氯丁橡胶。

[0041] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶为具有来自氯丁二烯（2-氯-1,3-丁二烯）的结构单元的聚合物。硫改性氯丁橡胶在分子链中含有硫原子，可以在主链中含有硫原子。硫改性氯丁橡胶可以在分子链中含有多硫醚键（S<sub>2</sub>～S<sub>8</sub>），可以在主链中含有多硫醚键（S<sub>2</sub>～S<sub>8</sub>）。

[0042] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶可以具有来自能够与氯丁二烯共聚的单体的结构单元。作为能够与氯丁二烯共聚的单体，可举出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、异戊二烯、丁二烯、甲基丙烯酸、酯类等。能够与氯丁二烯共聚的单体可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0043] 在能够与氯丁二烯共聚的单体中，使用例如2,3-二氯-1,3-丁二烯时，能够减慢得到的硫改性氯丁橡胶的结晶化速度。结晶化速度慢的硫改性氯丁橡胶即使在低温环境下也能够维持橡胶弹性，能够改善例如低温压缩永久变形。

[0044] 使用能够与氯丁二烯共聚的单体的情况下，能够与氯丁二烯共聚的单体的使用量（来自能够与氯丁二烯共聚的单体的结构单元的含量）在包含氯丁二烯的全部单体（构成硫改性氯丁橡胶的结构单元的总量）中优选为10质量%以下。该使用量为10质量%以下时，得到的硫改性氯丁橡胶的耐热性容易提高，并且容易抑制加工性的降低。从同样的观点考虑，氯丁二烯的使用量（来自氯丁二烯的结构单元的含量）在包含氯丁二烯的全部单体（构成硫改性氯丁橡胶的结构单元的总量）中优选为90质量%以上、92质量%以上、95质量%以上、或98质量%以上。也可以为下述方式：构成硫改性氯丁橡胶的结构单元由来自氯丁二烯的结构单元组成（构成硫改性氯丁橡胶的结构单元的实质上100质量%为来自氯丁二烯的结构单元）。

[0045] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶中，末端官能团A可以位于主链及/或侧链的末端。末端官能团A例如可以通过在后述的塑化工序中使用咪唑而得到。关于针对作为R<sup>a1</sup>或R<sup>a2</sup>的烷基的取代基，可举出卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、磺基、磺酸盐基、硝基、氨基等。关于针对作为R<sup>a1</sup>或R<sup>a2</sup>的芳硫基的取代基，可举出烷基、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、磺基、磺酸盐基、硝基、氨基等。

[0046] 末端官能团A中，R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>可以彼此键合而形成可具有取代基的环。作为环，可举出芳香环、脂环、杂环等。作为针对环的取代基，可举出烷基、卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、磺基、磺酸盐基、硝基、氨基等。作为烷基（其为针对环的取代基），可举出碳原子数1、2、3或4的烷基等。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑，末端官能团A优选具有R<sup>a1</sup>及R<sup>a2</sup>彼此键合而形成的苯并咪唑环。苯并咪唑环可以不具有取代基。苯并咪唑环具有取代基的情况下，从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑，取代基优选为羧基或羧酸盐基，更优选为与苯并咪唑环的5位的位置键合的羧基或羧酸盐基。

[0047] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶可以具有末端官能团B，也可以不具有末端官能团B。末端官能团B可以位于主链及/或侧链的末端。末端官能团B例如可以通过在后述的

塑化工序中使用二硫化烷基黄原酸酯而得到。关于针对作为R<sup>b</sup>的烷基的取代基,可举出卤原子、羟基、烷氧基、羧基、羧酸盐基、氰基、磺基、磺酸盐基、硝基、氨基等。作为R<sup>b</sup>的烷基也可以不具有取代基。

[0048] 从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,R<sup>b</sup>优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为碳原子数2或3的烷基。

[0049] 以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,末端官能团A的含量优选为下述的范围(即,硫改性氯丁橡胶优选相对于该硫改性氯丁橡胶100质量份而言含有下述数值的含量(单位:质量份)的末端官能团A)。从得到的硫化物的耐焦烧性提高、压缩永久变形及发热性进一步降低的观点考虑,末端官能团A的含量优选为0.50质量%以下、0.45质量%以下、0.42质量%以下、0.40质量%以下、0.38质量%以下、0.35质量%以下、0.30质量%以下、0.25质量%以下、0.23质量%以下、或0.22质量%以下。从得到的硫化物的耐焦烧性提高、压缩永久变形及发热性进一步降低的观点考虑,末端官能团A的含量优选为0.01质量%以上、0.03质量%以上、0.04质量%以上、0.05质量%以上、0.06质量%以上、0.08质量%以上、0.09质量%以上、0.10质量%以上、0.11质量%以上、0.12质量%以上、0.13质量%以上、或0.14质量%以上。从上述观点考虑,末端官能团A的含量优选为0.01~0.50质量%、或0.05~0.40质量%。末端官能团A的含量可以为0.20质量%以下、0.18质量%以下、0.16质量%以下、0.15质量%以下、0.14质量%以下、0.13质量%以下、0.12质量%以下、0.11质量%以下、0.10质量%以下、0.09质量%以下、0.08质量%以下、0.07质量%以下、0.06质量%以下、0.05质量%以下、或0.04质量%以下。末端官能团A的含量可以为0.15质量%以上、0.16质量%以上、0.18质量%以上、0.20质量%以上、0.23质量%以上、0.25质量%以上、0.30质量%以上、0.35质量%以上、0.38质量%以上、0.40质量%以上、或0.42质量%以上。末端官能团A的含量可以通过后述的塑化工序中使用的咪唑的量、塑化工序的塑化时间及塑化温度等来调节。

