202409116

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202409116 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112125168 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 06 日

(51)Int. Cl.： *C08F210/12 (2006.01)* *C08L23/28 (2006.01)*
C09J123/28 (2006.01)

(30)優先權：2022/07/08 日本 2022-120004

(71)申請人：日商川口化學工業股份有限公司 (日本) KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：大貫毅 OHNUKI, TAKESHI (JP) ；宇津木洋平 UTSUGI, YOUHEI (JP) ；蛭沼靖之 HIRUNUMA, YASUYUKI (JP) ；齋藤杏 SAITO, ANZU (JP) ；辻本和生 TSUJIMOTO, KAZUO (JP)

(74)代理人：周良吉；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

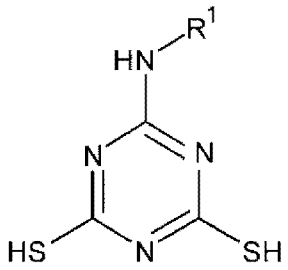
氯化丁基橡膠用交聯劑

(57)摘要

本發明提供交聯反應速度快、橡膠彈性優異的氯化丁基橡膠用交聯劑。

若將以下列化學式(1)表示之一級胺基三二硫醇作為交聯劑而使用於氯化丁基橡膠組成物 ，則能夠加快交聯反應速度，且可得到橡膠彈性優異的交聯橡膠。

[化1]



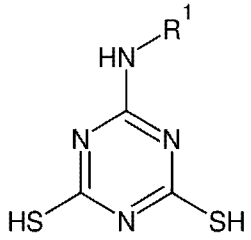
(1)

(此處，R^1 表示碳數為 6 ～ 10 的直鏈或經分枝之烴基。)

There is provided a cross-linking agent for chlorinated butyl rubber that accelerates the cross-linking reaction and achieves excellent rubber elasticity.

Primary aminotriazine dithiol represented by Chemical Formula (1) below is used as a cross-linking agent for a chlorinated butyl rubber composition. The use of this cross-linking agent makes it possible to accelerate the cross-linking reaction and achieve cross-linked rubber with excellent rubber elasticity.

[Chemical Formula 1]

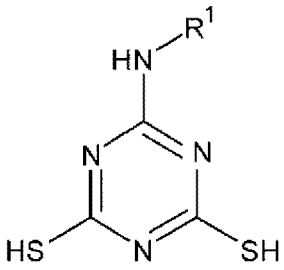


(1)

where R ^{1}is a linear or branched hydrocarbon group having 6 to 10 carbon atoms.

特徵化學式：

[化1]



(1)

20240911
專利案號：112125168
20240911

【發明摘要】

【中文發明名稱】　氯化丁基橡膠用交聯劑

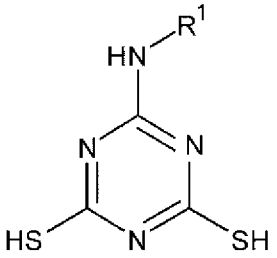
【英文發明名稱】　CROSS-LINKING AGENT FOR CHLORINATED BUTYL RUBBER

【中文】

本發明提供交聯反應速度快、橡膠彈性優異的氯化丁基橡膠用交聯劑。

若將以下列化學式(1)表示之一級胺基三吡二硫醇作為交聯劑而使用於氯化丁基橡膠組成物，則能夠加快交聯反應速度，且可得到橡膠彈性優異的交聯橡膠。

[化1]



(1)

(此處，R^1表示碳數為6～10的直鏈或經分枝之烴基。)

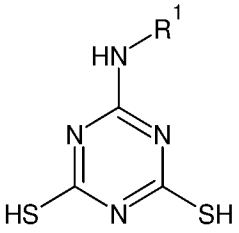
【英文】

There is provided a cross-linking agent for chlorinated butyl rubber that accelerates the cross-linking reaction and achieves excellent rubber elasticity.

