(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119698447 A
(43)申请公布日 2025.03.25

(21)申请号 202380043510.4
(22)申请日 2023.07.03
(30)优先权数据
2022-120004 2022.07.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/024647 2023.07.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/009959 JA 2024.01.11
(71)申请人 川口化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 大贯毅 宇津木洋平 蛭沼靖之 斋藤杏 辻本和生
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 罗文锋 彭昶
(51)Int.Cl.
C08L 23/283(2025.01)
C07D 251/46(2006.01)
C08F 8/00(2006.01)
C08F 210/10(2006.01)
C08K 5/3492(2006.01)
C08L 23/22(2025.01)

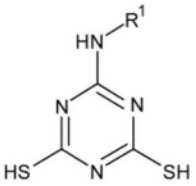
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

氯化丁基橡胶用交联剂

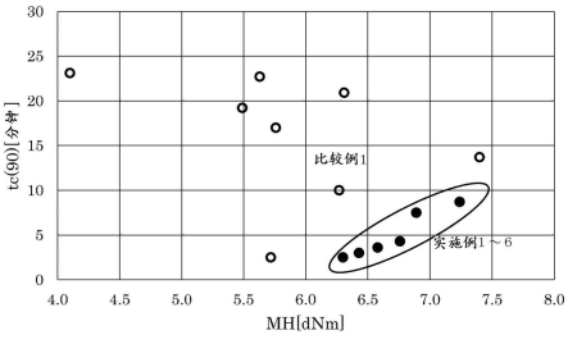
(57)摘要

提供交联反应速度快、橡胶弹性优异的氯化丁基橡胶用交联剂。若将由以下的化学式(1)表示的伯氨基三嗪二硫醇化合物作为交联剂在氯化丁基橡胶组合物中使用,则可使交联反应速度加快,并且获得橡胶弹性优异的交联橡胶。



(1)

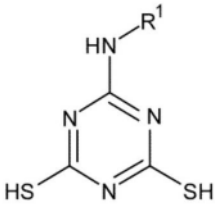
(其中,R^1表示碳原子数6~10的直链或支链烃基。)



CN 119698447 A

1.由以下的化学式(1)表示的氯化丁基橡胶用交联剂：

[化学式1]



(1)

其中,R^1表示碳原子数6～10的直链或支链烃基。

2.橡胶组合物,其特征在于,相对于100重量份的氯化丁基橡胶,配合有0.01～10重量份的由上述化学式(1)表示的化合物。

3.橡胶制品,其为交联根据权利要求2所述的橡胶组合物获得的。

4.医用橡胶组合物,其为由根据权利要求2所述的橡胶组合物构成的。

5.医用橡胶制品,其为交联根据权利要求4所述的医用橡胶组合物获得的。

氯化丁基橡胶用交联剂

技术领域

[0001] 本发明涉及氯化丁基橡胶用的交联剂,更具体地涉及在制造由氯化丁基橡胶组合物构成的医用橡胶制品时适合的交联剂。

背景技术

[0002] 卤化丁基橡胶是物质的三态(气体、液体和固体)的不透过性优异的用于管材、包装材料和密封材料等的橡胶材料。

[0003] 另外,这样的特性也适合作为医用的橡胶制品例如小瓶的橡胶塞或注射器的垫圈的材料。

[0004] 卤化丁基橡胶可分类为氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶,它们在一些特征上有差异。

[0005] 例如,溴化丁基橡胶(以下简称为BIIR)交联反应性高,可以在短时间内交联,因此在生产率方面比氯化丁基橡胶(以下简称为CIIR)有利,但作为稳定剂配合有环氧化大豆油等添加剂,上述添加剂对水的溶出性(以下将“对水的溶出性”简称为“溶出性”)有时成为问题。