[0050] 末端官能团B的含量没有特别限定,以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,优选为下述的范围(即,硫改性氯丁橡胶优选相对于该硫改性氯丁橡胶100质量份而言含有下述数值的含量(单位:质量份)的末端官能团B)。从得到的硫化物的耐焦烧性提高、压缩永久变形及发热性进一步降低的观点考虑,末端官能团B的含量优选为0.50质量%以下、0.45质量%以下、0.40质量%以下、0.35质量%以下、0.30质量%以下、0.28质量%以下、0.25质量%以下、0.23质量%以下、0.21质量%以下、0.20质量%以下、0.17质量%以下、0.16质量%以下、0.15质量%以下、0.14质量%以下、0.13质量%以下、0.12质量%以下、0.10质量%以下、0.09质量%以下、或0.07质量%以下。末端官能团B的含量可以为0质量%,也可以大于0质量%。从上述观点考虑,末端官能团B的含量优选为0~0.50质量%、或0~0.40质量%。末端官能团B的含量大于0质量%时,从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,其含量优选为0.01质量%以上、0.03质量%以上、或0.05质量%以上。末端官能团B的含量可以为0.06质量%以下、0.05质量%以下、0.03质量%以下、或0.01质量%以下。末端官能团B的含量可以为0.06质量%以上、0.07质量%以上、0.09质量%以上、0.10质量%以上、0.12质量%以上、0.13质量%以上、0.14质量%以上、0.15质量%以上、0.16质量%以上、0.17质量%以上、0.20质量%以上、0.21质量%以上、0.23质

量%以上、0.25质量%以上、0.28质量%以上、0.30质量%以上、0.35质量%以上、或0.40质量%以上。末端官能团B的含量可以通过后述的塑化工序中使用的二硫化烷基黄原酸酯的量、塑化工序的塑化时间及塑化温度等来调节。

[0051] 末端官能团B的含量相对于末端官能团A的含量而言的质量比B/A为6.00以下(0~6.00)。质量比B/A大于6.00时,得到的硫化物的耐焦烧性、耐压缩永久变形及耐发热性下降。

[0052] 从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,质量比B/A优选为5.50以下、5.00以下、4.70以下、4.50以下、4.00以下、3.50以下、3.00以下、2.50以下、2.00以下、1.50以下、1.00以下、0.90以下、0.50以下、0.40以下、或0.36以下。质量比B/A可以为0.35以下、0.32以下、0.30以下、0.29以下、0.25以下、0.20以下、或0.10以下。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,质量比B/A优选大于0,优选为0.10以上、0.20以上、0.25以上、0.29以上、0.30以上、或0.32以上。质量比B/A优选大于0且为6.00以下。质量比B/A可以为0.35以上、0.40以上、0.50以上、0.90以上、1.00以上、1.50以上、2.00以上、2.50以上、3.00以上、3.50以上、4.00以上、4.50以上、4.70以上、5.00以上、或5.20以上。

[0053] 以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,末端官能团A及末端官能团B的总量(末端官能团A及末端官能团B的总含量;总质量(A+B))为0.10~0.60质量%。总质量(A+B)不足0.10质量%时,得到的硫化物的耐焦烧性、耐压缩永久变形性及耐发热性下降。总质量(A+B)大于0.60质量%时,得到的硫改性氯丁橡胶组合物的门尼粘度的降低显著,不实用(得不到硫化物)。

[0054] 以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,总质量(A+B)优选为下述的范围。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,总质量(A+B)优选为0.150质量%以上、0.180质量%以上、或0.190质量%以上。总质量(A+B)可以为0.200质量%以上、0.250质量%以上、0.270质量%以上、0.280质量%以上、或0.290质量%以上、0.300质量%以上、0.320质量%以上、0.340质量%以上、0.35质量%以上、0.400质量%以上、0.450质量%以上、0.460质量%以上、0.470质量%以上、0.500质量%以上、0.520质量%以上、0.530质量%以上、或0.540质量%以上。从容易得到压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,总质量(A+B)优选为0.550质量%以下、0.540质量%以下、0.530质量%以下、0.520质量%以下、0.500质量%以下、0.470质量%以下、0.460质量%以下、0.450质量%以下、0.400质量%以下、0.350质量%以下、0.340质量%以下、0.320质量%以下、0.300质量%以下、或0.290质量%以下。总质量(A+B)可以为0.280质量%以下、0.270质量%以下、0.250质量%以下、0.200质量%以下、或0.190质量%以下。

[0055] 硫改性氯丁橡胶中的末端官能团A及末端官能团B的含量可通过实施例中记载的步骤进行定量。

[0056] <硫改性氯丁橡胶的制造方法>

[0057] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法为本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法、或者用于得到后述硫改性氯丁橡胶组合物的硫改性氯丁橡胶的制造方法。本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法具有下述工序:在硫(S<sub>8</sub>)的存在下使氯丁二烯进行乳液聚合而得到聚合物的聚合工序;以及,将上述聚合物与咪唑混合的塑化工

序(混合工序)。本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法中,可以得到硫改性氯丁橡胶作为硫改性氯丁橡胶组合物的构成成分。本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法的一个方式具有下述工序:至少使氯丁橡胶与硫进行乳液聚合而得到聚合液的聚合工序;以及,通过向聚合液中添加咪唑从而将聚合液中的聚合物塑化的塑化工序。

[0058] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法中,例如,可以向聚合物(例如聚合物的主链)中导入硫,也可以导入多硫醚键( $S_2 \sim S_8$ )。本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶包括:通过使用咪唑将硫改性氯丁二烯聚合物塑化而得到的胶乳,所述硫改性氯丁二烯聚合物是在硫的存在下使氯丁二烯单独、或者氯丁二烯与其他单体进行乳液聚合而导入硫所得到的;以及利用通常的方法对该胶乳进行干燥清洗而得到的硫改性氯丁橡胶。

[0059] 以下,沿着硫改性氯丁橡胶的制造工序详细地进行说明。

[0060] (聚合工序)

[0061] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的制造方法中,首先,在聚合工序中,在硫的存在下使氯丁二烯进行乳液聚合而得到聚合物。聚合物可以为聚合液中的聚合物。聚合工序中,可以根据需要使氯丁二烯与能够与氯丁二烯共聚的上述单体进行乳液聚合。氯丁二烯的使用量、或能够与氯丁二烯共聚的单体的使用量优选为上述的使用量。

