

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 11 月 10 日 (10.11.2016)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2016/177327 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 11/00 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/080989
- (22) 国际申请日: 2016 年 5 月 4 日 (04.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510221849.6 2015 年 5 月 4 日 (04.05.2015) CN
- (71) 申请人: 电化株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 日本东京都中央区日本桥室町 2 丁目 1 番 1 号, Tokyo 〒1038338 (JP)。
- (72) 发明人: 山岸宇一郎 (YAMAGISHI, Uichiro); 日本新潟县糸鱼川市大字青海 2209 电气化学工业株式会社青海工厂内, Niigata 〒9490393 (JP)。户谷英树 (TOYA, Hideki); 日本新潟县糸鱼川市大字青海 2209 电气化学工业株式会社青海工厂内, Niigata 〒9490393 (JP)。藤井信彦 (FUJII, Nobuhiko); 日本新潟县糸鱼川市大字青海 2209 电气化学工业株式会社青海工厂内, Niigata 〒9490393 (JP)。张虹梅 (ZHANG, Hongmei); 中国上海市徐汇区华山路 1954 号上海交通大学徐汇校舍内, Shanghai 200030 (CN)。封驰 (FENG, Chi); 中国上海市徐汇区华山路 1954 号上海交通大学徐汇校舍内, Shanghai 200030 (CN)。张勇 (ZHANG, Yong); 中国上海市

徐汇区华山路 1954 号上海交通大学徐汇校舍内, Shanghai 200030 (CN)。

- (74) 代理人: 北京同达信恒知识产权代理有限公司 (TDIP & PARTNERS); 中国北京市海淀区知春路 7 号致真大厦 A1304-05 室, Beijing 100191 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: CHLOROPRENE RUBBER COMPOSITION, VULCANIZED MOULDED BODY AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 氯丁二烯橡胶组合物、硫化成型体及其用途

(57) Abstract: Provided is a chloroprene rubber composition comprising a reactant obtained by co-crosslinking polyvinyl chloride and polychloroprene, and the chloroprene rubber composition is able to obtain a vulcanized moulded body which does not impair the mechanical properties and which improves the oil resistance and heat resistance. The chloroprene rubber composition comprises a co-crosslinked body of modified polyvinyl chloride and polychloroprene obtained by carrying out a chemical reaction on polyvinyl chloride and a multifunctional nucleophilic reagent. The co-crosslinked body of modified polyvinyl chloride and polychloroprene is preferably a co-crosslinked body consisting of 5-45 parts by mass of the modified polyvinyl chloride and 55-95 parts by mass of the polychloroprene. The multifunctional nucleophilic agent is preferably at least one selected from thiol compounds.

(57) 摘要: 本发明提供一种包含聚氯乙烯与聚氯丁二烯进行共交联而得到的反应物的氯丁二烯橡胶组合物, 所述氯丁二烯橡胶组合物能够得到不损害机械特性、并使耐油耐热性提高的硫化成型体。所述氯丁二烯橡胶组合物包含: 使聚氯乙烯和多官能亲核试剂进行化学反应而得到的改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体。改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体优选为, 由 5~45 质量份的改性聚氯乙烯和 95~55 质量份的聚氯丁二烯组成的共交联体。多官能亲核试剂优选为从硫醇化合物中选出的至少一种。



WO 2016/177327 A1

氯丁二烯橡胶组合物、硫化成型体及其用途

本申请要求在 2015 年 5 月 04 日提交中国专利局、申请号为 201510221849.6、发明名称为“氯丁二烯橡胶组合物、硫化成型体及其用途”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种氯丁二烯橡胶组合物，该氯丁二烯橡胶组合物包含：使聚氯乙烯和多官能亲核试剂进行化学反应而得到的改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体。并且，本发明还涉及将该氯丁二烯橡胶组合物进行硫化成型而得到的硫化成型体、以及使用了该硫化成型体的机械用皮带、防振橡胶、橡胶轮胎等各种橡胶制品。

背景技术

由于氯丁二烯橡胶在机械特性、耐候性、阻燃性等物性平衡的方面优异且容易加工，所以被广泛用作各种汽车用部件、皮带、软管、防振橡胶等工业用橡胶部件的原材料。聚氯乙烯也被广泛用作廉价且机械物性或耐候性等优异的工业用材料。

由于氯丁二烯橡胶与聚氯乙烯的溶解度参数值相近、且均为极性高的高分子，因此通过在氯丁二烯橡胶中加入聚氯乙烯，由此可以期望在使采用氯丁二烯橡胶的各种制品的成本下降的同时，可得到一种耐油性、耐化学性、耐候性、耐火性等都提高的橡胶组合物。然而，实际上氯丁二烯橡胶的结晶性会成为障碍，导致这些化合物无法均匀混合。因此，人们研究了使氯丁二烯橡胶与聚氯乙烯相溶的技术。

