

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5589564号
(P5589564)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.		F I		
CO8J 3/24	(2006.01)	CO8J 3/24	CEQZ	
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J 3/20	Z	
CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00		
CO8K 5/41	(2006.01)	CO8K 5/41		
CO8K 3/06	(2006.01)	CO8K 3/06		

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2010-124104 (P2010-124104)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成22年5月31日 (2010.5.31)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2011-202138 (P2011-202138A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成23年10月13日 (2011.10.13)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成25年4月1日 (2013.4.1)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2009-154750 (P2009-154750)	(74) 代理人	100151909
(32) 優先日	平成21年6月30日 (2009.6.30)		弁理士 坂元 徹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	オズトゥルク オルハン
(31) 優先権主張番号	特願2009-174091 (P2009-174091)		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
(32) 優先日	平成21年7月27日 (2009.7.27)		住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	上北 泰生
(31) 優先権主張番号	特願2009-212921 (P2009-212921)		大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
(32) 優先日	平成21年9月15日 (2009.9.15)		住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加硫ゴム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S - (3 - アミノプロピル)チオ硫酸および/またはその金属塩とゴム成分と充填剤とを160 ~ 200 で混練して組成物を得る手順1と、手順1で得られた組成物と硫黄成分とを混練して混練物を得る手順2と、手順2で得られた混練物を熱処理する第2工程とを有する加硫ゴムの製造方法。

【請求項2】

第2工程の熱処理における温度条件が、120 ~ 180 の範囲である請求項1に記載される製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載される製造方法により得られる加硫ゴム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加硫ゴム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の要請から、自動車の燃費向上(すなわち、低燃費化)が求められている。そして、自動車用タイヤの分野において、粘弾性特性を改善させることにより、自動車の燃費が向上することが知られている(非特許文献1参照)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】日本ゴム協会編「ゴム技術入門」丸善株式会社、124頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

タイヤの分野において、粘弾性特性が改善された加硫ゴムが求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、このような状況下、鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。

【0006】

すなわち、本発明は、

<1> S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩とゴム成分と充填剤と硫黄成分とを混練する第1工程と、前工程により得られた混練物を熱処理する第2工程とを有する加硫ゴムの製造方法；

<2> 第2工程の熱処理における温度条件が、120 ~ 180 の範囲である前項1に記載される製造方法；

<3> 前項1に記載される製造方法により得られる加硫ゴム；

等を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、粘弾性特性を改善された加硫ゴムが提供可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

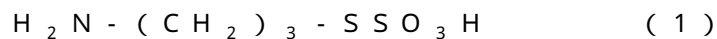
以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】

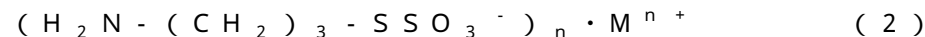
まずは、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩とゴム成分と充填剤と硫黄成分とを混練する第1工程について説明する。

【0010】

本発明に用いる S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸は下記式(1)



で示される化合物であり、その金属塩は、下記式(2)



(式中、 M^{n+} は金属イオンを表し、nはその価数を表す。)

で示される化合物である。

【0011】

S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸の金属塩は、例えば、3 - ハロプロピルアミンとチオ硫酸ナトリウムとを反応させる方法；フタルイミドカリウム塩と1,3 - ジハロプロパンとを反応させ、得られた化合物とチオ硫酸ナトリウムとを反応させ、次いで、得られた化合物を加水分解する方法；等の任意の公知の方法により製造することができる。S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸は、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸の金属塩をプロトン酸を用いて中和することにより製造することができる。また、本発明にはS - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩を、それらの混合物として用いることができる。かかる混合物は、例えば、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とその金属塩とを混合する方法；金属アルカリ(上記Mで示される金属を含有する水酸化物、炭酸塩および炭酸水素塩、等)を用いてS - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸の一部を金属塩化する方法；プロトン酸を用いてS - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸の金属塩の一部を中和する方法；等の方法より製造することができる。このようにして製造したS - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩は、濃縮、晶析等の操作により単離

10

20

30

40

50

することができ、単離されたS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸および/またはその金属塩は、通常0.1%~5%程度の水分を含む。本発明には、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のみで用いることができ、その金属塩のみで用いることもできる。また、複数種類の金属塩を併用してもよく、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸およびその金属塩を、それらの混合物として用いてもよい。

【0012】

Mⁿ⁺で示される金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、コバルトイオン、銅イオンまたは亜鉛イオンが好ましく、リチウムイオン、ナトリウムイオンまたはカリウムイオンがより好ましい。nは金属イオンの価数を表し、当該金属において可能な範囲であれば、特に限定されない。例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオンのようなアルカリ金属イオンの場合、nは通常1であり、コバルトイオンの場合、nは通常2または3であり、銅イオンの場合、nは通常1~3の整数であり、亜鉛イオンの場合、nは通常2である。上記の製法によれば、通常、ナトリウム塩が得られるが、必要に応じてカチオン交換すればよい。

10

【0013】

S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸および/またはその金属塩のメディアン径は、好ましくは0.05~100μm、より好ましくは1~100μmの範囲である。かかるメディアン径は、レーザー回析法にて測定することができる。

20

【0014】

ゴム成分としては、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、脱蛋白天然ゴムおよびその他の変性天然ゴムのほか、ポリイソブレンゴム(IR)、スチレン・ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム(NBR)、イソブレン・イソブチレン共重合ゴム(IIR)、エチレン・プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)、ハロゲン化ブチルゴム(HR)等の各種の合成ゴムが例示されるが、天然ゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム等の高不飽和性ゴムが好ましく用いられる。特に好ましくは天然ゴムである。また、天然ゴムとスチレン・ブタジエン共重合ゴムの併用、天然ゴムとポリブタジエンゴムの併用等、数種のゴム成分を組み合わせることも有効である。