[0006] 另一方面,CIIR在生产率上比BIIR差,但不需要配合稳定剂,因此在添加剂的溶出性方面比BIIR有利。

[0007] 另外,存在几种使卤化丁基橡胶交联的交联方式,根据交联剂的种类,例如可列举硫交联、过氧化物交联、金属氧化物交联、树脂交联、胺交联和硫醇交联,在医疗用途中,由于需要确保对生物体的安全性,因此重视上述交联剂的溶出性,所以经常使用溶出性小的硫醇交联。在此,上述交联剂也包含在卤化丁基橡胶中的添加剂之一。

[0008] 作为硫醇交联中具体的交联剂,使用氨基三嗪二硫醇化合物,特别是6-(二-正丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(以下简称为“BSH”)为市售的,通常使用(专利文献1)。

[0009] 根据以上情况,在以往的医用的橡胶制品例如橡胶塞或垫圈材料中,特别是对于需要溶出性小的制品,选择CIIR,作为其交联剂使用BSH。

[0010] 然而,该CIIR与BSH的组合添加剂溶出性小,极为优异,但由于交联反应速度慢而生产率低,因此需要交联反应速度更快的交联剂。

[0011] 并且,应对于近来对医用橡胶制品的旺盛需求,在确保对生物体的安全性的同时,需要满足这一需求,因此需要添加剂的溶出性小并且交联反应速度更快的交联剂。

[0012] 在本发明之前,作为可使交联反应速度比BSH更快的交联剂的氨基三嗪二硫醇化合物,存在6-[双(2-乙基己基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(专利文献2),但是分子量比BSH高,为了得到橡胶塞或垫圈材料所需的橡胶弹性,需要增加添加量。

[0013] 交联剂添加量的增加成为增加作为制品的橡胶塞或垫圈的制造成本的要素,因此需要新的交联剂,其可在与BSH大致同等以下的添加量下使交联反应速度加快,进一步地,交联反应后的橡胶制品可得到与使用BSH的情况下同等以上的橡胶弹性。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开2002-301133号公报

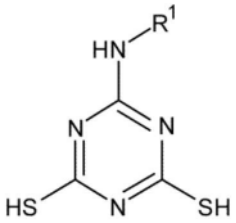
[0017] 专利文献2:日本特开2014-237797号公报

发明内容

[0018] 本发明要解决的问题

[0019] 本发明人为了解决上述问题进行了深入研究,结果完成了本发明。即,通过使用由以下的化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物作为交联剂,可使氯化丁基橡胶组合物的交联反应速度加快,同时兼顾高橡胶弹性的赋予。

[0020] [化学式1]

[0021]  (1)

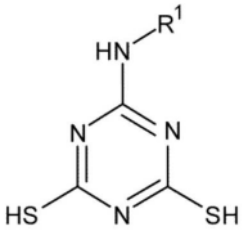
[0022] (其中,R^1表示碳原子数6~10的直链或支链烃基。)

[0023] 因此,本发明鉴于上述情况提供了交联反应速度快、橡胶弹性优异的氯化丁基橡胶用交联剂。

[0024] 用于解决问题的手段

[0025] 本发明提供了由以下的化学式(1)表示的氯化丁基橡胶用交联剂。

[0026] [化学式2]

[0027]  (1)

[0028] (其中,R^1表示碳原子数6~10的直链或支链烃基。)

[0029] 上述橡胶组合物相对于100重量份的氯化丁基橡胶优选配合有0.01~10重量份的由上述化学式(1)表示的化合物。

[0030] 优选通过交联上述橡胶组合物获得的橡胶制品。

[0031] 优选由上述橡胶组合物构成的医用橡胶组合物。

[0032] 优选通过交联上述医用橡胶组合物获得的医用橡胶制品。

[0033] 发明的效果

[0034] 根据本发明,若将由上述化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物用作氯化丁基橡胶组合物的交联剂,则可以提高添加剂的溶出性小且高弹性医用橡胶制品的生产率。