[0062] 乳液聚合中的硫( $S_8$ )的使用量相对于单体(要聚合的单体的合计)100质量份而言优选为下述的范围。从得到的硫改性氯丁橡胶容易获得充分的机械特性或动态特性的观点考虑,硫的使用量优选为0.01质量份以上,更优选为0.1质量份以上。从通过抑制得到的硫改性氯丁橡胶与金属的粘合性变得过强从而容易加工的观点考虑,硫的使用量优选为0.6质量份以下,更优选为0.5质量份以下。从上述观点考虑,硫的使用量优选为0.01~0.6质量份,更优选为0.1~0.5质量份。

[0063] 作为乳液聚合中使用的乳化剂,可以自由地选择使用1种或2种以上的可在氯丁二烯的乳液聚合中使用的已知乳化剂。作为乳化剂,可举出松香酸类、脂肪酸类、芳香族磺酸甲醛缩合物的金属盐、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、烷基二苯基醚磺酸钠、烷基二苯基醚磺酸钾、聚氧乙烯烷基醚磺酸钠、聚氧丙烯烷基醚磺酸钠、聚氧乙烯烷基醚磺酸钾、聚氧丙烯烷基醚磺酸钾等。作为乳化剂,从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,优选松香酸类。所谓“松香酸类”,是指松香酸、歧化松香酸、歧化松香酸的碱金属盐(例如歧化松香酸钾)等。作为歧化松香酸的构成成分,可举出倍半萜、8,5-异海松酸、二氢海松酸、裂环脱氢松香酸、二氢松香酸、脱异丙基脱氢松香酸、脱甲基脱氢松香酸等。作为脂肪酸类,可举出脂肪酸(例如碳原子数6~22的饱和或不饱和的脂肪酸)、脂肪酸的金属盐(例如月桂基硫酸钠)等。

[0064] 作为乳化剂,从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,优选芳香族磺酸甲醛缩合物的金属盐,更优选 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐。 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐为通常使用的乳化剂,通过少量添加,从而使得稳定性提高,制造过程中不发生凝集及析出,能够稳定地制造胶乳。作为可优选使用的其他乳化剂,例如,可举出由歧化松香酸的碱金属盐与碳原子数6~22的饱和或不饱和的脂肪酸的混合物形成的碱皂水溶液。

[0065] 乳液聚合开始时的乳化液(例如水性乳化液)的pH优选为10.5以上。此处,所谓“乳化液”,是指即将开始乳液聚合之前的、氯丁二烯与其他成分(能够与氯丁二烯共聚的单体、

乳化剂、硫(S<sub>8</sub>)等)的混合液。“乳化液”还包括通过这些其他成分(能够与氯丁二烯共聚的单体、硫(S<sub>8</sub>)等)的后续添加、分批添加等而使其组成依次变化的情况。通过使乳化液的pH为10.5以上,从而能够防止聚合中的聚合物析出等,稳定地控制聚合。使用松香酸类作为乳化剂的情况下,能够特别合适地获得该效果。乳化液的pH可通过乳液聚合时存在的氢氧化钠、氢氧化钾等碱成分量来调节。

[0066] 从聚合控制性及生产率优异的观点考虑,乳液聚合的聚合温度优选为0~55℃,更优选为30~55℃。

[0067] 作为聚合引发剂,可以使用通常的自由基聚合中使用的过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过硫酸铵、过氧化氢等。例如,聚合以下述范围的聚合率(转化率)进行,接着,加入聚合终止剂(聚合抑制剂)使其终止。

[0068] 从生产率优异的观点考虑,聚合率优选为60%以上,更优选为70%以上。从抑制会对得到的硫改性氯丁橡胶的加工性造成影响的支链结构的发展或凝胶的生成的观点考虑,聚合率优选为95%以下,更优选为90%以下。从上述观点考虑,聚合率优选为60~95%,更优选为70~90%。

[0069] 作为聚合终止剂,可举出二乙基羟胺、硫代二苯基胺、4-叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。聚合终止剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

#### [0070] (塑化工序)

[0071] 塑化工序中,将聚合工序中得到的聚合物与咪唑混合。塑化工序中,通过使聚合工序中得到的聚合物与咪唑反应,从而能够将聚合物塑化,例如,通过向聚合工序中得到的聚合液中添加咪唑,从而能够将聚合液中的聚合物塑化。塑化工序中,例如,通过使聚合物(例如聚合物的主链)中存在的硫(例如多硫醚键(S<sub>2</sub>~S<sub>8</sub>))与咪唑反应,从而能够在形成来自咪唑的上述末端官能团A的同时,将聚合物切断或解聚。以下,将用于将聚合物切断或解聚的化学试剂称为“增塑剂”。就将由塑化工序得到的硫改性氯丁橡胶进行硫化所得的硫化物而言,耐焦烧性良好,得到的硫化物的压缩永久变形及发热性的物性均衡性良好。

[0072] 作为咪唑,可以自由地选择使用1种或2种以上的已知咪唑。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,咪唑优选包含选自2-巯基咪唑、2-巯基苯并咪唑、N-环己基-1H-苯并咪唑-2-亚磺酰胺、2-甲氧基羰基氨基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基-5-甲氧基苯并咪唑、2-巯基-5-羧基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑-5-磺酸钠二水合物、2-巯基-5-硝基苯并咪唑、及2-巯基-5-氨基苯并咪唑中的至少一种化合物。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,咪唑优选包含苯并咪唑。