30

【0015】

天然ゴムの例としては、RSS#1、RSS#3、TSR20、SIR20等のグレードの天然ゴムを挙げることができる。エポキシ化天然ゴムとしては、エポキシ化度10~60モル%のものが好ましく、例えばクンブーランガスリー社製ENR25やENR50が例示できる。脱蛋白天然ゴムとしては、総窒素含有率が0.3重量%以下である脱蛋白天然ゴムが好ましい。変性天然ゴムとしては天然ゴムにあらかじめ4-ピニルピリジン、N,N-ジアルキルアミノエチルアクリレート(例えばN,N-ジエチルアミノエチルアクリレート)、2-ヒドロキシアクリレート等を反応させた極性基を含有する変性天然ゴムが好ましく用いられる。

【0016】

SBRの例としては、日本ゴム協会編「ゴム工業便覧<第四版>」の210~211頁に記載されている乳化重合SBRおよび溶液重合SBRを挙げることができる。とりわけトレッド用ゴム組成物としては溶液重合SBRが好ましく用いられ、更には日本ゼオン社製「ニッポール(登録商標)NS116」等の4,4'-ビス-(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノンを用いて分子末端を変性した溶液重合SBR、JSR社製「SL574」等のハロゲン化スズ化合物を用いて分子末端を変性した溶液重合SBR、旭化成社製「E10」、「E15」等シラン変性溶液重合SBRの市販品や、ラクタム化合物、アミド化合物、尿素系化合物、N,N-ジアルキルアクリルアミド化合物、イソシアネート化合物、イミド化合物、アルコキシ基を有するシラン化合物(トリアルコキシシラン化合物等)、アミノシラン化合物のいずれかを単独で用いて、または、スズ化合物とアルコキシ基を有するシラン化合物や、アルキルアクリルアミド化合物とアルコキシ基を有するシラン化合

40

50

物等、前記記載の異なった複数の化合物を2種以上用いて、それぞれ分子末端を変性して得られる分子末端に窒素、スズ、ケイ素のいずれか、またはそれら複数の元素を有する溶液重合SBRが、特に好ましく用いられる。また、乳化重合SBRおよび溶液重合SBRに重合後、プロセスオイルやアロマオイル等のオイルを添加した油展SBRは、トレッド用ゴム組成物等として好ましく用いることができる。

【0017】

BRの例としては、シス1,4結合が90%以上の高シスBRやシス結合が35%前後の低シスBR等の溶液重合BRが例示され、高ビニル含量の低シスBRは好ましく用いられる。更には日本ゼオン製「Nipol(登録商標)BR 1250H」等スズ変性BRや、4,4'-ビス-(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン、ハロゲン化スズ化合物、ラクタム化合物、アミド化合物、尿素系化合物、N,N-ジアルキルアクリルアミド化合物、イソシアネート化合物、イミド化合物、アルコキシ基を有するシラン化合物(トリアルコキシシラン化合物等)、アミノシラン化合物のいずれかを単独で用いて、または、スズ化合物とアルコキシ基を有するシラン化合物や、アルキルアクリルアミド化合物とアルコキシ基を有するシラン化合物等、前記記載の異なった複数の化合物を2種以上用いて、それぞれ分子末端を変性して得られる分子末端に窒素、スズ、ケイ素のいずれか、またはそれら複数の元素を有する溶液重合BRが、特に好ましく用いられる。これらBRは、トレッド用ゴム組成物やサイドウォール用ゴム組成物として好ましく用いることができ、通常はSBRおよび/または天然ゴムとのブレンドで使用される。ブレンド比率は、トレッド用ゴム組成物においては、総ゴム重量に対して、SBRおよび/または天然ゴムが60~100重量%、BRは0~40重量%が好ましく、サイドウォール用ゴム組成物においては、総ゴム重量に対して、SBRおよび/または天然ゴムが10~70重量%、BRは90~30重量%が好ましく、更には総ゴム重量に対し、天然ゴム40~60重量%、BR60~40重量%のブレンドが特に好ましい。この場合、変性SBRと非変性SBRとのブレンドや、変性BRと非変性BRとのブレンドも好ましい。

【0018】

充填剤としては、ゴム分野で通常使用されているカーボンブラック、シリカ、タルク、クレイ、水酸化アルミニウム、酸化チタン等が例示されるが、カーボンブラック及びシリカが好ましく用いられ、更にはカーボンブラックが特に好ましく使用される。カーボンブラックとしては、例えば、日本ゴム協会編「ゴム工業便覧<第四版>」の494頁に記載されるものが挙げられ、HAF(High Abrasion Furnace)、SAF(Super Abrasion Furnace)、ISAF(Intermediate SAF)、FEF(Fast Extrusion Furnace)、MAF、GPF(General Purpose Furnace)、SRF(Semi-Reinforcing Furnace)等のカーボンブラックが好ましい。タイヤトレッド用ゴム組成物にはCTAB(Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide)表面積40~250m²/g、窒素吸着比表面積20~200m²/g、粒子径10~50nmのカーボンブラックが好ましく用いられ、CTAB表面積70~180m²/gであるカーボンブラックが更に好ましく、その例としてはASTMの規格において、N110、N220、N234、N299、N326、N330、N330T、N339、N343、N351等である。またカーボンブラックの表面にシリカを0.1~50重量%付着させた表面処理カーボンブラックも好ましい。更には、カーボンブラックとシリカの併用等、数種の充填剤を組み合わせることも有効であり、タイヤトレッド用ゴム組成物においてはカーボンブラック単独あるいはカーボンブラックとシリカの両方を用いることが好ましい。カーカス、サイドウォール用ゴム組成物においてはCTAB表面積20~60m²/g、粒子径40~100nmのカーボンブラックが好ましく用いられ、その例としてはASTMの規格において、N330、N339、N343、N351、N550、N568、N582、N630、N642、N660、N662、N754、N762等である。かかる充填剤の使用量は特に限定されるものではないが、ゴム成分100重量部あたり5~100重量部の範囲が好ましい。特に好ましくはカーボンブラックのみを充填剤として使用する場合にはゴム成分100重量部あたり30~80重量部であり、トレッド部材用途においてカーボンブラックとシリカとを併用する場合にはゴム成