Primary aminotriazine dithiol represented by Chemical Formula (1) below is used as a cross-linking agent for a chlorinated butyl rubber composition. The use of this

cross-linking agent makes it possible to accelerate the cross-linking reaction and achieve cross-linked rubber with excellent rubber elasticity.

[Chemical Formula 1]



(1)

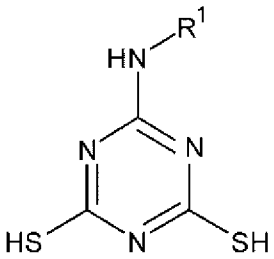
where R^1 is a linear or branched hydrocarbon group having 6 to 10 carbon atoms.

【指定代表圖】　　無

【代表圖之符號簡單說明】　　無

【特徵化學式】

[化1]



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】　氯化丁基橡膠用交聯劑

【英文發明名稱】　CROSS-LINKING AGENT FOR CHLORINATED BUTYL RUBBER

【技術領域】

【0001】

本發明係關於氯化丁基橡膠用的交聯劑，更具體而言，係關於製造以氯化丁基橡膠組成物構成之醫療用橡膠產品時理想的交聯劑。

【先前技術】

【0002】

鹵化丁基橡膠，物質的三態(氣體、液體、固體)的不穿透性優異，為使用於管材、填料及密封材料等之橡膠材料。

【0003】

又，這樣的特性，作為醫療用的橡膠產品，例如小瓶的橡膠栓、注射器的墊片的材料亦是理想的。

【0004】

鹵化丁基橡膠，能夠區分為經氯化者與經溴化者，它們在一些特徵方面有差異。

【0005】

例如，溴化丁基橡膠(以下簡稱為BIIR)，交聯反應性高，能夠在短時間內進行交聯，因此在生產性方面比氯化丁基橡膠(以下簡稱為CIIR)更為有利，但摻合

環氧化大豆油等添加劑作為穩定劑，有對於前述添加劑的水之溶解性(以下，將「對於水之溶解性」簡單稱為「溶解性」。)變成問題之情況。

【0006】

另一方面，CIIR在生產性方面比BIIR差，但不需要摻合穩定劑，因此在添加劑的溶解性方面比BIIR更為有利。

【0007】

又，使鹵化丁基橡膠交聯之交聯方式有數種，依交聯劑的種類，可列舉例如：硫交聯、過氧化物交聯、金屬氧化物交聯、樹脂交聯、胺交聯、硫醇交聯等，醫療用途中，因需要確保對於生物之安全性，故重視前述交聯劑的溶解性，因此經常使用溶解性小的硫醇交聯。此處，前述交聯劑亦包含在鹵化丁基橡膠中之添加劑之一。

【0008】

就硫醇交聯中之具體的交聯劑而言，使用胺基三吡二硫醇化合物，尤其是6-(二正丁基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇(以下，簡稱為「BSH」。)有市售，且常使用(專利文獻1)。

【0009】

由於以上情況，以往的醫療用橡膠產品，例如橡膠栓、墊片材料中，尤其是針對要求溶解性小者係選擇CIIR，並使用BSH作為其交聯劑。

【0010】

然而，此CIIR與BSH的組合，添加劑的溶解性小，且極為優異，但因交聯反應速度慢，而生產性低，因此要求交聯反應速度更快的交聯劑。

【0011】

而且，對應於近來的醫療用橡膠產品的旺盛需求，在確保對於生物之安全性的同時，需要滿足該需求，因此需要添加劑的溶解性小，且交聯反應速度更快的交聯劑。

【0012】

本發明之前，作為為可比BSH更為加快交聯反應速度的交聯劑之胺基三吡二硫醇化合物，有6-[雙(2-乙基己基)胺基]-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇(專利文獻2)，但分子量比BSH大，為了得到橡膠栓、墊片材料所要求之橡膠彈性，需要增加添加量。

【0013】

交聯劑添加量的增加，成為提高為產品之橡膠栓、墊片的製造成本之要素，因此能夠以與BSH幾乎同等以下的添加量來加快交聯反應速度，再者，交聯反應後的橡膠產品，要求可得到與使用了BSH時同等以上的橡膠彈性之新穎的交聯劑。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0014】