作为用于使氯丁二烯橡胶与聚氯乙烯均匀混合的技术，已知有如下的方法：在氯丁二烯橡胶和聚氯乙烯的混合物中添加特定的化合物、并在特定温

度下进行多次混炼(参照非专利文献 1)。

另外,还已知使用过的农业用聚氯乙烯和天然橡胶(或合成橡胶)能够在特定温度下进行良好的混合(参照专利文献 1)。

现有技术文献

非专利文献

非专利文献 1: 日本橡胶协会志, 第 52 卷, 第 4 号, 70 ~ 76 页(1979 年)

专利文献

专利文献 1: 日本特开平 10-287750 号公报

发明内容

发明所要解决的课题

通过上述方法能够使聚氯乙烯与氯丁二烯橡胶相容。但是, 所得的制品的耐油性不充分, 需要进一步提高耐油性。

因此, 在本发明中, 以提供不损害用哑铃试验片的拉伸试验来评价的机械特性、并使耐油耐热性进一步提高的氯丁二烯橡胶组合物为课题。并且, 还以提供该氯丁二烯橡胶组合物的硫化成型体、以及使用了该硫化成型体的机械用皮带、防振橡胶、车辆用轮胎等各种橡胶制品为课题。

用于解决课题的方法

本发明人为了解决上述课题, 通过对用于得到聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体的药剂种类、以及操作条件或步骤等进行各种研究, 成功地得到了不会损害机械特性、并使耐油性提高的氯丁二烯橡胶组合物, 从而完成了本发明。

即、本发明涉及一种氯丁二烯橡胶组合物, 所述氯丁二烯橡胶组合物包含: 使聚氯乙烯和多官能亲核试剂进行化学反应而得到的改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体。

改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体优选为, 由 5 ~ 45 质量份的改性聚氯乙烯和 95 ~ 55 质量份的聚氯丁二烯组成的共交联体。

多官能亲核试剂优选为，从硫醇化合物中选出的至少一种。

改性聚氯乙烯优选为，使聚氯乙烯与多官能亲核试剂在 140 ~ 160℃ 下进行化学反应而得到的物质，改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体优选为，使改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯在 120 ~ 140℃ 下进行共交联而得到的物质。

聚氯乙烯优选为软化温度是 80 ~ 160℃ 的聚氯乙烯，在 100 质量% 的聚氯乙烯中，改性聚氯乙烯中的多官能亲核试剂优选为 0.1 ~ 1.5 质量%。

氯丁二烯橡胶组合物通过硫化成型，能够制成硫化成型体。

作为使用了硫化成型体的具体制品的例子，有机械用皮带、防振橡胶、橡胶轮胎、雨刷用叶片、海绵、软管、电线电缆包覆、橡胶衬里等。

发明效果

通过实施本发明，可以得到形成硫化成型体的不损害用拉伸试验来评价的机械特性、且耐油性比以往更高的氯丁二烯橡胶组合物以及使用了该氯丁二烯橡胶组合物的硫化成型体。

具体实施方式

< 氯丁二烯橡胶组合物 >

氯丁二烯橡胶组合物包含：(1) 改性聚氯乙烯与 (2) 聚氯丁二烯的共交联体。

(1) 改性聚氯乙烯

改性聚氯乙烯是指，通过混合多官能亲核试剂和聚氯乙烯并进行加热，使多官能亲核试剂与聚氯乙烯进行化学键合而得到的化合物。

多官能亲核试剂用于促进聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联。仅仅在聚氯乙烯和聚氯丁二烯中添加多官能亲核试剂时，会进行聚氯丁二烯的交联，而不会进行聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联。因此，通过预先使多官能亲核试剂与聚氯乙烯进行化学反应而作为交联点导入聚氯乙烯中，聚氯丁二烯与该交联点交联，由此能够促进聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联。

多官能亲核试剂是具有多个亲核性官能团的化合物，可以使用公知的多官能亲核试剂。作为多官能亲核试剂，有硫醇化合物，具体而言，作为硫醇

化合物, 包含从硫氰尿酸、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、1,2-双[(2-巯基乙基)硫代]-3-巯基丙烷、双(巯基甲基)-3,6,9-三硫杂-1,11-十一烷二硫醇、季戊四醇四(β -巯基丙酸酯)、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷中选出的一种或两种以上的化合物, 聚异(硫)氰酸酯化合物有间苯二甲基二异氰酸酯、二(异氰酸根合甲基)降冰片烷、二(异氰酸根合甲基)环己烷、六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯。