10

20

30

40

50

分100重量部あたりカーボンブラック5～50重量部である。

【0019】

シリカとしては、CTAB比表面積 $50 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカや、窒素吸着比表面積 $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカが例示され、東ソー・シリカ(株)社製「AQ」、「AQ-N」、デグッサ社製「ウルトラジル(登録商標)VN3」、「ウルトラジル(登録商標)360」、「ウルトラジル(登録商標)7000」、ローディア社製「ゼオシル(登録商標)115GR」、「ゼオシル(登録商標)1115MP」、「ゼオシル(登録商標)1205MP」、「ゼオシル(登録商標)Z85MP」、日本シリカ社製「ニップシール(登録商標)AQ」等の市販品が好ましく用いられる。また、pHが6～8であるシリカやナトリウムを0.2～1.5重量%含むシリカ、真円度が1～1.3の真球状シリカ、ジメチルシリコンオイル等のシリコンオイルやエトキシシリル基を含有する有機ケイ素化合物、エタノールやポリエチレングリコール等のアルコールで表面処理したシリカ、二種類以上の異なった窒素吸着比表面積を有するシリカを配合することも好ましく用いられる。

10

【0020】

かかる充填剤の使用量は特に限定されるものではないが、乗用車用トレッド用ゴム組成物にはシリカが好ましく用いられ、ゴム成分100重量部あたり、充填剤10～120重量部の範囲が好ましい。またシリカを配合する場合、ゴム成分100重量部あたり、カーボンブラックを5～50重量部配合することが好ましく、シリカ/カーボンブラックの配合比率は $0.7/1 \sim 1/0.1$ が特に好ましい。また通常充填剤としてシリカを用いる場合にはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(デグッサ社製「Si-69」)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(デグッサ社製「Si-75」)、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィド、オクタンチオ酸S-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エステル(ジェネラルエレクトロニックシリコンズ社製「NXTシラン」)、オクタンチオ酸S-[3-{(2-メチル-1,3-プロパンジアルコキシ)エトキシシリル}プロピル]エステル及びオクタンチオ酸S-[3-{(2-メチル-1,3-プロパンジアルコキシ)メチルシリル}プロピル]エステルフェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシランおよび3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランからなる群から選択される1種以上のシランカップリング剤等、シリカと結合可能なケイ素等の元素またはアルコキシシラン等の官能基を有する化合物を添加することが好ましく、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(デグッサ社製「Si-69」)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(デグッサ社製「Si-75」)、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン(ジェネラルエレクトロニックシリコンズ社製「NXTシラン」)が特に好ましい。これらの化合物の添加時期は特に限定されないが、シリカと同時期にゴムに配合することが好ましく、配合量はシリカに対して、好ましくは2～10重量%、更に好ましくは7～9重量%である。配合する場合の配合温度は80～200が好まし

20

30

40

50

く、更に好ましくは110～180の範囲である。更には充填剤としてシリカを用いる場合には、シリカ、シリカと結合可能なケイ素等の元素またはアルコシキシラン等の官能基を有する化合物に加えて、エタノール、ブタノール、オクタノール等の1価アルコールやエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ポリエーテルポリオール等の2価以上のアルコール、N-アルキルアミン、アミノ酸、分子末端がカルボキシル変性またはアミン変性された液状ポリブタジエン、等を配合することも好ましい。

【0021】

水酸化アルミニウムとしては、窒素吸着比表面積5～250m²/gの水酸化アルミニウムや、DOP給油量50～100ml/100gの水酸化アルミニウムが例示される。

10

【0022】

硫黄成分としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、及び高分散性硫黄等が挙げられる。通常は粉末硫黄が好ましく、ベルト用部材等の硫黄量が多いタイヤ部材に用いる場合には不溶性硫黄が好ましい。なお、上記硫黄成分にはS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸およびその金属塩並びに加硫促進剤は含まれないものとする。硫黄成分の使用量は、ゴム成分100重量部あたり0.3～5重量部の範囲内であることが好ましく、0.5～3重量部の範囲内であることがより好ましい。

【0023】

また、上記のS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸および/またはその金属塩とゴム成分と充填剤と硫黄成分以外に、酸化亜鉛や加硫促進剤を配合し、混練することが好ましい。

20

【0024】

加硫促進剤の例としては、ゴム工業便覧<第四版>(平成6年1月20日社団法人日本ゴム協会発行)の412～413ページに記載されているチアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤が挙げられる。

【0025】

具体的には、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(BBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(DCBS)、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、ジベンゾチアジルスルフィド(MBTS)、ジフェニルグアニジン(DPG)が挙げられる。また、公知の加硫剤であるモルフォリンジスルフィドを用いることもできる。充填剤としてカーボンブラックを用いる場合には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(BBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(DCBS)、ジベンゾチアジルスルフィド(MBTS)のいずれかとジフェニルグアニジン(DPG)とを併用することが好ましく、充填剤としてシリカとカーボンブラックとを併用する場合には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(BBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(DCBS)、ジベンゾチアジルスルフィド(MBTS)のいずれかとジフェニルグアニジン(DPG)とを併用することが好ましい。なお、加硫促進剤にはS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸およびその金属塩は含まれないものとする。

30

40

【0026】

硫黄と加硫促進剤との比率は特に制限されないが、重量比で硫黄/加硫促進剤=2/1～1/2の範囲が好ましい。また天然ゴムを主とするゴム部材において耐熱性を向上させる方法である硫黄/加硫促進剤の比を1以下にするEV加硫は、耐熱性向上が特に必要な用途においては、本発明でも好ましく用いられる。