專利文獻1：日本特開2002-301133號公報

專利文獻2：日本特開2014-237797號公報

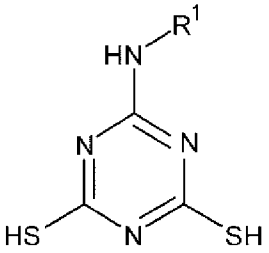
【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0015】

本案發明人們為了解決上述課題而仔細研究，結果完成了本發明。即，藉由使用下列化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物作為交聯劑，可兼顧加快氯化丁基橡膠組成物的交聯反應速度、及賦予高橡膠彈性。

[化1]



(1)

(此處，R^1表示碳數為6～10的直鏈或經分枝之烴基。)

【0016】

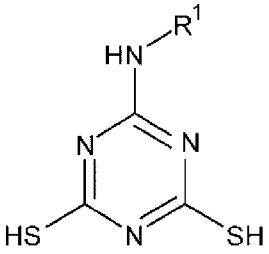
從而，本發明鑑於上述情況，提供交聯反應速度快、橡膠彈性優異的氯化丁基橡膠用交聯劑。

〔解決課題之方式〕

【0017】

本發明提供下列化學式(1)表示之氯化丁基橡膠用交聯劑。

[化2]



(1)

(此處，R^1表示碳數為6～10的直鏈或經分枝之烴基。)

【0018】

前述橡膠組成物，相對於100重量份的氯化丁基橡膠，較佳為摻合0.01～10重量份的前述化學式(1)表示之化合物。

【0019】

較佳為將前述橡膠組成物予以交聯而得之橡膠產品。

【0020】

較佳為以前述橡膠組成物構成之醫療用橡膠組成物。

【0021】

較佳為將前述醫療用橡膠組成物予以交聯而得之醫療用橡膠產品。

〔發明之效果〕

【0022】

根據本發明，若使用前述化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物作為氯化丁基橡膠組成物的交聯劑，則添加劑的溶解性小，且能夠使高彈性的醫療用橡膠產品的生產性提升。

【圖式簡單說明】

【0023】

[圖1]顯示各實施例及各比較例的硫化時間與橡膠彈性的關係圖。

【實施方式】

【0024】

以下，針對本發明的具體的實施形態進行說明。

【0025】

本發明中成為基底之橡膠成分為氯化丁基橡膠(CIIR)，能夠單獨使用，但除此之外，亦能夠以賦予該等橡膠的特性作為目的，摻合溴化丁基橡膠(BIIR)、合成聚異戊二烯橡膠(IR)、苯乙烯-丁二烯共聚橡膠(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)、乙烯-丙烯二烯共聚橡膠(EPDM)、聚異丁烯橡膠(IIR)等橡膠成分來使

用。摻合其他橡膠成分來使用時，成為基底之橡膠成分的CIIR，相對於100重量份的全部橡膠成分，至少在50重量份以上的範圍使用，較佳為在80重量份以上的範圍使用，進一步較佳為在95重量份以上的範圍使用。

【0026】

本發明中之交聯劑，為前述化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物，相對於100重量份的氯化丁基橡膠，在0.01～10重量份，較佳為在0.5～5重量份的範圍使用。

【0027】

又，前述化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物，亦能夠單獨使用，亦能夠任意併用其他交聯劑來使用。併用其他交聯劑來使用時，100重量%的前述化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物中，能夠在50重量%以下的範圍進行取代，較佳為在30重量%以下的範圍進行取代，進一步較佳為在10重量%以下的範圍進行取代。

【0028】

另一方面，具有化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物中之R^1的碳數在本發明外之5以下的直鏈或經分枝之烴基之胺基三吡二硫醇化合物，對於CIIR亦有交聯作用，但不能說交聯反應速度是充分地快。