[0073] 咪唑的使用量(添加量)相对于聚合物(例如聚合液中的聚合物)100质量份而言优选为0.2~3质量份。通过使咪唑的使用量为0.2质量份以上,从而得到的硫化物的耐焦烧性容易提高,并且容易降低压缩永久变形。通过使咪唑的使用量为3质量份以下,容易得到适度的门尼粘度的硫改性氯丁橡胶组合物,结果,容易提高硫化成型性。通过使咪唑的使用量为0.2~3质量份,容易将硫改性氯丁橡胶中的末端官能团A的含量调节为0.01~0.50质量%(例如0.05~0.40质量%;基准:硫改性氯丁橡胶的总量),并且容易将硫改性氯丁橡胶组合物中的咪唑的含量(残留量)调节为0.0010~0.2500质量份(例如0.0050~0.2000质量份;基准:硫改性氯丁橡胶100质量份)。

[0074] 塑化工序中,可以并用咪唑及二硫化烷基黄原酸酯作为增塑剂。塑化工序中,可以将聚合工序中得到的聚合物、咪唑与二硫化烷基黄原酸酯混合,可以使聚合工序中得到的聚合物、咪唑与二硫化烷基黄原酸酯反应。由此,二硫化烷基黄原酸酯与咪唑反应,与使用咪唑单体或二硫化烷基黄原酸酯单体的情况相比,可形成与聚合物中的硫(例如多硫醚键)的反应性高的反应物,能够容易地调节门尼粘度。通过使反应物与聚合物中的硫(例如多硫醚键;例如聚合物的主链中的硫)反应,能够合适地形成来自咪唑的上述末端官能团A、和来自二硫化烷基黄原酸酯的上述末端官能团B。

[0075] 作为二硫化烷基黄原酸酯,可以自由地选择使用1种或2种以上的已知二硫化烷基黄原酸酯。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,二硫化烷基黄原酸酯优选包含二硫化二烷基黄原酸酯,更优选包含至少一个烷基的碳原子数为1~6的二硫化二烷基黄原酸酯,进一步优选包含至少一个烷基的碳原子数为2~4的二硫化二烷基黄原酸酯。从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,二硫化烷基黄原酸酯优选包含选自二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二乙基黄原酸酯、二硫化二丙基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯、及二硫化二丁基黄原酸酯中的至少一种化合物。

[0076] 二硫化烷基黄原酸酯的使用量(添加量)没有特别限定,相对于聚合物(例如聚合液中的聚合物)100质量份而言,优选为0~6质量份,更优选大于0质量份且为6质量份以下,进一步优选为0.5~3质量份。通过使二硫化烷基黄原酸酯的使用量在上述范围内,从而得到的硫改性氯丁橡胶组合物的门尼粘度的控制变得更容易,得到的硫化物的耐焦烧性进一步提高,压缩永久变形及发热性进一步降低。通过使二硫化烷基黄原酸酯的使用量为0~6质量份,容易将硫改性氯丁橡胶中的末端官能团B的含量调节为0.50质量%以下(例如0.40质量%以下;基准:硫改性氯丁橡胶的总量),并且容易将硫改性氯丁橡胶组合物中的二硫化烷基黄原酸酯的含量(残留量)调节为2.00质量份以下(例如1.50质量份以下;基准:硫改性氯丁橡胶100质量份)。

[0077] 可以利用通常的方法对经过上述塑化工序的聚合液进行冷却、pH调节、冷冻、干燥等,从而得到硫改性氯丁橡胶。

[0078] <硫改性氯丁橡胶组合物、硫化物及成型品>

[0079] 本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶组合物含有本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶,还含有硫改性氯丁橡胶以外的成分。本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶组合物可以含有未反应的增塑剂(咪唑、二硫化烷基黄原酸酯等)。作为增塑剂,可以使用关于塑化工序而在上文陈述的增塑剂。

[0080] 硫改性氯丁橡胶组合物中的咪唑的含量(属于咪唑的化合物的总量;例如残留量)相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言优选为下述的范围。另外,硫改性氯丁橡胶组合物中的特定咪唑(例如,如上文所示例的各咪唑;2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-羧基苯并咪唑等)的含量相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言优选为下述的范围。咪唑的含量(例如未反应的咪唑的残留量)可以通过塑化工序中使用的咪唑的量、塑化工序的塑化时间及塑化温度等来调节。

[0081] 从得到的硫化物的耐焦烧性提高、压缩永久变形及发热性进一步降低的观点考虑,咪唑的含量优选为0.0010质量份以上、0.0030质量份以上、0.0040质量份以上、0.0050

质量份以上、0.0060质量份以上、0.0100质量份以上、0.0150质量份以上、0.0200质量份以上、0.0210质量份以上、0.0250质量份以上、0.0300质量份以上、0.0400质量份以上、0.0500质量份以上、或0.0550质量份以上。从得到的硫化物的耐焦烧性提高、压缩永久变形及发热性进一步降低的观点考虑,咪唑的含量优选为0.2500质量份以下、0.2100质量份以下、0.2000质量份以下、0.1800质量份以下、0.1700质量份以下、0.1500质量份以下、或0.1300质量份以下。从上述观点考虑,咪唑的含量优选为0.0010~0.2500质量份、或0.0050~0.2000质量份。从降低压缩永久变形及发热性的同时硫化物还容易获得更优异的耐焦烧性的观点考虑,咪唑的含量优选为0.0600质量份以上、0.0700质量份以上、0.0800质量份以上、0.0900质量份以上、0.1000质量份以上、0.1100质量份以上、或0.1200质量份以上。咪唑的含量可以为0.1300质量份以上、0.1500质量份以上、0.1700质量份以上、0.1800质量份以上、0.2000质量份以上、或0.2100质量份以上。咪唑的含量可以为0.1200质量份以下、0.1100质量份以下、0.1000质量份以下、0.0900质量份以下、0.0800质量份以下、0.0700质量份以下、0.0600质量份以下、0.0550质量份以下、0.0500质量份以下、0.0400质量份以下、0.0300质量份以下、0.0250质量份以下、0.0210质量份以下、0.0200质量份以下、0.0150质量份以下、0.0100质量份以下、0.0060质量份以下、0.0050质量份以下、或0.0040质量份以下。