这些多官能亲核试剂可以单独使用, 也可以并用多种试剂。另外, 还可以使用 3 个~10 个上述多官能亲核试剂进行聚合而得到的聚合物。

若相对于聚氯乙烯的总质量, 多官能亲核试剂的添加量在 0.1~1.5 质量% 的范围, 则由于使所得的氯丁二烯橡胶组合物的耐油性与机械强度的平衡提高, 因此优选。

聚氯乙烯可以使用一般市场上出售的聚氯乙烯, 其分子量、分子量分布、化学改性、在聚氯乙烯中所含的增塑剂等添加剂的种类或添加量, 只要不妨碍本发明的效果就没有特别限定。聚氯乙烯的软化温度优选在 80~160℃ 的范围。若聚氯乙烯的软化温度不足 80℃, 则在使改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯进行共交联时, 改性聚氯乙烯发生热软化, 有时会无法得到作为目标的氯丁二烯橡胶组合物。

若聚氯乙烯的软化温度超过 160℃, 则多官能亲核试剂与聚氯乙烯的反应温度必然会超过 160℃。因此, 向所得的改性聚氯乙烯中导入的交联点的数目减少, 可能会无法得到作为目标的氯丁二烯橡胶组合物。

为了得到改性聚氯乙烯, 只要将多官能亲核试剂与聚氯乙烯进行混合、加热即可。具体而言, 通过使用公知的班伯里混合机、捏合混合机(kneader mixer)、开放式辊等混炼装置, 在设定成聚氯乙烯的软化温度以上的温度下混炼了聚氯乙烯, 向其中添加多官能亲核试剂, 并且在规定时间内继续进行混炼, 由此使多官能亲核试剂与聚氯乙烯进行化学反应, 从而得到改性聚氯乙烯。

由于将混炼装置的混炼温度调节至 140~160℃, 而使所得的氯丁二烯橡

胶组合物的机械强度提高，因此优选上述混炼温度。

(2) 聚氯丁二烯

聚氯丁二烯是氯丁二烯的均聚物、或者氯丁二烯和能够与氯丁二烯共聚的其他单体的共聚物。作为能够与氯丁二烯共聚的单体，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、异戊二烯、丁二烯、以及丙烯酸、甲基丙烯酸及它们的酯类等，可以在满足本发明目的的范围内使用。在本发明中，只要不妨碍本发明的效果，则能够使用任意一种聚氯丁二烯。

根据所使用的分子量调节剂，将本发明的聚氯丁二烯分为硫醇改性型、黄原改性型、硫改性型。硫醇改性型的氯丁二烯橡胶是在分子量调节剂中使用正十二烷基硫醇、叔十二烷基辛基硫醇、辛基硫醇等烷基硫醇类而得到的改性氯丁二烯橡胶，黄原改性型的氯丁二烯橡胶是在分子量调节剂中使用烷基黄原化合物而得到的改性氯丁二烯橡胶。另外，硫改性型的氯丁二烯橡胶是用二硫化秋兰姆对硫与氯丁二烯类单体共聚后的聚合物进行增塑，并调节至规定的门尼粘度而得到的改性氯丁二烯橡胶。在本发明中，只要不妨碍本发明的效果，则能够使用任意一种聚氯丁二烯。

在使改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯共交联时，只要对改性聚氯乙烯和聚氯丁二烯进行混合并加热即可。具体而言，只要在通过上述方法得到的改性聚氯乙烯中加入聚氯丁二烯，在 120 ~ 140℃ 的范围并在规定时间内进行混炼即可。通过将混炼温度调节至该范围，而使所得的氯丁二烯橡胶组合物的机械强度提高，因此优选。对改性聚氯乙烯和聚氯丁二烯进行混炼的装置，只要使用公知的班伯里混合机、捏合混合机、开放式辊等混炼装置即可。

在改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体中，若聚氯乙烯的组成比调节至 5 ~ 45 质量份、聚氯丁二烯的组成比调节至 95 ~ 55 质量份的范围，则所得的氯丁二烯橡胶组合物成为以氯丁二烯橡胶为基质的组合物，用拉伸试验来评价的机械特性得以维持，因此优选。

在不损害本发明效果的范围内，在氯丁二烯橡胶组合物中还可以添加公

知的硫化剂、硫化促进剂、硫化助剂、一次防老剂、二次防老剂、增塑剂、加工助剂。

硫化剂可以使用硫、铍、镁、锌、钙、钡、锶、钛、锡、锆、锑、钒、铋、钼、钨、碲、硒、铁、镍、钴、钨等金属单体、以及这些金属的氧化物或氢氧化物。在这些能够添加的硫化剂中，特别是由于硫、氧化钙或氧化锌、三氧化铁、二氧化钛、氧化铅、四氧化三铅、二氧化锑、三氧化锑、氧化镁、水滑石的硫化效果高，因此优选。另外，这些硫化剂可以并用两种以上。相对于在氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，硫化剂的混合量在 0.1 质量份以上至 10 质量份以下的范围内能够进行添加。