【0029】

又，具有前述R^1的碳數為11以上的直鏈或經分枝之烴基之胺基三吡二硫醇化合物，對於CIIR亦有交聯作用，但橡膠彈性會降低，無法得到充分高的橡膠彈性。

【0030】

再者，使用加成了脂環式或芳香族的烴基之胺基三吡二硫醇化合物作為交聯劑時，即使前述R^1的碳數為6～10的範圍內，仍不能說交聯反應速度是充分地快，而且，也不能說橡膠彈性是充分地高。

【0031】

本發明中限定之一級胺基三吡二硫醇化合物，在得到快交聯反應速度與高橡膠彈性的同時，優異之處是在醫療用途的產品中受到重視之添加劑的溶解性小，也不會成為亞硝胺的產生源。

【0032】

另外，針對為了得到以氯化丁基橡膠作為主體之醫療用橡膠組成物所必要的摻合劑並無特別限制，例如，即使是對於使用了BSH作為交聯劑之現有的橡膠組成物，藉由單純地從BSH置換為本發明所限定之一級胺基三吡二硫醇化合物，仍能夠得到本發明之效果。

〔實施例〕

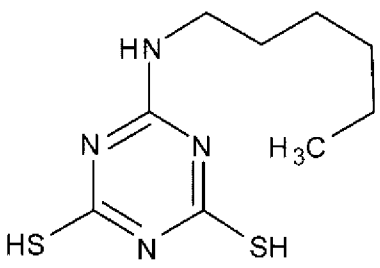
【0033】

以下，列舉實施例以進一步具體地進行說明，但本發明當然完全不被實施例所限定。

【0034】

下列化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例。

[化3]



(1-1)

將90.2g(489mmol)的三聚氰氯與165g的甲苯放入燒瓶中，冷卻至5℃以下並進行攪拌。使49.6g(490mmol)的己胺(碳數6，直鏈)溶解於165g的甲苯並在20℃以下滴加於其中，在相同溫度攪拌2小時。攪拌結束後，添加氫氧化鈉水溶液並進行分層，一邊攪拌有機層一邊升溫至50℃。於其中滴加硫氫化鈉，攪拌1小時。之後，滴加30wt%硫酸，使結晶析出。得到之結晶，進行過濾、清洗，在80℃使其乾燥以得到96.0g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

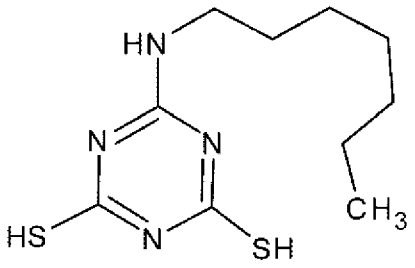
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

13.9, 22.1, 25.8, 28.5, 30.9, 40.4, 149.8, 173.7, 182.9

【0035】

下列化學式(1-2)表示之實施例2的化合物6-(正庚基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化4]



(1-2)

以化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用56.5g(490mmol)的庚胺(碳數7，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到107g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

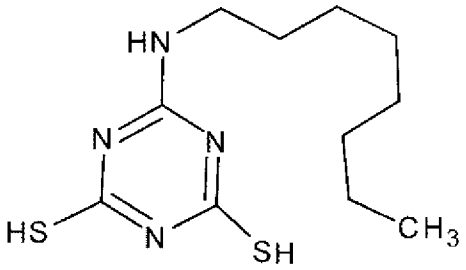
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

14.2, 22.2, 26.3, 28.5, 28.7, 31.4, 40.5, 150.0, 174.0, 182.9

【0036】

下列化學式(1-3)表示之實施例3的化合物6-(正辛基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化5]



(1-3)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用63.8g(494mmol)的辛胺(碳數8，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到84.5g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