[0082] 硫改性氯丁橡胶组合物中的二硫化烷基黄原酸酯的含量(属于二硫化烷基黄原酸酯的化合物的总量;例如残留量)相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言优选为下述的范围。另外,硫改性氯丁橡胶组合物中的特定二硫化烷基黄原酸酯(例如,如上文所示例的各二硫化烷基黄原酸酯;二硫化二异丙基黄原酸酯、二硫化二乙基黄原酸酯等)的含量相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言优选为下述的范围。二硫化烷基黄原酸酯的含量(例如未反应的二硫化烷基黄原酸酯的残留量)可以通过塑化工序中使用的二硫化烷基黄原酸酯的量、塑化工序的塑化时间及塑化温度等来调节。

[0083] 从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,二硫化烷基黄原酸酯的含量优选为2.00质量份以下、1.80质量份以下、1.50质量份以下、1.40质量份以下、1.00质量份以下、0.90质量份以下、0.80质量份以下、0.75质量份以下、0.70质量份以下、0.60质量份以下、0.50质量份以下、0.40质量份以下、0.30质量份以下、0.25质量份以下、或0.24质量份以下。二硫化烷基黄原酸酯的含量可以为0质量份,也可以大于0质量份。从上述观点考虑,二硫化烷基黄原酸酯的含量优选为0~2.00质量份、或0~1.50质量份。二硫化烷基黄原酸酯的含量大于0质量份时,从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,其含量优选为0.01质量份以上、0.05质量份以上、0.10质量份以上、0.15质量份以上、0.20质量份以上、或0.21质量份以上。二硫化烷基黄原酸酯的含量可以为0.23质量份以下、0.21质量份以下、0.20质量份以下、0.15质量份以下、0.10质量份以下、0.05质量份以下、或0.01质量份以下。二硫化烷基黄原酸酯的含量可以为0.23质量份以上、0.24质量份以上、0.25质量份以上、0.30质量份以上、0.40质量份以上、0.50质量份以上、0.60质量份以上、0.70质量份以上、0.75质量份以上、0.80质量份以上、0.90质量份以上、1.00质量份以上、1.40质量份以上、或1.50质量份以上。

[0084] 硫改性氯丁橡胶组合物中,二硫化烷基黄原酸酯的含量(例如残留量)D相对于咪唑的含量(例如残留量)C而言的质量比D/C优选为下述的范围。从得到的硫化物的耐焦烧

性、压缩永久变形及发热性的物性均衡性进一步良好的观点考虑,质量比D/C优选为100以下、80以下、60以下、50以下、40以下、30以下、20以下、10以下、5以下、4以下、或3.7以下。质量比D/C为0以上,从得到的硫化物的耐焦烧性、压缩永久变形及发热性的物性均衡性进一步良好的观点考虑,优选大于0,更优选为0.1以上、0.5以上、1以上、1.5以上、或2以上。从上述观点考虑,质量比D/C优选为0~100、或0~60。质量比D/C可以为3.5以下、3以下、2.5以下、2以下、1.5以下、1以下、0.5以下、或0.1以下。质量比D/C可以为2.5以上、3以上、3.5以上、4以上、5以上、10以上、20以上、30以上、40以上、50以上、或60以上。

[0085] 硫改性氯丁橡胶组合物中的咪唑的含量及二硫化烷基黄原酸酯的含量可通过实施例中记载的步骤进行定量。

[0086] 硫改性氯丁橡胶组合物可以含有硫化剂、加工助剂、稳定剂、金属化合物、增塑剂、填充剂等添加剂。

[0087] 作为硫化剂,可举出金属氧化物等。作为金属氧化物,可举出氧化锌、氧化镁、氧化铅、四氧化三铅、三氧化铁、二氧化钛、氧化钙、水滑石等。硫化剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。相对于硫改性氯丁橡胶100质量份,硫化剂的含量优选为3~15质量份。

[0088] 作为加工助剂,可举出硬脂酸等脂肪酸;聚乙烯等石蜡系加工助剂;脂肪酰胺等。加工助剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。加工助剂的含量相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言优选为0.5~5质量份。

[0089] 为了防止贮存时门尼粘度发生变化,硫改性氯丁橡胶组合物可以含有稳定剂(例如少量的稳定剂)。作为稳定剂,可以自由地选择使用1种或2种以上的可在氯丁橡胶中使用的已知稳定剂。作为稳定剂,可举出苯基- $\alpha$ -萘基胺、辛基化二苯基胺、2,6-二叔丁基-4-苯基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)等。作为稳定剂,从容易得到耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物的观点考虑,优选为选自辛基化二苯基胺及4,4'-硫代双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)中的至少一种。

[0090] 金属化合物是为了调节硫改性氯丁橡胶的硫化速度、或者为了吸附因硫改性氯丁橡胶的脱盐酸反应所产生的氯化氢等氯源从而抑制硫改性氯丁橡胶劣化而可添加的化合物。作为金属化合物,可以使用锌、钛、镁、铅、铁、铍、钙、钡、锗、锆、钒、钼、钨等的氧化物或氢氧化物等。金属化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0091] 金属化合物的含量没有特别限定,相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言,优选为3~15质量份的范围。通过将金属化合物的含量调节为该范围,从而能够提高得到的硫改性氯丁橡胶组合物的机械强度。

[0092] 增塑剂是为了降低硫改性氯丁橡胶的硬度、改善其低温特性而可添加的成分。另外,使用硫改性氯丁橡胶组合物来制造海绵时,还能够提高该海绵的手感。作为增塑剂,可举出邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯{别名:己二酸双(2-乙基己基)酯}、白油、硅油、环烷油、芳香油、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯等。增塑剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0093] 增塑剂的含量没有特别限定,相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言,优选为50质量份以下的范围。通过将增塑剂的含量调节至该范围内,从而能够得到在维持所得的硫改性氯丁橡胶的撕裂强度的同时、耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化