【0027】

各成分を混練する手順としては、ゴム成分と充填剤とを混練し(以下、「手順1」と記

50

載することもある。) 、次いで、手順1で得られた組成物と硫黄成分とを混練する(以下、「手順2」と記載することもある。) という手順が挙げられる。

【0028】

S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩は、手順2で配合し、混練してもよいが、手順1で配合し、混練することが好ましい。S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩の使用量は、ゴム成分100重量部あたり0.1 ~ 10重量部の範囲が好ましい。より好ましくは0.3 ~ 3重量部の範囲である。手順1で配合する場合の配合温度は80 ~ 200 が好ましく、更に好ましくは110 ~ 180 の範囲である。手順2で配合する場合の配合温度は50 ~ 100 が好ましい。

【0029】

S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩は、予め担持剤と配合しておくことも可能である。かかる担持剤としては先に例示した充填剤および日本ゴム協会編「ゴム工業便覧<第四版>」の510 ~ 513頁に記載されている「無機充てん剤、補強剤」が挙げられる。カーボンブラック、シリカ、焼成クレー、水酸化アルミニウムが好ましい。かかる担持剤の使用量は特に限定されるものではないが、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸および/またはその金属塩100重量部あたり10 ~ 1000重量部の範囲が好ましい。

【0030】

従来よりゴム分野で用いられている粘弾性特性を改善させる剤を配合し混練することも可能である。かかる剤としては、例えば、N, N' - ビス(2 - メチル - 2 - ニトロプロピル) - 1, 6 - ヘキサンジアミン(住友化学社製「スミファイン(登録商標)1162」)、特開昭63 - 23942号公報記載のジチオウラシル化合物、特開昭60 - 82406号公報記載の5 - ニトロソ - 8 - ヒドロキシキノリン(NQ - 58)等のニトロソキノリン化合物、田岡化学製「タッキロール(登録商標)AP、V - 200」、ペンウォール社製「バルタック2、3、4、5、7、710」等の特開2009 - 138148号公報記載のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、およびビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(デグッサ社製「Si - 69」)、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(デグッサ社製「Si - 75」)、ビス(3 - ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3 - ジエトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィド、オクタンチオ酸S - [3 - (トリエトキシシリル)プロピル]エステル、オクタンチオ酸S - [3 - {(2 - メチル - 1, 3 - プロパンジアルコキシ)エトキシシリル}プロピル]エステル及びオクタンチオ酸S - [3 - {(2 - メチル - 1, 3 - プロパンジアルコキシ)メチルシリル}プロピル]エステルフェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n - オクチルトリメトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤、1, 6 - ビス(N, N' - ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン(バイエル社製「KA9188」)、1, 6 - ヘキサメチレンジチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物、1, 3 - ビスシトラコンイミドメチルベンゼン(フレキシス社製「パーカリンク900」)、1 - ベンゾイル - 2

10

20

30

40

50

- フェニルヒドラジド、1 - 又は3 - ヒドロキシ - N' - (1 - メチルエチリデン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド、特開2004 - 91505号公報記載の1 - 又は3 - ヒドロキシ - N' - (1 - メチルプロピリデン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド、1 - 又は3 - ヒドロキシ - N' - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド及び1 - 又は3 - ヒドロキシ - N' - (2 - フリルメチレン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジド誘導体、特開2000 - 190704号公報記載の3 - ヒドロキシ - N' - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド、3 - ヒドロキシ - N' - (1, 3 - ジフェニルエチリデン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド及び3 - ヒドロキシ - N' - (1 - メチルエチリデン) - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド、特開2006 - 328310号公報記載のビスメルカプトオキサジアゾール化合物、特開2009 - 40898号公報記載のピリチオン塩化合物、特開2006 - 249361号公報記載の水酸化コバルト化合物が挙げられる。

10

【0031】

中でも、N, N' - ビス(2 - メチル - 2 - ニトロプロピル) - 1, 6 - ヘキサンジアミン(住友化学社製「スミファイン(登録商標)1162」)、5 - ニトロソ - 8 - ヒドロキシキノリン(NQ - 58)、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(デグッサ社製「Si - 69」)、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(デグッサ社製「Si - 75」)、1, 6 - ビス(N, N' - ジベンジルチオカルバモイルジチオ) - ヘキサン(バイエル社製「KA9188」)、ヘキサメチレンビスチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物、1, 3 - ビスシトラコンイミドメチルベンゼン(フレキシス社製「パーカリンク900」)、田岡化学製「タッキロール(登録商標)AP、V - 200」等のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物が好ましい。これら粘弾性特性を改善させる剤の使用量は、ゴム成分100重量部あたり0.1~10重量部の範囲内であることが好ましい。

20

【0032】

酸化亜鉛を配合するときは手順1で配合することが、加硫促進剤を配合するときは手順2で配合することが、それぞれ好ましい。

【0033】

従来よりゴム分野で用いられている各種の配合剤を配合し、混練することも可能である。かかる配合剤としては、例えば、老化防止剤；オイル；ステアリン酸等の脂肪酸類；日鉄化学(株)のクマロン樹脂NG4(軟化点81~100)、神戸油化学工業(株)のプロセスレジンAC5(軟化点75)等のクマロン・インデン樹脂；テルペン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂等のテルペン系樹脂；三菱瓦斯化学(株)「ニカノール(登録商標)A70」(軟化点70~90)等のロジン誘導体；水素添加ロジン誘導体；ノボラック型アルキルフェノール系樹脂；レゾール型アルキルフェノール系樹脂；C5系石油樹脂；液状ポリブタジエン；が挙げられる。これら配合剤は、手順1及び2のいずれでも配合し得る。

30

【0034】

上記のオイルとしては、プロセスオイル、植物油脂等が挙げられる。プロセスオイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等が挙げられる。