附图说明

[0035] [图1]显示了各实施例和各比较例的硫化时间与橡胶弹性的关系图。

具体实施方式

[0036] 以下将对本发明的具体实施方案进行说明。

[0037] 本发明中作为基础的橡胶成分是氯化丁基橡胶(CIIR),其可以单独使用,此外也可与溴化丁基橡胶(BIIR)、合成聚异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、乙丙二烯共聚橡胶(EPDM)、聚异丁烯橡胶(IIR)等橡胶成分以赋予它们的橡胶的特性的目的掺混使用。当将其它橡胶成分掺混使用时,相对于100重量份的总橡胶成分,作为基础的橡胶组分CIIR在至少50重量份以上、优选80重量份以上、进一步优选95重量份以上的范围内使用。

[0038] 本发明中的交联剂是由上述化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物,相对于100重量份的氯化丁基橡胶,使用0.01～10重量份,优选在0.5～5重量份的范围内使用。

[0039] 另外,上述化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物可以单独使用,也可任选地并用其它交联剂使用。在并用其它交联剂使用的情况下,在100重量%的由上述化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物中,可在50重量%以下、优选30重量%以下、进一步优选10重量%以下的范围内进行取代。

[0040] 另一方面,由化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物中,具有R^1的碳原子数偏离本发明为5以下的直链或支链烃基的氨基三嗪二硫醇化合物也对CIIR具有交联作用,但交联反应速度不能说足够快。

[0041] 另外,具有上述R^1的碳原子数为11以上的直链或支链烃基的氨基三嗪二硫醇化合物也对CIIR具有交联作用,但橡胶弹性降低,无法得到足够高的橡胶弹性。

[0042] 进一步地,作为交联剂,在使用加成有脂环式或芳香族烃基的氨基三嗪二硫醇化合物的情况下,即使上述R^1的碳原子数在6～10的范围内,交联反应速度也不能说足够快,另外,橡胶弹性也不能说足够高。

[0043] 本发明中确定的伯氨基三嗪二硫醇化合物在得到快速的交联反应速度和高的橡胶弹性的同时,在医疗用途的制品中重视的添加剂的溶出性小方面优异,也不成为亚硝胺的产生源。

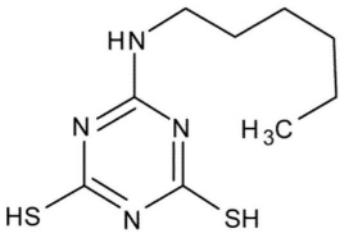
[0044] 此外,对为了得到以氯化丁基橡胶为主体的医用橡胶组合物所需的配合剂没有特别限制,例如,即使对于使用BSH作为交联剂的现有橡胶组合物,也可以通过简单地从BSH替换为本发明中确定的伯氨基三嗪二硫醇化合物来得到本发明的效果。

[0045] 实施例

[0046] 以下将举出实施例来更具体地进行说明,但本发明当然不受实施例的任何限定。

[0047] 由以下的化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0048] [化学式3]

[0049] 

(1-1)

[0050] 将90.2g(489mmol)三聚氯氰和165g甲苯加入烧瓶中,冷却至5℃以下,搅拌。其中

在165g甲苯中溶解49.6g(490mmol)己胺(碳原子数6,直链),在20℃以下滴加,在相同温度下搅拌两小时。搅拌结束后,加入氢氧化钠水溶液,进行分液,将有机层一边搅拌一边升温至50℃。向其中滴加硫氢化钠水溶液,搅拌一小时。然后,滴加30wt%硫酸,析出晶体。将所得晶体进行过滤,洗涤,在80℃下干燥,得到96.0g作为目标物质的白色晶体。

[0051] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

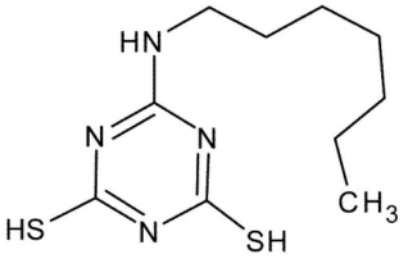
[0052] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0053] 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)