物。

[0094] 填充剂是作为硫改性氯丁橡胶的增强材料可添加的成分。作为填充剂,可举出炭黑、二氧化硅、粘土、滑石、碳酸钙等。填充剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0095] 填充剂的含量没有特别限定,相对于硫改性氯丁橡胶100质量份而言,优选为100质量份以下的范围。通过将填充剂的含量调节至该范围,从而能够得到在合适地维持硫改性氯丁橡胶组合物的成型加工性的同时、耐焦烧性优异、并且压缩永久变形及发热性降低了的硫化物。

[0096] 硫改性氯丁橡胶组合物的门尼粘度( $ML_{1+4}$ ,100°C)没有特别限定,优选为下述的范围。从容易维持硫改性氯丁橡胶组合物的加工性的观点考虑,门尼粘度优选为10以上、15以上、20以上、25以上、或30以上。从容易维持硫改性氯丁橡胶组合物的加工性的观点考虑,门尼粘度优选为100以下、90以下或80以下。从上述观点考虑,门尼粘度优选为10~100、或20~80。门尼粘度可以为25以上或30以上。门尼粘度可以为75以下、70以下、65以下、60以下、55以下或50以下。硫改性氯丁橡胶组合物的门尼粘度可以通过增塑剂的添加量、塑化工序的时间及塑化温度等来调节。

[0097] 本实施方式涉及的硫化物为本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶的硫化物、或本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶组合物的硫化物,通过对本实施方式涉及的硫改性氯丁橡胶、或硫改性氯丁橡胶组合物中的硫改性氯丁橡胶实施硫化处理来得到。

[0098] 本实施方式涉及的成型品为由本实施方式涉及的硫化物形成的成型品,可以通过将本实施方式涉及的硫化物成型而得到。作为成型品,可举出传动带、传送带、防振橡胶、空气弹簧(例如汽车用空气弹簧)、软管(软管制品)、海绵(海绵制品)等。可以在将硫改性氯丁橡胶组合物的构成成分(硫改性氯丁橡胶、金属化合物、增塑剂、填充剂等)混合后,成型为所期望的形状,进而实施硫化处理而得到成型品。另外,也可以在将硫改性氯丁橡胶组合物的构成成分混合后,实施硫化处理,进而成型为所期望的形状而得到成型品。硫改性氯丁橡胶组合物的构成成分可以使用辊、班布里混合器、挤出机等来混合。

[0099] 实施例

[0100] 以下,基于实施例来更详细地说明本发明。以下说明的实施例表示本发明的代表性实施例的一例,本发明的范围并不由此狭窄地解释。

[0101] <硫改性氯丁橡胶的制作>

[0102] (实施例1)

[0103] 向内容积30L的聚合罐中添加氯丁二烯100质量份、硫0.55质量份、纯水120质量份、歧化松香酸钾(HARIMA CHEMICALS, INC.制)4.00质量份、氢氧化钠0.60质量份、及 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”:花王株式会社制)0.6质量份。聚合开始前的水性乳化液的pH为12.8。添加作为聚合引发剂的过硫酸钾0.1质量份后,于40°C的聚合温度,在氮气流下进行乳液聚合。在转化率成为85%的时间点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.05质量份使聚合终止,由此得到氯丁二烯的聚合液。

[0104] 向得到的聚合液中,添加包含氯丁二烯(溶剂)5质量份、2-巯基苯并咪唑(增塑剂,商品名“NOCRAC MB”:大内新兴化学工业株式会社制)1质量份、二硫化二异丙基黄原酸酯(增塑剂,商品名“Sanbit DIX”:三新化学工业株式会社制)2质量份、 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(乳化剂)0.05质量份、及月桂基硫酸钠(乳化剂)0.05质量份的增塑剂乳化液,得到

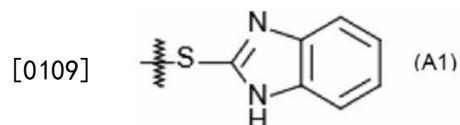
塑化前的硫改性氯丁二烯聚合物胶乳。该操作中,从能够进行更稳定的塑化的观点考虑,在使增塑剂溶解于氯丁二烯(溶剂)中而得到的增塑剂液中添加月桂基硫酸钠等而得到乳化状态的增塑剂乳化液后,在聚合液中添加该增塑剂乳化液。

[0105] 对得到的硫改性氯丁二烯聚合物胶乳进行减压蒸馏而将未反应的单体除去,然后一边搅拌一边于50℃的温度保持1小时进行塑化,由此得到含有硫改性氯丁橡胶的生橡胶(塑化后的胶乳)。“生橡胶”为可含有未反应的增塑剂等的硫改性氯丁橡胶组合物。

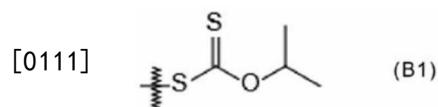
[0106] [末端官能团的含量的分析]

[0107] 在将生橡胶冷却后,利用常规的冷冻-凝固法将聚合物分离,得到硫改性氯丁橡胶。以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,下述式(A1)表示的来自2-巯基苯并咪唑的末端官能团(咪唑末端基A1)的含量为0.13质量%,下述式(B1)表示的来自二硫化二异丙基黄原酸酯的末端官能团(黄原酸酯末端基B1)的含量为0.16质量%。

[0108] [化学式5]



[0110] [化学式6]



[0112] 硫改性氯丁橡胶中的末端官能团的含量利用以下的步骤进行定量。首先,用苯及甲醇将硫改性氯丁橡胶纯化,然后再次进行冷冻干燥,得到测定用试样。使用该测定用试样,按照JIS K-6239进行<sup>1</sup>H-NMR测定。针对得到的测定数据,以作为溶剂使用的氘代氯仿中的氯仿的峰(7.24ppm)为基准进行校正,基于经校正的测定数据,算出在5.60~5.75ppm和1.30~1.45ppm具有峰顶的各峰的面积而对末端官能团(咪唑末端基)的含量进行了定量。以作为溶剂使用的氘代二甲基亚砜中的二甲基亚砜的峰(2.49ppm)为基准进行校正,基于经校正的测定数据,算出在6.99~7.23ppm具有峰顶的峰的面积而对末端官能团(黄原酸酯末端基)的含量进行了定量。