40

【0035】

上記の老化防止剤としては、例えば日本ゴム協会編「ゴム工業便覧<第四版>」の436~443頁に記載されるものが挙げられる。中でもN - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン(6PPD)、アニリンとアセトンの反応生成物(TMDQ)、ポリ(2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 -)ジヒドロキノリン(松原産産社製「アンチオキシダントFR」)、合成ワックス(パラフィンワックス等)、植物性ワックスが好ましく用いられる。

【0036】

従来よりゴム分野で用いられているモルフォリンジスルフィド等の加硫剤を配合し、混

50

練することも可能である。これらは手順2で配合することが好ましい。

【0037】

また、しゃく剤やリターダーを配合し、混練してもよく、さらには、一般の各種ゴム薬品や軟化剤等を必要に応じて配合し、混練してもよい。

【0038】

リターダーとしては、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、N-ニトロソジフェニルアミン、N-(シクロヘキシルチオ)-フタルイミド(CTP)、スルホンアミド誘導体、ジフェニルウレア、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト等が例示され、N-(シクロヘキシルチオ)-フタルイミド(CTP)が好ましく用いられる。

【0039】

リターダーは、手順1で配合し、混練してもよいが、手順2で配合し、混練することが好ましい。

【0040】

かかるリターダーの使用量は特に限定されるものではないが、ゴム成分100重量部あたり0.01~1重量部の範囲が好ましい。特に好ましくは0.05~0.5重量部である。

【0041】

手順1における温度条件は200以下が好ましい。より好ましくは120~180である。手順2における温度条件は60~120が好ましい。

【0042】

次に、前工程で得られた混練物を熱処理する第2工程について説明する。

【0043】

熱処理における温度条件は120~180が好ましい。熱処理は、通常、常圧又は加圧下で行われる。

【0044】

本発明の製造方法は、通常、第1工程で得られた混練物を第2工程での熱処理に供する前に、該混練物を特定の状態に加工する工程を含む。本発明の加硫ゴムは、かかる特定の状態に加工された該混練物を第2工程での熱処理に供して得られる加硫ゴムを含む。

【0045】

ここで、該混練物を「特定の状態に加工する工程」とは、例えばタイヤの分野においては、該混練物を、「スチールコードに被覆する工程」「カーカス繊維コードに被覆する工程」「トレッド用部材の形状に加工する工程」等が挙げられる。また、これらの工程によりそれぞれ得られるベルト、カーカス、インナーライナー、サイドウォール、トレッド(キャップトレッド又はアンダートレッド)等の各部材は、通常、その他の部材とともに、タイヤの分野で通常行われる方法により、さらにタイヤの形状に成型され、すなわち該混練物をタイヤに組み込む工程を経て、該混練物を含む生タイヤの状態第2工程での熱処理に供される。かかる熱処理は、通常、加圧下で行われる。本発明の加硫ゴムは、かくして得られるタイヤの上記各部材を構成する加硫ゴムを含む。

【0046】

トラックやバス、ライトトラック、建設用車両等の大型タイヤに適したトレッド部材に好適なゴム配合におけるゴム成分としては、天然ゴム単独または天然ゴムを主成分とするSBRおよび/またはBRと天然ゴムとのブレンドが好ましい。また、充填剤としては、カーボンブラック単独またはシリカを主成分とするシリカとカーボンブラックとのブレンドが好ましく用いられる。更に、N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ヘキサジアン(住友化学社製「スミファイン(登録商標)1162」)、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン(NQ-58)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si-69)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(Si-75)、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)-ヘキサン(バイエル社製「KA9188」)、ヘキサメチレンビスチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物、1,3-ビスシトラコンイミドメチルベンゼン(フレキシス

10

20

30

40

50

社製「パーカリンク900」)、田岡化学製「タッキロール(登録商標)AP、V-200」等のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、等の粘弾性改良剤を併用することが好ましい。

【0047】

乗用車用タイヤに適したトレッド部材に好適なゴム配合におけるゴム成分としては、ケイ素化合物で分子末端を変性した溶液重合SBR単独または前記末端変性の溶液重合SBRを主成分とする、非変性の溶液重合SBR、乳化重合SBR、天然ゴムおよびBRからなる群から選ばれる少なくとも1種のゴムと前記末端変性の溶液重合SBRとのブレンドが好ましい。また、充填剤としては、シリカを主成分とするシリカとカーボンブラックとのブレンドが好ましく用いられる。更に、N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ヘキサンジアミン(住友化学社製「スミファイン(登録商標)1162」)、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン(NQ-58)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si-69)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(Si-75)、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)-ヘキサン(バイエル社製「KA9188」)、ヘキサメチレンビスチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物、1,3-ビスシトラコンイミドメチルベンゼン(フレキシス社製「パーカリンク900」)、田岡化学製「タッキロール(登録商標)AP、V-200」等のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、等の粘弾性改良剤を併用することが好ましい。

10

【0048】

サイドウォール部材に好適なゴム配合におけるゴム成分としては、BRを主成分とする、非変性の溶液重合SBR、乳化重合SBRおよび天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種のゴムとBRとのブレンドが好ましい。また、充填剤としては、カーボンブラック単独またはカーボンブラックを主成分とするシリカとカーボンブラックとのブレンドが好ましく用いられる。更に、N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ヘキサンジアミン(住友化学社製「スミファイン(登録商標)1162」)、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン(NQ-58)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si-69)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(Si-75)、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)-ヘキサン(バイエル社製「KA9188」)、ヘキサメチレンビスチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物、1,3-ビスシトラコンイミドメチルベンゼン(フレキシス社製「パーカリンク900」)、田岡化学製「タッキロール(登録商標)AP、V-200」等のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、等の粘弾性改良剤を併用することが好ましい。