[0054] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)13.9,22.1,25.8,28.5,30.9,40.4,149.8,173.7,182.9

[0055] 由以下的化学式(1-2)表示的实施例2的化合物6-(正庚基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0056] [化学式4]

[0057] 

(1-2)

[0058] 除了使用56.5g(490mmol)庚胺(碳原子数7,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到107g作为目标物质的白色晶体。

[0059] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

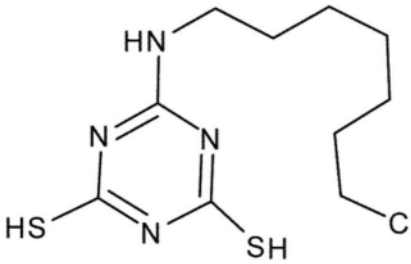
[0060] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0061] 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)

[0062] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0063] 14.2,22.2,26.3,28.5,28.7,31.4,40.5,150.0,174.0,182.9由以下的化学式(1-3)表示的实施例3的化合物6-(正辛基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0064] [化学式5]

[0065] 

(1-3)

[0066] 除了使用63.8g(494mmol)辛胺(碳原子数8,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到84.5g作为目标物质的白色晶体。

[0067] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0068] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

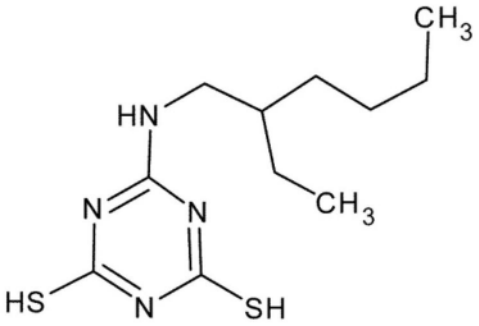
[0069] 0.86(t,J＝7.0Hz,3H),1.26(m,10H),2.04(m,2H),3.29(m,2H),7.12(br,1H),12.23(br,1H),12.90(s,1H)

[0070] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0071] 14.0,22.1,26.1,28.6,28.7,28.7,31.3,40.4,149.8,173.5,183.1

[0072] 由以下的化学式(1-4)表示的实施例4的化合物6-(2-乙基己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0073] [化学式6]

[0074] 

(1-4)

[0075] 除了使用64.3g(497mmol)2-乙基己胺(碳原子数8,支链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到120g作为目标物质的白色晶体。

[0076] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0077] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

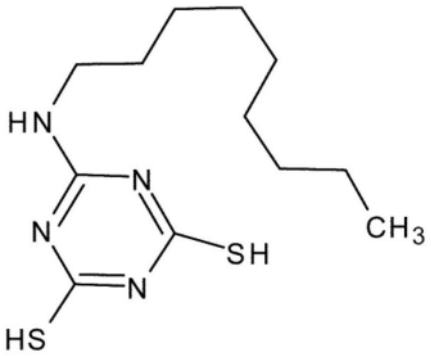
[0078] 0.85(t,J＝7.6Hz,3H),0.87(t,J＝6.7Hz,3H),1.25-1.29(m,8H),1.51(m,1H),3.27(m,2H),7.04(br,1H),12.03(br,1H),12.90(s,1H)

[0079] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0080] 10.7,14.0,22.5,23.5,28.2,30.1,38.3,43.0,150.0,173.2,183.2

[0081] 由以下的化学式(1-5)表示的实施例5的化合物6-(壬基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0082] [化学式7]

[0083] 

(1-5)

[0084] 除了使用70.2g(490mmol)壬胺(碳原子数9,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到94.6g作为目标物质的白色晶体。

[0085] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0086] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