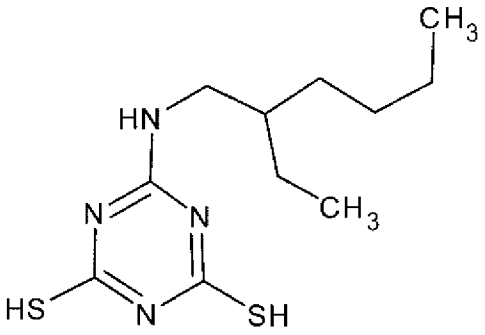
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

14.0, 22.1, 26.1, 28.6, 28.7, 28.7, 31.3, 40.4, 149.8, 173.5, 183.1

【0037】

下列化學式(1-4)表示之實施例4的化合物6-(2-乙基己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化6]



(1-4)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用64.3g(497mmol)的2-乙基己胺(碳數8，分枝)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到120g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

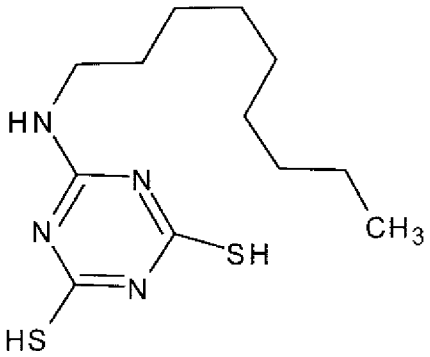
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

10.7, 14.0, 22.5, 23.5, 28.2, 30.1, 38.3, 43.0, 150.0, 173.2, 183.2

【0038】

下列化學式(1-5)表示之實施例5的化合物6-(壬基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化7]



(1-5)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例中，使用70.2g(490mmol)的壬胺(碳數9，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到94.6g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

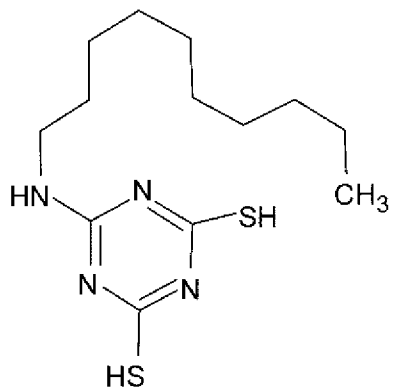
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

14.2, 22.3, 26.3, 28.7, 28.9 (2C), 29.2, 31.5, 40.5, 150.0, 173.8, 183.1

【0039】

下列化學式(1-6)表示之實施例6的化合物6-(癸基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例。

[化8]



(1-6)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用77.1g(490mmol)的癸胺(碳數10，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到101g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

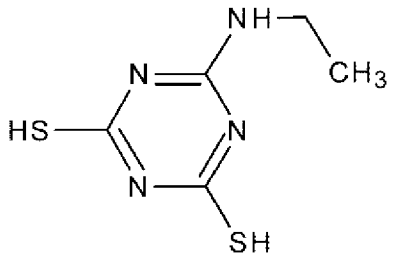
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

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】

下列化學式(2-1)表示之比較例2的化合物6-(乙基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化9]



(2-1)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用22.1g(490mmol)的乙胺(碳數2，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到42.4g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

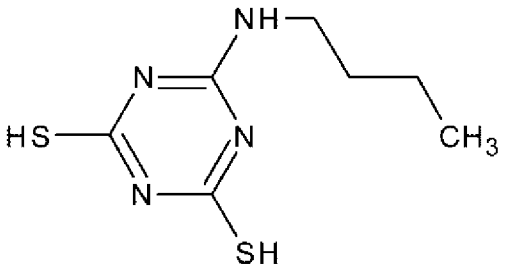
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

14.6, 35.7, 149.8, 173.9, 183.1

【0041】

下列化學式(2-2)表示之比較例3的化合物6-(正丁基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例。

[化10]



(2-2)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例中，使用35.8g(490mmol)的丁胺(碳數4，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到76.4g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

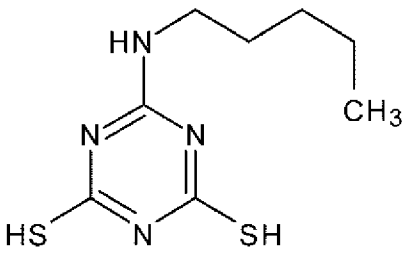
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