20

30

【0049】

カーカス、ベルト部材に好適なゴム配合におけるゴム成分としては、天然ゴム単独または天然ゴムを主成分とするBRと天然ゴムとのブレンドが好ましい。また、充填剤としては、カーボンブラック単独またはカーボンブラックを主成分とするシリカとのブレンドが好ましく用いられる。更に、N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ヘキサンジアミン(住友化学社製「スミファイン(登録商標)1162」)、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン(NQ-58)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si-69)、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(Si-75)、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)-ヘキサン(バイエル社製「KA9188」)、ヘキサメチレンビスチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物、1,3-ビスシトラコンイミドメチルベンゼン(フレキシス社製「パーカリンク900」)、田岡化学製「タッキロール(登録商標)AP、V-200」等のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、等の粘弾性改良剤を併用することが好ましい。

40

【0050】

かくして、本発明の加硫ゴムが得られる。該加硫ゴムを含むタイヤが装着された自動車

50

の燃費は向上し、低燃費化が達成できる。また、該加硫ゴムは、上述したタイヤ用途のみならず、エンジンマウント、ストラットマウント、ブッシュ、エグゾーストハンガー等の自動車用防振ゴムとしても使用できる。かかる自動車用防振ゴムは、通常、第1工程で得られた混練物を前記各自動車用防振ゴムの形状に加工した後に、第2工程の熱処理に供することにより得られる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例、試験例及び製造例等を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0052】

製造例1：S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩

反応容器を窒素置換し、そこに、3-ブロモプロピルアミン臭素酸塩25g(0.11mol)、チオ硫酸ナトリウム・五水和物28.42g(0.11mol)、メタノール125mlおよび水125mlを仕込み、得られた混合物を70℃で4.5時間還流した。反応混合物を放冷し、減圧下でメタノールを除去した。そこに、水酸化ナトリウム4.56gを加え、室温で30分間攪拌した。減圧下で溶媒を完全に除去した後、エタノール200mlを加えて1時間還流した。熱ろ過により副生成物である臭化ナトリウムを除去した。ろ液を減圧下で、結晶が析出するまで濃縮し、その後静置した。結晶をろ取し、エタノール、ヘキサンで洗浄した。得られた結晶を真空乾燥することにより、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270.05 MHz, CD_3OD) δ ppm: 3.1 (2H, t, $J = 6.3$ Hz), 2.8 (2H, t, $J = 6.2$ Hz), 1.9 - 2.0 (2H, m)

【0053】

得られたS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩のメディアン径(50%D)を、島津製作所製SALD-2000J型を用い、レーザー回折法により測定したところ、メディアン径(50%D)は66.7 μm であった。得られたS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を粉碎し、そのメディアン径(50%D)が14.6 μm であるS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を調製した。メディアン径(50%D)が14.6 μm であるS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を実施例1で使用した。

<測定操作>

得られたS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を下記の分散溶媒(トルエン)と分散剤(10重量%スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム/トルエン溶液)との混合溶液に室温で分散させ、得られた分散液に超音波を照射しながら、該分散液を5分間攪拌して試験液を得た。該試験液を回分セルに移し、1分後に測定した。(屈折率: 1.70 - 0.20i)

【0054】

S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩10.0gを水30mlに溶解させて得られる水溶液のpHは11~12であった。

【0055】

実施例1

<第1工程>

(手順1)

バンバリーミキサー(東洋精機製600mlラボプラストミル)を用いて、天然ゴム(RSS#1)100重量部、HAF(旭カーボン社製、商品名「旭#70」)45重量部、ステアリン酸3重量部、酸化亜鉛5重量部および上記製造例1で得たS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩1重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後5分間、50rpmのミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は180~200℃であった。

(手順2)

オープンロール機で60～80の温度にて、手順1により得られたゴム組成物と、加硫促進剤N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)1重量部、硫黄2重量部および老化防止剤(N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン(6PPD):商品名「アンチゲン(登録商標)6C」住友化学株式会社製)1重量部とを混練配合し、混練物を得た。

<第2工程>

第1工程(手順2)で得た混練物を145で熱処理することにより加硫ゴムを得た。

【0056】

参考例1

実施例1において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例1と同様にして加硫ゴムを得た。

10

【0057】

試験例1

以下のとおり、得られた加硫ゴムの反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定した。

(1)反発弾性率

レジリエンスは、リュブケタイプの試験機を用いて測定した。

(2)引張特性

JIS-K6251に準拠し、測定を行った。

引張応力(M₂₀₀)は、ダンベル3号形を用いて測定した。

20

(3)粘弾性特性

株式会社上島製作所製の粘弾性アナライザを用いて測定した。

条件:温度-5～80(昇温速度:2/分)

初期歪10%、動的歪2.5%、周波数10Hz

【0058】

参考例1で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例1で得た加硫ゴムは、レジリエンスが11%向上し、引張応力(M₂₀₀)が21%向上し、粘弾性特性(60でのtanδ)が13%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0059】

実施例2

30

<第1工程>

(手順1)

パンバリーミキサー(東洋精機製600mlラボプラストミル)を用いて、天然ゴム(RSS#1)100重量部、HAF(旭カーボン社製、商品名「旭#70」)45重量部、ステアリン酸3重量部、酸化亜鉛5重量部およびS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩1重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後5分間、50rpmのミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は160～175であった。

(手順2)

オープンロール機で60～80の温度にて、手順1により得られたゴム組成物と、加硫促進剤N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)1重量部、硫黄2重量部および老化防止剤(N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン(6PPD):商品名「アンチゲン(登録商標)6C」住友化学株式会社製)1重量部とを混練配合し、混練物を得た。

40

<第2工程>

第1工程(手順2)で得た混練物を145で熱処理することにより加硫ゴムを得た。

【0060】

参考例2

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

50

【 0 0 6 1 】

試験例 2

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 2 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 2 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 15% 向上し、引張応力 (M_{200}) が 15% 向上し、粘弾性特性 (G' での $\tan \delta$) が 32% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【 0 0 6 2 】

実施例 3

実施例 2 において、天然ゴム (RSS # 1) 100 重量部に替えて、天然ゴム (RSS # 1) 50 重量部とポリブタジエンゴム BR - 01 (JSR 社製) 50 重量部を用いる以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