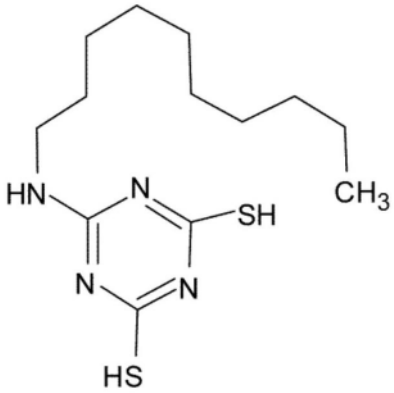
[0087] 0.85(t,J＝6.9Hz,3H),1.24-1.25(m,12H),1.47-1.48(m,2H),3.27-3.31(m,2H),7.11(br,1H),12.22(br,1H),12.88(s,1H)

[0088] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0089] 14.2,22.3,26.3,28.7,28.9(2C),29.2,31.5,40.5,150.0,173.8,183.1

[0090] 由以下的化学式(1-6)表示的实施例6的化合物6-(癸基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0091] [化学式8]

[0092] 

(1-6)

[0093] 除了使用77.1g(490mmol)癸胺(碳原子数10,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到101g作为目标物质的白色晶体。

[0094] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0095] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

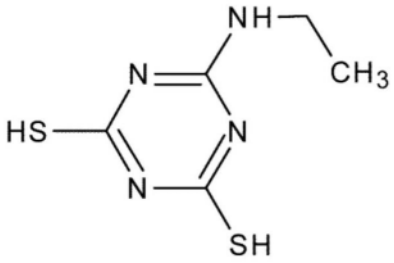
[0096] 0.85(t,J＝7.0Hz,3H),1.25-1.26(m,14H),1.48-1.49(m,2H),3.27-3.31(m,2H),7.12(br,1H),12.24(br,1H),12.90(s,1H)

[0097] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0098] 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

[0099] 由以下的化学式(2-1)表示的比较例2的化合物6-(乙基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0100] [化学式9]

[0101] 

(2-1)

[0102] 除了使用22.1g(490mmol)乙胺(碳原子数2,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到42.4g作为目标物质的白色晶体。

[0103] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0104] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

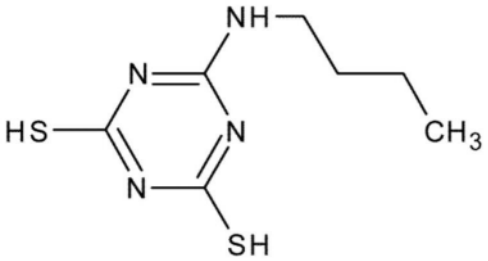
[0105] 1.09(t,J＝7.2Hz,3H),3.31-3.36(m,2H),7.13(br,1H),12.36(br,1H),12.90(s,1H)

[0106] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0107] 14.6,35.7,149.8,173.9,183.1

[0108] 由以下的化学式(2-2)表示的比较例3的化合物6-(正丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0109] [化学式10]

[0110] 

(2-2)

[0111] 除了使用35.8g(490mmol)丁胺(碳原子数4,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到76.4g作为目标物质的白色晶体。

[0112] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0113] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

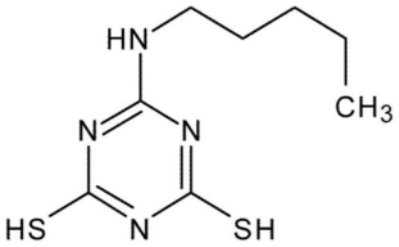
[0114] 0.88(t,J＝7.3Hz,3H),1.29(sext,J＝7.4Hz,2H),1.47(quin,J＝7.3Hz,2H),3.28-3.32(m,2H),7.12(br,1H),12.22(br,1H),12.87(s,1H)

[0115] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0116] 13.8,19.5,30.8,40.2,150.0,174.1,182.8