硫化促进剂是为了促进氯丁二烯橡胶组合物的硫化而添加的化合物，有一般被用于氯丁二烯橡胶硫化中的硫脲类、胍类、秋兰姆类、噻唑类、过氧化物等。

作为硫脲类化合物，有乙撑硫脲、二乙基硫脲、三甲基硫脲、三乙基硫脲、N,N'-二苯基硫脲等。

作为胍类化合物，有胍、1,3-二苯基胍、二邻甲苯胍、二间甲苯胍、二对甲苯胍、1-邻甲苯双胍、1-间甲苯双胍、1-对甲苯双胍、二邻苯二酚硼酸酯(dicatelchol borate)的二邻甲苯胍盐、二邻苯二酚硼酸酯的二间甲苯胍盐、二邻苯二酚硼酸酯的二对甲苯胍盐、盐酸胍、硝酸胍、碳酸胍、磷酸胍、氨基磺酸胍、甲酰胍、乙酰胍、氯乙酰胍、1,2-正二乙酰胍、1,3-正二乙酰胍、1,3-正二丙酰胍、马尿酸胍、苯磺酰胍等。

作为秋兰姆类化合物，有二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、四硫化双五亚甲基秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四苄基秋兰姆、二硫化四-2-乙基己基秋兰姆等。

作为噻唑类化合物，有 2-巯基苯并噻唑、二硫化苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌盐、2-吗啉基二硫代苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、1-(N,N-二乙基硫代氨基甲酰苯基)-1,3-苯并噻唑等。

作为过氧化物，有二枯基过氧化物、戊酸酯过氧化物、烷基过氧化物、取代烷基芳香族过氧化物等。

作为其他的硫化促进剂，还能够使用 3-甲基四氢噻唑-2-硫酮、噻二唑与亚苯基双马来酰亚胺的混合物、间苯二甲酸氢二甲铵或 1,2-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物等硫化促进剂。

这些硫化促进剂可以并用两种以上的上述列举的化合物。相对于在本发明的氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，这些硫化促进剂的添加量可以是 0.5 ~ 5 质量份。

硫化助剂是为了提高硫化促进剂的效率而添加的化合物，有硬脂酸、硬脂酸锌等脂肪酸或其金属盐。在使用过氧化物的情况下，优选并用从二官能度酯化合物或三官能度酯化合物中选出的至少一种化合物。具体而言，可使用三羟甲基丙烷、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三烯丙基异氰酸酯、亚苯基双马来酰亚胺。

相对于在本发明的氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，这些硫化助剂的添加量可以是 0.5 ~ 5 质量份。

一次防老剂是为了抑制在对所得的氯丁二烯橡胶组合物的硫化成型体或其防振橡胶进行加热时的肖氏硬度、断裂伸长率、压缩永久变形的下降、并提高耐热性而添加的化合物，有苯酚类防老剂、胺类防老剂、丙烯酸酯类防老剂、氨基甲酸金属盐以及蜡。这些一次防老剂可以使用一种或并用。在这些化合物中，胺类防老剂的 4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺或辛基化二苯胺由于改善耐热性的效果大因而优选。

相对于在本发明的氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，一次防老剂的混合量可以是 0.1 ~ 10 质量份。通过将一次防老剂的混合量设定在该范围，能够抑制所得的硫化成型体的断裂伸长率等机械物性的下降，并提高耐热性。

二次防老剂是为了抑制在对所得的氯丁二烯橡胶组合物的硫化成型体或其防振橡胶进行加热时的肖氏硬度、断裂伸长率、压缩永久变形的下降、并

提高耐热性而添加的化合物，可以列举磷类防老剂、硫类防老剂、咪唑类防老剂。这些二次防老剂可以使用一种或并用。在这些化合物中，磷类防老剂的三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、硫类防老剂的硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂醇酯、咪唑类防老剂的 2-巯基苯并咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑由于改善耐热性的效果大因而优选。

相对于在本发明的氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，二次防老剂的混合量可以是 0.1 ~ 10 质量份。通过将二次防老剂的混合量设在该范围，能够抑制所得的硫化成型体的断裂伸长率等机械物性的下降，并提高耐热性。