10

【 0 0 6 3 】

参考例 3

実施例 3 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 3 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 0 6 4 】

試験例 3

試験例 1 と同様に反発弾性率および粘弾性特性を測定したところ、参考例 3 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 3 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 8% 向上し、粘弾性特性 (G' での $\tan \delta$) が 20% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

20

【 0 0 6 5 】

実施例 4

実施例 2 において、天然ゴム (RSS # 1) に替えて、スチレン・ブタジエン共重合ゴム SBR # 1500 (JSR 社製) を用いる以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 0 6 6 】

参考例 4

実施例 4 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 4 と同様にして加硫ゴムを得た。

30

【 0 0 6 7 】

試験例 4

試験例 1 と同様に反発弾性率および粘弾性特性を測定したところ、参考例 4 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 4 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 2% 向上し、粘弾性特性 (G' での $\tan \delta$) が 8% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【 0 0 6 8 】

実施例 5

実施例 2 において、天然ゴム (RSS # 1) に替えて、スチレン・ブタジエン共重合ゴム SBR # 1723 (JSR 社製) を用いる以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

40

【 0 0 6 9 】

参考例 5

実施例 5 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 5 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 0 7 0 】

試験例 5

試験例 1 と同様に反発弾性率および粘弾性特性を測定したところ、参考例 5 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 5 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 9% 向上し、粘弾性特性 (G' での $\tan \delta$) が 14% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が

50

確認された。

【0071】

実施例6

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を0.5重量部にした以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

【0072】

試験例6

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例2で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例6で得た加硫ゴムは、レジリエンスが9%向上し、引張応力(M_{200})が8%向上し、粘弾性特性(60での $\tan \delta$)が31%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

10

【0073】

実施例7

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を0.4重量部とし、加硫促進剤をN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CBS)に替えてN,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(DCBS)を用いる以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

【0074】

参考例7

実施例7において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例7と同様にして加硫ゴムを得た。

20

【0075】

試験例7

試験例1と同様に反発弾性率および粘弾性特性を測定したところ、参考例7で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例7で得た加硫ゴムは、レジリエンスが8%向上し、粘弾性特性(60での $\tan \delta$)が20%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0076】

実施例8

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を0.4重量部にした以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

30

【0077】

試験例8

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例2で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例8で得た加硫ゴムは、レジリエンスが7%向上し、引張応力(M_{200})が2%向上し、粘弾性特性(60での $\tan \delta$)が21%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0078】

実施例9

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を0.7重量部にした以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

40

【0079】

試験例9

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例2で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例9で得た加硫ゴムは、レジリエンスが10%向上し、引張応力(M_{200})が5%向上し、粘弾性特性(60での $\tan \delta$)が29%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0080】

実施例10

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を1

50

。2重量部にした以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

【0081】

試験例10

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例2で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例10で得た加硫ゴムは、レジリエンスが10%向上し、引張応力(M_{200})が8%向上し、粘弾性特性(60での \tan)が32%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0082】

実施例11

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を2重量部にした以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。 10

【0083】

試験例11

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例2で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例11で得た加硫ゴムは、レジリエンスが11%向上し、引張応力(M_{200})が13%向上し、粘弾性特性(60での \tan)が27%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0084】

実施例12

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を4重量部にした以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。 20

【0085】

試験例12

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例2で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例12で得た加硫ゴムは、レジリエンスが8%向上し、引張応力(M_{200})が6%向上し、粘弾性特性(60での \tan)が21%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0086】

実施例13

実施例2において、HAF(旭カーボン社製、商品名「旭#70」)に替えてSAF(旭カーボン社製、商品名「旭#90」)を用いる以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。 30

【0087】

参考例13

実施例13において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例13と同様にして加硫ゴムを得た。

【0088】

試験例13

試験例1と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例13で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例13で得た加硫ゴムは、レジリエンスが8%向上し、引張応力(M_{200})が12%向上し、粘弾性特性(60での \tan)が20%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。 40

【0089】

実施例14

実施例2において、HAF(旭カーボン社製、商品名「旭#70」)に替えてISAF-HM(旭カーボン社製、商品名「旭#80」)を用いる以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

【0090】

参考例14

実施例14において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない 50

以外は、実施例 1 4 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 0 9 1 】

試験例 1 4

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 1 4 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 1 4 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 8 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 6 % 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 2 1 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【 0 0 9 2 】

実施例 1 5

実施例 2 において、HAF (旭カーボン社製、商品名「旭 # 7 0」) に替えて ISAF - LS (旭カーボン社製、商品名「SUNBLACK 7 1 0」) を用いる以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

10

【 0 0 9 3 】

参考例 1 5

実施例 1 5 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 1 5 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 0 9 4 】

試験例 1 5

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 1 5 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 1 5 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 9 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 2 6 % 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 2 0 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

20

【 0 0 9 5 】

実施例 1 6

実施例 2 において、HAF (旭カーボン社製、商品名「旭 # 7 0」) に替えて HAF - LS (旭カーボン社製、商品名「旭 # 7 0 L」) を用いる以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 0 9 6 】

参考例 1 6

実施例 1 6 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 1 6 と同様にして加硫ゴムを得た。

30

【 0 0 9 7 】

試験例 1 6

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 1 6 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 1 6 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 7 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 4 % 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 1 9 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【 0 0 9 8 】

実施例 1 7

実施例 2 において、HAF (旭カーボン社製、商品名「旭 # 7 0」) に替えて FEF (旭カーボン社製、商品名「旭 # 6 0」) を用いる以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

40

【 0 0 9 9 】

参考例 1 7

実施例 1 7 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 1 7 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 0 0 】

試験例 1 7

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 1 7 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 1 7 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 9 %

50

向上し、引張応力 (M_{200}) が 3% 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 22% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0101】