13.8, 19.5, 30.8, 40.2, 150.0, 174.1, 182.8

【0042】

下列化學式(2-3)表示之比較例4的化合物6-(正戊基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例。

[化11]



(2-3)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用42.7g(490mmol)的戊胺(碳數5，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到100g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

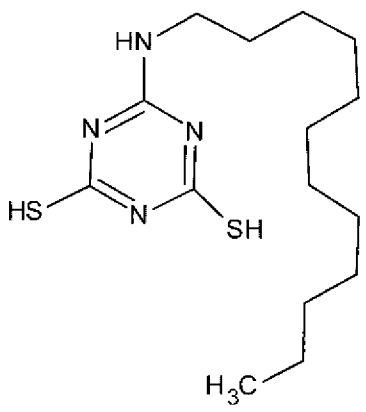
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

14.1, 22.0, 28.4, 28.5, 40.5, 149.9, 173.7, 183.4

【0043】

下列化學式(2-4)表示之比較例5的化合物6-(正十二基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化12]



(2-4)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例中，使用90.7g(490mmol)的十二胺(碳數12，直鏈)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到82.8g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

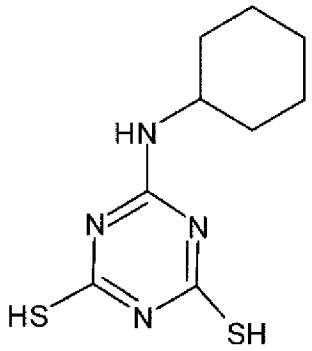
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

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】

下列化學式(2-5)表示之比較例6的化合物6-(環己基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例。

[化13]



(2-5)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇的合成例中，使用48.6g(490mmol)的環己胺(碳數6，脂環式)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到99.5g的為目標物之白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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)

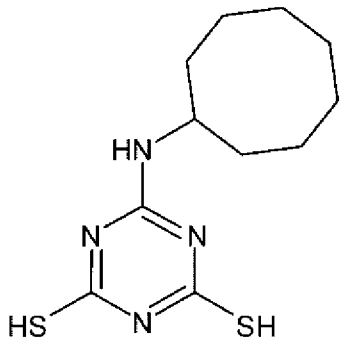
^{13}C-NMR(溶劑：DMSO-d_6)

24.2, 25.0, 32.0, 49.2, 149.2, 173.7, 183.3

【0045】

下列化學式(2-6)表示之比較例7的化合物6-(環辛基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例。

[化14]



(2-6)

化學式(1-1)表示之實施例1的化合物6-(正己基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇的合成例中，使用62.3g(490mmol)的環辛胺(碳數8，脂環式)代替己胺(碳數6，直鏈)，除此之外，相同地進行以得到110g的為目標物之微黃白色結晶。

顯示用以特定此化合物的結構之分析結果。

^{1}H-NMR(溶劑：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(溶劑：DMSO-d_6)

22.9, 24.8, 27.1, 30.9, 50.6, 148.9, 173.5, 183.1

【0046】

此外，比較例1的6-(二正丁基胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇(BSH)、及比較例8的6-(苯胺基)-1,3,5-三吩-2,4-二硫醇(以下簡稱為ASH，具有使用苯基(碳數6，芳香族)代替以化學式(1-1)表示之實施例1的化合物的己基(碳數6，直鏈)而成之化學結構)，使用市售品。

【0047】

接著針對使用了化合物之橡膠試驗結果進行敘述。

【0048】

將實施例1～6及比較例1～8的各橡膠組成物的摻合示於表1。量以重量份(phr)表示。實施例1～6為使用了以本發明中之化學式(1-1)～(1-6)表示之一級胺基三吩二硫醇化合物之組成。又，比較例1為使用了為以往一般使用之三吩交聯劑之BSH之組成，比較例2～7為使用了以化學式(2-1)～(2-6)表示之一級胺基三吩二硫醇化合物之組成，比較例8為使用了ASH之組成。