增塑剂是为了增塑所得的氯丁二烯橡胶组合物而添加的化合物，有菜籽油等植物油、亚麻油、蓖麻油、椰子油等植物油、邻苯二甲酸酯类增塑剂、DUP(邻苯二甲酸二十烷基酯)、DOS(癸二酸二辛酯)、DOA(己二酸二辛酯)、酯类增塑剂、醚酯类增塑剂、硫醚类增塑剂、芳香类油、环烷烃类油、润滑油、加工油、石蜡、液体石蜡、凡士林、石油沥青等石油类增塑剂。根据对氯丁二烯橡胶组合物所要求的特性，可以使用一种或并用多种。相对于在本发明的氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，能够将增塑剂的混合量设为 5 ~ 50 质量份。

加工助剂是为了提高氯丁二烯橡胶组合物从辊或成型模具、挤压机的螺杆等上容易剥离等的加工特性而添加的化合物。具体而言，有硬脂酸等脂肪酸或聚乙烯等蜡类加工助剂、脂肪酸酰胺等，相对于在本发明的氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，能够添加加工助剂达到 0.5 ~ 5 质量份为止。

在不损害本发明目的的范围内，在氯丁二烯橡胶组合物中还能够添加各种填充剂或增强剂。作为填充剂或增强剂的例子，有碳黑、二氧化硅、粘土、滑石、碳酸钙等。这些填充剂、增强剂根据使用目的，可以并用两种以上。相对于在氯丁二烯橡胶组合物中的聚氯乙烯和聚氯丁二烯的总计 100 质量份，

能够将这些填充剂、增强剂的添加量设为 1 ~ 100 质量份。

< 硫化成型体 >

硫化成型体是将通过上述方法得到的氯丁二烯橡胶组合物进行硫化成型而得到的成型体。硫化成型体可以是将氯丁二烯橡胶组合物成型成所期望的各种形状后再进行硫化而得到的成型体；或者是预先将氯丁二烯橡胶组合物进行硫化、之后再成型成各种形状而得到的成型体。对氯丁二烯橡胶组合物或硫化橡胶进行成型的方法有以往的加压成型、挤压成型、压延成型等方法。这些方法只要采用在通常的橡胶工业中所用的方法即可。

关于氯丁二烯橡胶组合物的硫化，特别是虽然没有选择硫化方法，但能够通过一般的蒸汽硫化或 UHF 硫化进行硫化。蒸汽硫化是通过作为热介质的蒸汽对未硫化的氯丁二烯橡胶组合物施加压力和温度而使其硫化的方法，UHF 硫化是对氯丁二烯橡胶组合物照射微波而使其硫化的方法。另外，在加压硫化或注射成型时，可以在成型用模具的内部保持着氯丁二烯橡胶组合物的状态下、将模具温度升高至硫化温度并进行硫化。硫化温度可以根据氯丁二烯橡胶组合物的配比或硫化剂的种类而适当设定，通常优选在 140 ~ 220℃、更优选在 150 ~ 180℃ 的范围。

具体而言，硫化成型体被用作机械用皮带、防振橡胶、橡胶轮胎、雨刷用叶片、海绵、软管、电线电缆包覆、橡胶衬里。

[实施例]

下面通过参考例、实施例进一步进行详细说明，但本发明并不能被解释为受到这些例子的限定。此外，在以下的参考例、实施例中所使用的密炼机、双辊等装置类、聚氯乙烯、聚氯丁二烯、各种药剂均通用。

< 改性聚氯乙烯 A 的制作 >

使用密炼机(装置名称: Labo Plastomill 75C 型号 100、株式会社东洋精机制作所制造)，添加 20 质量份的聚氯乙烯(上海氯碱化工股份有限公司制造)、0.3 质量份的硫氰尿酸(黄岩东海化工有限公司制造)、4 质量份的氧化镁(协和化学工业株式会社制造)，在 130℃ 下混炼 12 分钟，得到了改性聚氯乙烯 A。

< 改性聚氯乙烯 B ~ E 的制作 >

除了将混炼聚氯乙烯和各添加剂的温度分别设为 140℃、150℃、160℃、170℃以外，所有的条件均与改性聚氯乙烯 A 的条件一致，得到了改性聚氯乙烯 B ~ E。

< 改性聚氯乙烯 F、G 的制作 >

除了将混炼聚氯乙烯和各添加剂的时间分别设为 8 分钟以及 16 分钟以外，所有的条件均与改性聚氯乙烯 C 的条件一致，得到了改性聚氯乙烯 F、G。

< 改性聚氯乙烯 H 的制作 >

除了将 0.3 质量份的硫氰尿酸变更为 0.3 质量份的 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(阿达玛斯试剂制)以外，所有的条件均与制作改性聚氯乙烯 C 的条件一致，得到了改性聚氯乙烯 H。