[0113] [增塑剂的残留量的测定]

[0114] 利用以下的步骤,对相对于生橡胶中的硫改性氯丁橡胶100质量份而言的增塑剂的含量(残留量)进行定量。首先,将得到的生橡胶1.5g溶解于苯30mL中,然后滴加甲醇60mL。由此,使橡胶成分(聚合物成分)析出并将其从溶剂中分离,将含有非橡胶成分作为可溶于溶剂的成分的液相回收。针对析出物,再次利用同样的步骤进行苯溶解及甲醇滴加,由此将橡胶成分分离,将含有非橡胶成分作为可溶于溶剂的成分的液相回收。将第一次及第二次的液相混合后定容至200mL,得到所得液体作为测定用试样。将20μL的该测定用试样注入至液相色谱(LC,株式会社日立制作所制,泵:L-6200、L-600,UV检测器:L-4250)中。就液相色谱的流动相而言,一边改变乙腈及水的比率一边使用,以1mL/min的流速流动。作为柱,使用Inertsil ODS-3(Φ4.6×150mm,5μm,GL SCIENCES INC.制)。使用咪唑(测定波长:300nm)的标准液0.05ppm、0.1ppm及1.0ppm、和二硫化烷基黄原酸酯(测定波长:280nm)的标准液10ppm、50ppm及100ppm来确认峰检测时间,通过由其峰面积求出的标准曲线,求出定量

值。根据该定量值与分析中使用的样品量的比较,求出生橡胶中的未反应的咪唑及未反应的二硫化烷基黄原酸酯的含量。

[0115] (实施例2)

[0116] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为0.5质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为4质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0117] (实施例3)

[0118] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为2质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为1质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0119] (实施例4)

[0120] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为3质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0121] (实施例5)

[0122] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为0.5质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为5质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0123] (实施例6)

[0124] 将作为增塑剂的二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为1质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0125] (实施例7)

[0126] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为3质量份,未添加二硫化二异丙基黄原酸酯,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0127] (实施例8)

[0128] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为0.3质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为4质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0129] (实施例9)

[0130] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为0.3质量份,将塑化的保持时间从1小时变更为3小时,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0131] (实施例10)

[0132] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为1.5质量份,将塑化的保持时间从1小时变更为15分钟,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0133] (实施例11)

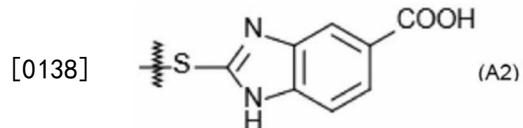
[0134] 将作为增塑剂的二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为4质量份,将塑化的保持时间从1小时变更为15分钟,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0135] (实施例12)

[0136] 作为增塑剂,将2-巯基苯并咪唑变更为下述式(A2)表示的2-巯基-5-羧基苯并咪

唑(商品名“2MB5C”：川口化学工业株式会社制),除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,来自2-巯基-5-羧基苯并咪唑的末端官能团(咪唑末端基A2)的含量为0.14质量%,上述的式(B1)表示的来自二硫化二异丙基黄原酸酯的末端官能团(黄原酸酯末端基B1)的含量为0.18质量%。

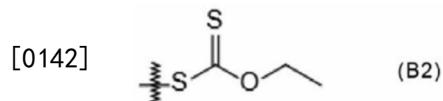
[0137] [化学式7]



[0139] (实施例13)

[0140] 作为增塑剂,将二硫化二异丙基黄原酸酯变更为下述式(B2)表示的二硫化二乙基黄原酸酯(Sigma-Aldrich公司制),除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,上述的式(A1)表示的来自2-巯基苯并咪唑的末端官能团(咪唑末端基A1)的含量为0.15质量%,来自二硫化二乙基黄原酸酯的末端官能团(黄原酸酯末端基B2)的含量为0.14质量%。

[0141] [化学式8]



[0143] (实施例14)

[0144] 作为增塑剂,将2-巯基苯并咪唑变更为上述的式(A2)表示的2-巯基-5-羧基苯并咪唑,并且将二硫化二异丙基黄原酸酯变更为上述的式(B2)表示的二硫化二乙基黄原酸酯(Sigma-Aldrich公司制),除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,来自2-巯基-5-羧基苯并咪唑的末端官能团(咪唑末端基A2)的含量为0.15质量%,来自二硫化二乙基黄原酸酯的末端官能团(黄原酸酯末端基B2)的含量为0.16质量%。

[0145] (比较例1)

[0146] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为3质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为6质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0147] (比较例2)

[0148] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为0.3质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为0.3质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0149] (比较例3)

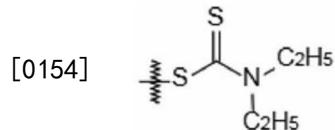
[0150] 将作为增塑剂的2-巯基苯并咪唑的添加量从1质量份变更为0.5质量份,将二硫化二异丙基黄原酸酯的添加量从2质量份变更为6质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。

[0151] (比较例4)

[0152] 作为增塑剂,将2-巯基苯并咪唑及二硫化二异丙基黄原酸酯变更为下述式表示的

二硫化四乙基秋兰姆,将其添加量变更为2.5质量份,除此以外,利用与实施例1同样的方法,得到生橡胶。以硫改性氯丁橡胶的总量为基准,来自二硫化四乙基秋兰姆的末端官能团的含量为0.26质量%。

[0153] [化学式9]



[0155] <门尼粘度的测定>

[0156] 针对实施例1~14及比较例1~4的生橡胶,按照JIS K 6300-1,在L型转子的预热时间为1分钟、旋转时间为4分钟、试验温度为100℃的条件下,进行门尼粘度( $ML_{1+4}$ )的测定。比较例1的生橡胶的门尼粘度过低,无法测定。