【0049】

各橡膠組成物依照利用密閉型混合機及開放式輥磨機之一般的混練方法進行製作，詳細而言，在班布里混合機中將填充劑等表1顯示之A步驟的藥品投入至氯化丁基橡膠中，進行混練，之後利用開放式輥添加表1顯示之B步驟的交聯劑，得到各橡膠組成物。

【0050】

[表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例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步驟	氯化丁基橡膠(CIIR)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	燒製黏土	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	氧化鋅	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	N990碳黑	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
	氧化鈣	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B步驟	化合物	2.0													
	化合物		2.0												
	化合物			2.0											
	化合物				2.0										
	化合物					2.0									
	化合物						2.0								
	ACTOR BSH[1]							2.0							
	化合物								2.0						
	化合物									2.0					
	化合物										2.0				
	化合物											2.0			
	化合物												2.0		
	化合物													2.0	
	ACTOR ASH[2]														2.0

1)6-(二正丁基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇(BSH，川口化學工業股份有限公司製)
2)6-(苯胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇(ASH，川口化學工業股份有限公司製)

【0051】

針對得到之各組成物，依據JIS K6300-2進行利用振動式硫化試驗機(流變計試驗)之硫化試驗。

【0052】

表2中顯示試驗溫度175℃、試驗時間30分鐘之ML(最小彈性扭矩)與MH(最大彈性扭矩)及tc10(10%硫化時間)與tc90(90%硫化時間)。又，根據該等數值，將採用MH作為橫軸，採用tc90作為縱軸而得者示於圖1。此處，MH作為橡膠彈性表示，tc90作為交聯反應速度的指標表示。

【0053】

[表2]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例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)	[分鐘]	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)	[分鐘]	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】

根據表2及圖1，實施例1～6與使用了習知的三吡系交聯劑之比較例1相比，因tc90較短且MH較高，可在短時間內進行交聯反應，且可得到高彈性的橡膠。

【0055】

又，比較例2～4，分別係化學式(1)表示之胺基三吡二硫醇化合物中之R^1的碳數為5以下的直鏈或經分枝之烴基，相對於比較例1之tc90較長，因此交聯反應速度變慢。再者，明白比較例5係前述R^1的碳數為11以上的直鏈或經分枝之烴基，相對於比較例1之tc90較短，因此交聯反應速度較快，但相對於比較例1的6.3，MH為5.7，因此橡膠彈性變低。再者，得知比較例6～8，前述R^1的碳數為6～10的範圍內，但R^1為脂環式或芳香族的烴基，相對於比較例1之tc90較長，且MH亦較小，因此交聯反應速度變慢，同時橡膠彈性變低。

【0056】

接著針對各橡膠組成物的交聯橡膠特性進行確認。

【0057】

表1所示之中，將實施例1、3、4、6、比較例1、2、3、5的橡膠組成物，利用硫化用加壓機，將交聯溫度固定設為175℃，同時將硫化時間設定為各tc90的1.5倍，將各橡膠組成物予以交聯。

【0058】

將得到之各交聯橡膠作為試驗試樣，依據JIS K6251及JIS K6253，進行針對拉伸特性及橡膠硬度的物理試驗。

【0059】

又，進行得到之交聯橡膠對於水之溶解性(過錳酸鉀消耗量)的試驗。

【0060】

具體而言，將2mm厚的交聯橡膠片衝製成1片直徑4.5cm的圓形與2片直徑3.6cm的圓形，將利用160mL的80°C的純水將此樣品進行萃取處理6小時後的萃取水作為試驗試樣，依據JIS T9010，測定過錳酸鉀消耗量。

【0061】

將各試驗結果示於表3。

【0062】

[表3]