将改性聚氯乙烯 A ~ H 中使用的多官能亲核试剂的种类、混炼温度、混炼时间汇总表示在表 1 中。

[表 1]

	多官能亲核试剂	混炼温度(℃)	混炼时间(分钟)
改性聚氯乙烯A	硫氰尿酸	130	12
改性聚氯乙烯B	硫氰尿酸	140	12
改性聚氯乙烯C	硫氰尿酸	150	12
改性聚氯乙烯D	硫氰尿酸	160	12
改性聚氯乙烯E	硫氰尿酸	170	12
改性聚氯乙烯F	硫氰尿酸	150	8
改性聚氯乙烯G	硫氰尿酸	150	16
改性聚氯乙烯H	2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑	150	12

< 共交联体 A 的制作 >

使用密炼机，混合了 20 质量份的改性聚氯乙烯 A、80 质量份的聚氯乙烯(电气化学工业株式会社制造 DCR-OM-40)，在 130℃下混炼 4 分钟，得到了共交联体 A。

< 共交联体 B ~ H 的制作 >

除了将改性聚氯乙烯 A 分别换成改性聚氯乙烯 B ~ H 以外，所有的条件

均与制作共交联体 A 的条件一致，得到了共交联体 B ~ H。

< 共交联体 I、J 的制作 >

除了将改性聚氯乙烯和聚氯丁二烯的混炼温度分别设为 120℃、140℃以外，所有的条件均与制作共交联体 C 的条件一致，得到了共交联体 I、J。

< 共交联体 K、L 的制作 >

除了将改性聚氯乙烯 C 以及聚氯丁二烯的混合量分别设为 5: 95、45: 55 以外，所有的条件均与制作共交联体 C 的条件一致，得到了共交联体 K、L。

< 共交联体 M、N 的制作 >

除了将改性聚氯乙烯和聚氯丁二烯的混炼温度分别设为 105℃、155℃以外，所有的条件均与制作共交联体 C 的条件一致，得到了共交联体 M、N。

< 共交联体 O 的制作 >

使用上述密炼机，混炼了 20 质量份的上述聚氯乙烯和 80 质量份的上述聚氯丁二烯 14 分钟之后，添加 0.3 质量份的上述硫氰尿酸、4 质量份的上述氧化镁，再继续混炼 4 分钟，得到了共交联体 O。

< 共交联体 P 的制作 >

除了将 0.5 质量份的硫氰尿酸变更为 0.3 质量份的 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(阿达玛斯试剂制)以外，所有的条件均与制作共交联体 O 的条件一致，得到了共交联体 P。

< 共交联体 Q 的制作 >

除了没有添加 0.5 质量份的硫氰尿酸以外，所有的条件均与制作共交联体 O 的条件一致，得到了共交联体 Q。

将共交联体 A ~ Q 的制造条件汇总表示在表 2 中。

[表 2]

	改性聚氯乙烯		聚氯丁二烯	混炼温度 (°C)	混炼时间 (分钟)
	种类	混合量 (质量份)	混合量 (质量份)		
共交联体A	A	20	80	130	4
共交联体B	B	20	80	130	4
共交联体C	C	20	80	130	4
共交联体D	D	20	80	130	4
共交联体E	E	20	80	130	4
共交联体F	F	20	80	130	4
共交联体G	G	20	80	130	4
共交联体H	H	20	80	130	4
共交联体I	C	20	80	120	4
共交联体J	C	20	80	140	4
共交联体K	C	5	95	130	4
共交联体L	C	45	55	130	4
共交联体M(比较例)	C	20	80	105	4
共交联体N(比较例)	C	20	80	155	4
共交联体O(比较例)	未改性聚氯乙烯	20	80	130	4
共交联体P(比较例)	未改性聚氯乙烯	20	80	130	4
共交联体Q(比较例)	未改性聚氯乙烯	20	80	130	4

< 实施例 1 >

加入 100 质量份的通过上述方法得到的共交联体 A、5 质量份的氧化锌(三井金属工业株式会社制造)、0.5 质量份的乙撑硫脲(产品名称: Accel 22S、川口化学工业株式会社制造)、0.5 质量份的硬脂酸(中国国药集团化学试剂有限公司制造), 使用直径为 4 英寸的两根开放式辊在 40°C 下、混炼 5 分钟, 从而得到了实施例 1 的氯丁二烯橡胶组合物。

< 评价 >

将通过上述方法得到的实施例 1 的氯丁二烯橡胶组合物在 160°C×20 分钟、压力为 0.8MPa 的条件下进行加压硫化, 制作了厚 2.0mm 的硫化成型体薄片。从该硫化成型体薄片上剪下试验片, 在制作试验片之后立即依据 JIS