[0117] 由以下的化学式(2-3)表示的比较例4的化合物6-(正戊基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0118] [化学式11]

[0119] 

(2-3)

[0120] 除了使用42.7g(490mmol)戊胺(碳原子数5,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到100g作为目标物质的白色晶体。

[0121] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0122] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

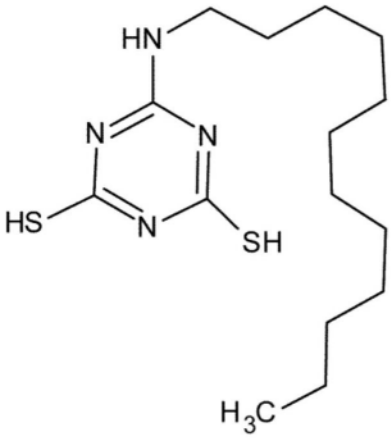
[0123] 0.86(t,J＝7.1Hz,3H),1.21-1.33(m,4H),1.48(quin,J＝7.3Hz,2H),3.27-3.31(m,2H),7.11(br,1H),12.22(br,1H),12.88(s,1H)

[0124] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0125] 14.1,22.0,28.4,28.5,40.5,149.9,173.7,183.4

[0126] 由以下的化学式(2-4)表示的比较例5的化合物6-(正十二烷基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0127] [化学式12]

[0128] 

(2-4)

[0129] 除了使用90.7g(490mmol)十二烷基胺(碳原子数12,直链)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到82.8g作为目标物质的白色晶体。

[0130] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0131] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

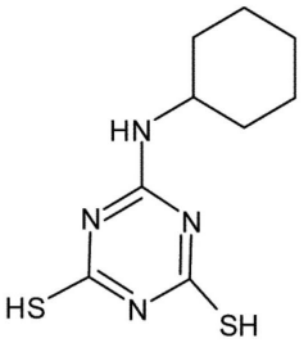
[0132] 0.85(t,J=7.0Hz,3H),1.24-1.26(m,18H),1.46-1.49(m,2H),3.27-3.31(m,2H),7.12(br,1H),12.23(br,1H),12.90(s,1H)

[0133] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0134] 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

[0135] 由以下的化学式(2-5)表示的比较例6的化合物6-(环己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0136] [化学式13]

[0137] 

(2-5)

[0138] 除了使用48.6g(490mmol)环己胺(碳原子数6,脂环式)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到99.5g作为目标物质的白色晶体。

[0139] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0140] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0141] 1.18-1.35(m,5H),1.52-1.55(m,1H),1.63-1.66(m,2H),

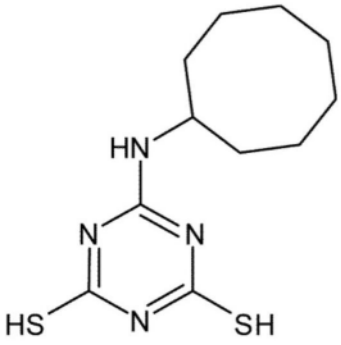
[0142] 1.78-1.81(m,2H),3.79-3.81(m,1H),7.03(br,1H),11.82(br,1H),12.91(s,1H)

[0143] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0144] 24.2,25.0,32.0,49.2,149.2,173.7,183.3

[0145] 由以下的化学式(2-6)表示的比较例7的化合物6-(环辛基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例。

[0146] [化学式14]

[0147] 

(2-6)

[0148] 除了使用62.3g(490mmol)环辛基胺(碳原子数8,脂环式)代替在由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物6-(正己基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇的合成例中的己胺(碳原子数6,直链)之外同样地进行,得到110g作为目标物质的微黄白色晶体。

[0149] 显示用于该化合物的结构鉴定的分析结果。

[0150] ^{1}H-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0151] 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)

[0152] ^{13}C-NMR(溶剂:DMSO-d_6)