[0157] <评价>

[0158] (样品的制作)

[0159] 使用8英寸辊,在实施例1~14及比较例1~4的生橡胶100质量份中,混合硬脂酸1.0质量份、辛基化二苯基胺2.0质量份、氧化镁4.0质量份、炭黑(GPF)40质量份、及氧化锌5.0质量份,然后,于160℃进行20分钟加压交联,制作评价用的样品(硫化物)。比较例1中,由于生橡胶的门尼粘度过低故而无法制作样品,因此未进行各评价。

[0160] (耐焦烧性)

[0161] 针对上述的各样品,按照JIS K 6300-1,实施门尼焦烧试验。

[0162] (压缩永久变形)

[0163] 针对上述的各样品,按照JIS K 6262,在100℃、72小时的试验条件下测定压缩永久变形。

[0164] (发热性)

[0165] 发热性的评价利用古德里奇挠曲试验机(Goodrich Flexometer:JIS K 6265)进行。就古德里奇挠曲试验机而言,是对硫化橡胶等试验片施加动态反复负荷而评价由试验片内部发热引起的疲劳特性的试验方法,详细而言,是在一定的温度条件下对试验片施加静态初始载荷,进而施加一定振幅的正弦振动,测定随着时间的经过而变化的试验片的发热温度或蠕变量。按照JIS K 6265,在50℃、变形为0.175英寸、载荷为55磅、振动数为每分钟1800次的条件下,测定发热量( $\Delta T$ )。

[0166] <结果>

[0167] 将实施例的结果示于下述表1及表2,将比较例的结果示于下述表3。

[0168] [表1]

[0169]

硫改性氯丁橡胶 中的末端官能团 的含量	末端官能团A	咪唑末端基A1	实施例					
		咪唑末端基A2	1	2	3	4	5	6
	末端官能团B	黄原酸酯末端基B1	0.13	0.07	0.22	0.43	0.09	0.14
		黄原酸酯末端基B2	-	-	-	-	-	-
	B/A		0.16	0.26	0.07	0.12	0.43	0.05
	A+B		-	-	-	-	-	-
	生橡胶中的 塑化剂相对于 硫改性氯丁橡胶 100质量份而言 的含量	2-巯基苯并咪唑	-	1.23	3.71	0.32	0.28	4.78
		2-巯基-5-羧基苯并咪唑	0.29	0.33	0.29	0.55	0.52	0.19
		二硫化烷基 黄原酸酯(D)	0.094	0.021	0.122	0.178	0.049	0.057
		二硫化二异丙基 黄原酸酯	-	-	-	-	-	-
	D/C		0.51	0.81	0.24	0.44	1.35	0.21
	生橡胶的门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> 于 100°C)		-	5.4	38	2.0	2.5	27.5
	评价	焦烧时间 (125°C, t <sub>5</sub> )	-	51	44	50	18	21
		压缩永久变形 (100°C 72hr)	min	28	22	37	38	24
		发热性 (ΔT)	%	55	57	54	57	60
			°C	43	43	44	45	43
								45

[0170]

[表2]

[0171]

硫改性氯丁橡胶 中的末端官能团 的含量	末端官能团A	咪唑末端基A1	实施例					
		咪唑末端基A2	8	9	10	11	12	13
	末端官能团B	黄原酸酯末端基B1	0.04	0.08	0.38	0.1	-	0.15
		黄原酸酯末端基B2	-	-	-	-	0.14	-
	B/A		0.21	0.22	0.09	0.35	0.18	-
	A+B		-	-	-	-	0.14	0.16
	生橡胶中的 塑化剂相对于 硫改性氯丁橡胶 100质量份而言 的含量	2-巯基苯并咪唑	-	5.25	2.75	0.24	3.50	0.78
		2-巯基-5-羧基苯并咪唑	0.012	0.004	0.213	0.123	-	0.086
		二硫化烷基 黄原酸酯(D)	-	-	-	-	0.082	-
		二硫化二异丙基黄原酸酯	0.74	0.23	0.78	1.62	0.58	-
	D/C		-	61.7	53.5	3.7	13.2	7.1
	生橡胶的门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> 于 100°C)		-	55	51	27	23	46
	评价	焦烧时间 (125°C, t <sub>5</sub> )	min	21	22	33	24	27
		压缩永久变形 (100°C 72hr)	%	57	57	57	59	58
		发热性 (ΔT)	°C	44	43	45	44	42

[0172]

[表3]

[0173]

硫改性氯丁橡胶 中的末端官能团 的含量	末端官能团A	咪唑末端基A1	比较例			
		质量%	1	2	3	4
	末端官能团B	黄原酸酯末端基B1	0.33	0.06	0.05	-
		来自二硫化四乙基秋兰姆的末端官能团	0.29	0.02	0.32	-
	B/A		-	-	-	0.26
	A+B		0.88	0.33	6.40	-
	生橡胶中的塑化剂 相对于硫改性氯丁橡胶 100质量份而言的含量	2-巯基苯并咪唑	0.62	0.08	0.37	-
		二硫化烷基 黄原酸酯(D)	0.1430	0.0090	0.0320	-
		二硫化二异丙基黄原酸酯	0.84	0.14	1.44	-
		D/C	-	5.9	15.6	45
	生橡胶的门尼粘度 (ML <sub>1+4</sub> 于 100°C)		-	X	148	28
	评价	焦烧时间 (125°C, t <sub>5</sub> )	min	-	14	19
		压缩永久变形 (100°C 72hr)	%	-	64	62
		发热性 (ΔT)	°C	-	48	46

[0174]

如表1~3所示,能够确认使用实施例1~14的硫改性氯丁橡胶得到的硫化物的耐焦烧性优异,并且压缩永久变形及发热性降低。关于比较例1(虽然使用了咪唑,但硫改性氯

丁橡胶中的末端官能团的总含量(A+B)超过0.60质量%，门尼粘度过低，无法制作评价样品(硫化物)。