K6251 进行机械强度试验(拉伸强度、断裂伸长率、100%拉伸弹性模量的测定)。具体而言,使用哑铃 3 号模从硫化成型体薄片剪下试验片,使用全自动橡胶拉伸试验机(装置名称: AGS-H、岛津制作所制造),在环境温度 23℃、拉伸速度 500mm/分钟 的条件下进行测定。

另外,在 ASTM No.3 油中、100℃下将剪下的试验片浸渍 70 小时之后,依据 JIS K6258 进行浸渍试验,并进行耐油性试验(体积变化率、重量变化率)。关于使用氯丁二烯橡胶组合物所得到的硫化成型体的机械强度,若拉伸强度为 7.5MPa 以上、断裂伸长率为 220%以上、100%拉伸弹性模量为 0.2MPa 时为合格。关于耐油性,若体积变化率为 80%以下、重量变化率为 100%以下时为合格。所得到的结果如表 3 所示。

[表 3]

			实施例												比较例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
配 比	共交联体	种 类	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
		混合量(质量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		乙撑硫脲	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	0.5	0.5	0.5
		硬脂酸	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	0.5	0.5	0.5
评 价	机械强度	拉伸强度(MPa)	12.8	12.4	11.2	10.6	10.1	12.5	10.4	10.8	8.1	7.6	18.6	7.2	-	-	9.7	8.9	7.3
		断裂伸长率(%)	370	410	400	370	330	390	370	380	290	230	540	280	-	-	330	320	280
		100%拉伸弹性模量(MPa)	1.2	1.3	1.6	1.4	1.4	1.2	1.4	1.5	1.3	3.4	0.3	3.9	-	-	1.0	1.0	1.1
	耐油性	体积变化率(%)	66	66	05	65	45	46	35	55	66	14	97	45	1-	-	83	84	95
		重量变化率(%)	87	82	79	78	76	84	77	78	83	65	99	64	-	-	113	108	122

< 实施例 2 ~ 12、比较例 1 ~ 5 >

除了将共交联体 A 分别换成共交联体 B ~ Q 以外,所有的条件均与实施例 1 的条件一致,制作了实施例 2 ~ 12 以及比较例 1 ~ 5 的氯丁二烯橡胶组合物,在与实施例 1 相同的条件下进行评价。评价结果如表 3 所示。在比较例 1 中,由于混炼温度低,因此改性聚氯乙烯和聚氯丁二烯无法均匀分散,且无法得到氯丁二烯橡胶组合物。在比较例 2 中,由于混炼温度高,因此改性聚氯乙烯和聚氯丁二烯的一部分发生了硫化,一部分变成了粉状的氯丁二烯橡

胶组合物。因而，对于比较例 1 和比较例 2 没有进行评价。

如表 3 所示，利用本发明的氯丁二烯橡胶组合物，能够得到不会损害用拉伸试验来评价的机械特性、并使耐油耐热性进一步提高的氯丁二烯橡胶组合物的硫化物。

权 利 要 求

1、一种氯丁二烯橡胶组合物，所述氯丁二烯橡胶组合物包含：使聚氯乙烯和多官能亲核试剂进行化学反应而得到的改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体。

2、根据权利要求1所述的氯丁二烯橡胶组合物，其中，改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体是由5~45质量份的改性聚氯乙烯和95~55质量份的聚氯丁二烯组成的共交联体。

3、根据权利要求1或2所述的氯丁二烯橡胶组合物，其中，多官能亲核试剂是从硫醇化合物中选出的至少一种。

4、根据权利要求1或2所述的氯丁二烯橡胶组合物，其中，改性聚氯乙烯是使聚氯乙烯与多官能亲核试剂在140~160℃下进行化学反应而得到的物质。

5、根据权利要求1或2所述的氯丁二烯橡胶组合物，其中，改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯的共交联体是使改性聚氯乙烯与聚氯丁二烯在120~140℃下进行共交联而得到的物质。

6、根据权利要求1或2所述的氯丁二烯橡胶组合物，其中，聚氯乙烯为软化温度是80~160℃的聚氯乙烯。

7、根据权利要求1或2所述的氯丁二烯橡胶组合物，其中，在100质量%的聚氯乙烯中，改性聚氯乙烯中的多官能亲核试剂为0.1~1.5质量%。

8、一种硫化成型体，所述硫化成型体是使用权利要求1或2所述的氯丁二烯橡胶组合物而得到的。

9、一种使用了权利要求7所述的硫化成型体的机械用皮带、防振橡胶、橡胶轮胎、雨刷用叶片、海绵、软管、电线电缆包覆、橡胶衬里。

10、一种氯丁二烯橡胶组合物，其包含使5~45质量份的改性聚氯乙烯与95~55质量份的聚氯丁二烯在120~140℃下进行共交联而得到的共交联体，所述改性聚氯乙烯是使软化温度为80~160℃的聚氯乙烯与作为多官能亲