[0153] 22.9,24.8,27.1,30.9,50.6,148.9,173.5,183.1

[0154] 需要说明的是,比较例1的6-(二-正丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(BSH)和比较例8的6-(苯胺基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(以下简称为ASH;具有代替由化学式(1-1)表示的实施例1的化合物中的己基(碳原子数6,直链)使用苯基(碳原子数6,芳香族)的化学结构)使用市售品。

[0155] 接着,对使用化合物的橡胶测试结果进行描述。

[0156] 表1中显示实施例1～6和比较例1～8中的各橡胶组合物的配比。量以重量份(phr)表示。实施例1～6为使用本发明中由化学式(1-1)～(1-6)表示的伯氨基三嗪二硫醇化合物的组成。另外,比较例1使用作为以往通常使用的三嗪交联剂的BSH。比较例2～7为使用由化学式(2-1)～(2-6)表示的伯氨基三嗪二硫醇化合物的组成,比较例8为使用ASH的组成。

[0157] 各橡胶组合物通过密闭式混合机和开放式辊磨机按照通常的混炼方法制备,具体而言,在班伯里密炼机中向氯化丁基橡胶中加入填充剂等表1所示的A工序的化学品,进行混炼,然后使用开炼机加入

[0158] 表1所示的B工序的各交联剂,得到各橡胶组合物。

[0159]

[表 1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
A工序	氯化丁基橡胶(CIIR)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	烧制粘土	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	二氧化钛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	N990 炭黑	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
	氧化镁	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工序	化学式2的化合物	2.0													
	化学式3的化合物		2.0												
	化学式4的化合物			2.0											
	化学式5的化合物				2.0										
	化学式6的化合物					2.0									
	化学式7的化合物						2.0								
	Actor BSH[1]							2.0							
	化学式8的化合物								2.0						
	化学式9的化合物									2.0					
	化学式10的化合物										2.0				
	化学式11的化合物											2.0			
	化学式12的化合物												2.0		
	化学式13的化合物													2.0	
	Actor ASH[2]														2.0

1) 6-(二-正丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(BSH，川口化学工业株式会社制造)

2) 6-(苯胺基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(ASH，川口化学工业株式会社制造)

[0160] 对于所得的各组合物,依照JIS K6300-2,通过振动式硫化测试机(流变仪测试)进行硫化测试。

[0161] 表2中显示在175℃的测试温度、30分钟的测试时间下的ML(最小弹性扭矩)和MH(最大弹性扭矩)以及tc10(10％硫化时间)和tc90(90％硫化时间)。另外,图1中显示这些数值以MH为横轴、以tc90为纵轴。在此,MH作为橡胶弹性的指标显示,tc90作为交联反应速度的指标显示。

[0162]

[表 2-1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例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) [分钟]	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) [分钟]	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

[0163] 根据表2和图1,实施例1～6与使用以往的三嗪系交联剂的比较例1相比较,tc90短且MH高,因此能够在短时间内交联反应,并且得到高弹性的橡胶。

[0164] 另外,比较例2～4各自为在由化学式(1)表示的氨基三嗪二硫醇化合物中R^1的碳原子为5以下的直链或支链烃基,相对于比较例1而言tc90长,因此交联反应速度变慢。进一步地,比较例5为上述R^1的碳原子数为11的直链或支链烃基,相对于比较例1而言tc90短,因此交联反应速快,但MH相对于比较例1的6.3而言为5.7,因此橡胶弹性明显变低。进一步地,比较例6～8为上述R^1的碳原子数在6-10的范围内,但R^1为脂环式或芳香族烃基,相对于比较例1而言tc90长,另外,MH也小,因此得知在交联反应速度变慢的同时橡胶弹性变低。

[0165] 接着,对于各橡胶组合物的交联橡胶特性进行确认。

[0166] 在表1所示中,将实施例1、3、4、6、比较例1、2、3、5的橡胶组合物用硫化用压机,将交联温度恒定在175℃下,同时将硫化时间设定为各tc90的1.5倍,交联各橡胶组合物。