		實施例1	實施例3	實施例4	實施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例5
• 硫化橡膠物性									
硫化條件 溫度	[°C]	175							
硫化條件 時間	[分鐘]	13.1	5.4	6.5	3.8	15.0	31.1	31.4	3.8
橡膠硬度	[JIS-A]	42	40	41	39	38	38	41	37
200%中間應力	[MPa]	2.2	2.0	1.8	1.7	1.6	1.7	2.0	1.5
斷裂應力	[MPa]	3.8	3.3	3.6	3.3	4.0	4.5	3.7	3.5
斷裂伸長率	[%]	347	345	378	398	457	496	378	443
• 對於水之溶解性									
過錳酸鉀消耗量	[mg/L]	0.0	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4

【0063】

根據表3，任一實施例皆具有比含有習知的交聯劑(BSH)之比較例1更高的橡膠硬度與中間應力(200%)，因此顯示高橡膠彈性。

【0064】

再者，顯示對於水之溶解性亦比含有習知的交聯劑(BSH)之比較例1小。

【0065】

以上，顯示氯化丁基橡膠組成物的摻合中使用之交聯劑中，對比於習知的6-(二丁基胺基)-1,3,5-三吡-2,4-二硫醇(BSH)，前述化學式(1)表示之一級胺基三吡

二硫醇化合物，可加快交聯反應速度，而且可得到高橡膠彈性且添加劑的溶解性小的橡膠產品。

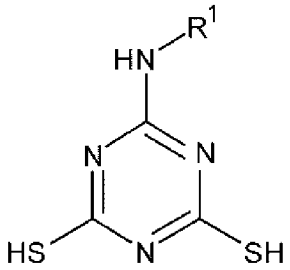
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氯化丁基橡膠用交聯劑，以下列化學式(1)表示；



(1)

此處，R^1表示碳數為6～10的直鏈或經分枝之烴基。

【請求項2】

一種橡膠組成物，其特徵為：相對於100重量份的氯化丁基橡膠，摻合0.01～10重量份的該化學式(1)表示之化合物。

【請求項3】

一種橡膠產品，係將如請求項2之橡膠組成物予以交聯而得。

【請求項4】

一種醫療用橡膠組成物，以如請求項2之橡膠組成物構成。

【請求項5】

一種醫療用橡膠產品，係將如請求項4之醫療用橡膠組成物予以交聯而得。

【發明圖式】

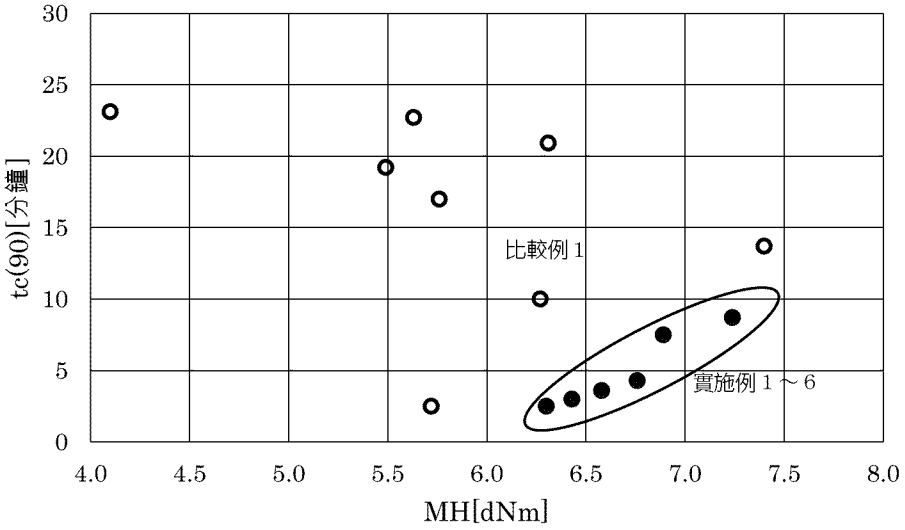

30
25
20
15
10
5
0
tc(90)[分鐘]
比較例 1
實施例 1～6
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
MH[dNm]

圖 1