核试剂的硫醇化合物在 140 ~ 160℃ 下进行化学反应而得到的，在 100 质量% 的所述聚氯乙烯中含有 0.1 ~ 1.5 质量% 的所述多官能亲核试剂。

11、一种硫化成型体，所述硫化成型体是使用权利要求 9 所述的氯丁二烯橡胶组合物而得到的。

12、一种使用了权利要求 10 所述的硫化成型体的机械用皮带、防振橡胶、橡胶轮胎、雨刷用叶片、海绵、软管、电线电缆包覆、橡胶衬里。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/080989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 11/00 (2006.01) i; C08L 27/06 (2006.01) i; C08J 3/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; Google Scholar: polyvinyl chloride, Trithiocyanuric acid, Polychloroprene, chloroprene rubber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014157602 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 02 October 2014 (02.10.2014) embodiment 1, and description, paragraphs [0056], [0060], [0068] and [0087]	1-12
Y	CN 1076204 A (NORSK HYDRO ASA), 15 September 1993 (15.09.1993), description, page 1, last paragraph to page 2, paragraph 4, and table 4	1-12
A	CN 102775658 A (TIANJIN MINGTIAN POLYMER MATERIAL CO., LTD.), 14 November 2012 (14.11.2012), the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 June 2016 (17.06.2016)	Date of mailing of the international search report 01 July 2016 (01.07.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer GAO, Feng Telephone No.: (86-10) 62084462

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/080989

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014157602 A1	02 October 2014	EP 2980148 A1	03 February 2016
		CN 105121540 A	02 December 2015
		AU 2014245021 A1	12 November 2015
		US 2016039999 A1	11 February 2016
CN 1076204 A	15 September 1993	HU 9401894 D0	28 September 1994
		FI 943023 A0	22 June 1994
		HU T68290 A	28 June 1995
		RU 94031163 A	27 May 1996
		NO 915081 A	24 June 1993
		TW 222658 B	21 April 1994
		WO 9313161 A1	08 July 1993
		NO 175596 C	02 November 1994
		CA 2126576 A1	08 July 1993
		NO 175596 B	25 July 1994
		EP 0618938 A1	12 October 1994
		AU 3097492 A	28 July 1993
		NO 915081 D0	23 December 1991
		FI 943023 A	27 July 1994
		JP H07502555 A	16 March 1995
CN 102775658 A	14 November 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/080989

A. 主题的分类

C08L 11/00(2006.01)i; C08L 27/06(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L; C08K; C08J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPDOC;CNPAT;CNKI;Google Scholar: polyvinyl chloride, Trithiocyanuric acid, Polychloroprene, 聚氯乙烯, 硫氰尿酸, 三聚硫氰酸, 聚氯丁二烯, 氯丁胶, 氯丁橡胶

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	WO 2014157602 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 2014年 10月 2日 (2014 - 10 - 02) 实施例1, 说明书第[0056]、[0060]、[0068]和[0087]段	1-12
Y	CN 1076204 A (挪威海德罗公司) 1993年 9月 15日 (1993 - 09 - 15) 说明书第1页末段-第2页第4段, 表4	1-12
A	CN 102775658 A (天津铭天高分子材料有限公司) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 6月 17日

国际检索报告邮寄日期

2016年 7月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

皋锋

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084462

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/080989

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2014157602	A1	2014年 10月 2日	EP	2980148	A1	2016年 2月 3日
				CN	105121540	A	2015年 12月 2日
				AU	2014245021	A1	2015年 11月 12日
				US	2016039999	A1	2016年 2月 11日
CN	1076204	A	1993年 9月 15日	HU	9401894	D0	1994年 9月 28日
				FI	943023	A0	1994年 6月 22日
				HU	T68290	A	1995年 6月 28日
				RU	94031163	A	1996年 5月 27日
				NO	915081	A	1993年 6月 24日
				TW	222658	B	1994年 4月 21日
				WO	9313161	A1	1993年 7月 8日
				NO	175596	C	1994年 11月 2日
				CA	2126576	A1	1993年 7月 8日
				NO	175596	B	1994年 7月 25日
				EP	0618938	A1	1994年 10月 12日
				AU	3097492	A	1993年 7月 28日
				NO	915081	D0	1991年 12月 23日
				FI	943023	A	1994年 7月 27日
				JP	H07502555	A	1995年 3月 16日
CN	102775658	A	2012年 11月 14日	无			