[0167] 使所得各交联橡胶作为测试样品,依照JIS K6251和JIS K6253,进行关于拉伸特性和橡胶硬度的物理测试。

[0168] 另外,进行所得交联橡胶对水的溶出性(高锰酸钾消耗量)的测试。

[0169] 具体而言,将2mm厚的交联橡胶片冲切成一片直径4.5cm的圆形和两片直径3.6cm的圆形,把将这些样品用160mL的80℃纯水进行6小时提取处理后的提取水作为测试样品,依照JIS T9010测定高锰酸钾消耗量。

[0170] 各测试结果显示于表3。

[0171] [表3]

[0172]

		实施例1	实施例3	实施例4	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例5
•硫化橡胶物性									
硫化条件	温度 [℃]	175							
	时间 [分钟]	13.1	5.4	6.5	3.8	15.0	31.1	31.4	3.8
橡胶硬度	[JIS-A]	42	40	41	39	38	38	41	37
200%中间应力	[MPa]	2.2	2.0	1.8	1.7	1.6	1.7	2.0	1.5
断裂应力	[MPa]	3.8	3.3	3.6	3.3	4.0	4.5	3.7	3.5
断裂伸长	[%]	347	345	378	398	457	496	378	443
•对水的溶出性									
高锰酸钾消耗	[mg/L]	0.0	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4

[0173] 根据表3,任何一个实施例都具有比含有以往的交联剂(BSH)的比较例1更高的橡胶硬度和中间应力(200%),因此显示出高橡胶弹性。

[0174] 进一步地,显示出对水的溶出性也比含有以往的交联剂(BSH)的比较例1更小。

[0175] 综上所述,在用于氯化丁基橡胶组合物的配合中的交联剂中,相对于以往的6-(二丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(BSH),由上述化学式(1)表示的伯氨基三嗪二硫醇化合物显示出可使交联反应速度加快,并且得到高橡胶弹性且添加剂的溶出性小的橡胶制品。

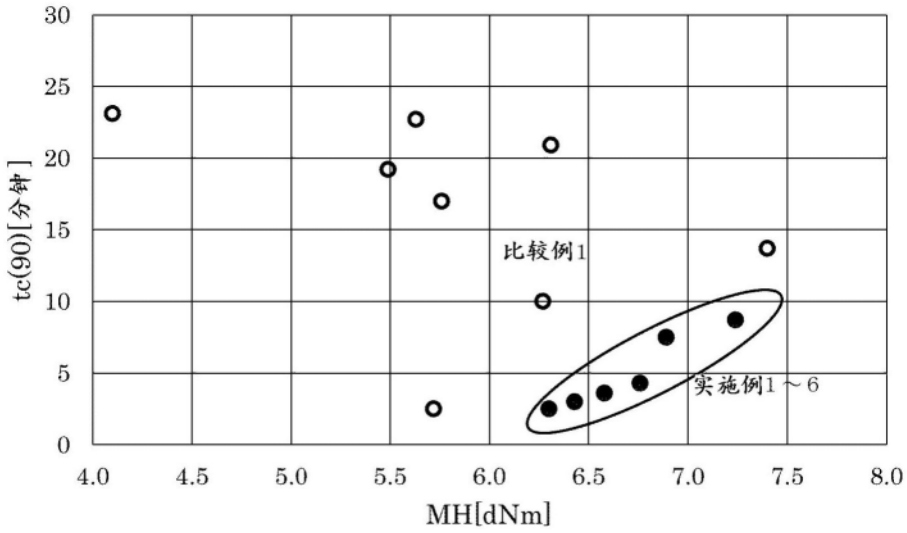

30
25
20
15
10
5
0
tc(90)[分钟]
比较例1
实施例1～6
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
MH[dNm]

图1