実施例 18

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンブリーミキサー (東洋精機製 600ml ラボプラスチックミル) を用いて、天然ゴム (RSS # 1) 100 重量部、HAF (旭カーボン社製、商品名「旭 # 70」) 45 重量部、ステアリン酸 3 重量部、酸化亜鉛 5 重量部および S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 0.4 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 であった。

10

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS) 1 重量部、硫黄 2 重量部および老化防止剤 (N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン : 商品名「アンチゲン (登録商標) 6C」住友化学株式会社製) 1 重量部と N - (シクロヘキシルチオ) - フタルイミド 0.1 重量部とを混練配合し、ゴム組成物を得た。

< 第 2 工程 >

20

第 1 工程 (手順 2) で得たゴム組成物を 145 で加硫処理を行い、加硫ゴムを得た。

【0102】

参考例 18

実施例 18 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩および N - (シクロヘキシルチオ) - フタルイミドを用いない以外は、実施例 18 と同様にして加硫ゴムを得た。

【0103】

参考例 19

実施例 18 において、N - (シクロヘキシルチオ) - フタルイミドを用いない以外は、実施例 18 と同様にして加硫ゴムを得た。

30

【0104】

試験例 18

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 18 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 18 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 7% 向上し、引張応力 (M_{200}) が 1% 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 23% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

また、株式会社東洋精機製作所製のムーニービスコメーターを用い、JIS - K6200 - 1 に従ってスコーチタイムを測定したところ、参考例 19 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 18 で得た加硫ゴムは、スコーチタイム (t_5) が 13% 向上し、物性の改善が確認された。

40

【0105】

実施例 19

実施例 18 において、N - (シクロヘキシルチオ) - フタルイミドの使用量を 0.2 重量部にした以外は、実施例 18 と同様にして加硫ゴムを得た。

【0106】

試験例 19

試験例 1 と同様に反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 18 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 19 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 6% 向上し、引張応力 (M_{200}) が 2% 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 28% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

50

また、株式会社東洋精機製作所製のムーニービスコメーターを用い、JIS-K6200-1に従ってスコーチタイムを測定したところ、参考例19で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例19で得た加硫ゴムは、スコーチタイム(t5)が38%向上し、物性の改善が確認された。

【0107】

実施例20

<第1工程>

(手順1)

パンバリーミキサー(東洋精機製600mlラボプラストミル)を用いて、天然ゴム(RSS#1)100重量部、HAF(旭カーボン社製、商品名「旭#70」)45重量部、ステアリン酸3重量部、酸化亜鉛5重量部、老化防止剤(N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン:商品名「アンチゲン(登録商標)6C」住友化学株式会社製)1重量部およびS-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩0.4重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後5分間、50rpmのミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は160~175であった。

10

(手順2)

オープンロール機で60~80の温度にて、手順1により得られたゴム組成物と、加硫促進剤N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)1重量部および硫黄2重量部とを混練配合し、ゴム組成物を得た。

20

<第2工程>

第1工程(手順2)で得たゴム組成物を145で加硫処理を行い、加硫ゴムを得た。

【0108】

参考例20

実施例20において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例20と同様にして加硫ゴムを得た。

【0109】

試験例20

試験例1と同様に、反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例20で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例20で得た加硫ゴムは、レジリエンスが6%向上し、引張応力(M₂₀₀)が3%向上し、粘弾性特性(60でのtanδ)が23%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

30

【0110】

実施例21

実施例2において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩の使用量を0.4重量部とし、加硫促進剤としてN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)に替えてN-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(BBS)を用いる以外は、実施例2と同様にして加硫ゴムを得た。

【0111】

参考例21

実施例21において、S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例21と同様にして加硫ゴムを得た。

40

【0112】

試験例21

試験例1と同様に、反発弾性率および粘弾性特性を測定したところ、参考例21で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例21で得た加硫ゴムは、レジリエンスが7%向上し、粘弾性特性(60でのtanδ)が16%低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0113】

実施例22

50

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンブーミキサー (東洋精機製 600ml ラボプラストミル) を用いて、天然ゴム (R S S # 1) 100 重量部、H A F (旭カーボン社製、商品名「旭 # 70」) 45 重量部、ステアリン酸 3 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、芳香族系プロセスオイル (ダイアナプロセスオイル A H - 1 2 : 出光興産株式会社製) 5 重量部および S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 0 . 4 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 であった。

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド (C B S) 1 重量部、硫黄 2 重量部および老化防止剤 (N - フェニル - N ' - 1 , 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン : 商品名「アンチゲン (登録商標) 6 C」住友化学株式会社製) 1 重量部とを混練配合し、ゴム組成物を得た。

< 第 2 工程 >

第 1 工程 (手順 2) で得たゴム組成物を 145 で加硫処理を行い、加硫ゴムを得た。

【 0 1 1 4 】

参考例 2 2

実施例 2 2 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 2 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 1 5 】

試験例 2 2

試験例 1 と同様に、反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 2 2 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 2 2 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 8 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 6 % 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 19 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された

【 0 1 1 6 】

実施例 2 3

実施例 2 2 において、芳香族系プロセスオイルに替えて、ナフテン系プロセスオイル (ダイアナプロセスオイル N M - 280 : 出光興産株式会社製) を用いる以外は、実施例 2 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 1 7 】

参考例 2 3

実施例 2 3 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 2 3 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 1 8 】

試験例 2 3

試験例 1 と同様に、反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 2 3 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 2 3 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 4 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 5 % 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 16 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された

【 0 1 1 9 】

実施例 2 4

実施例 2 2 において、芳香族系プロセスオイルに替えて、パラフィン系プロセスオイル (ダイアナプロセスオイル P W - 90 : 出光興産株式会社製) を用いる以外は、実施例 2 2 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 2 0 】

参考例 2 4

実施例 2 4 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない

10

20

30

40

50

以外は、実施例 2 4 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 2 1 】

試験例 2 4

試験例 1 と同様に、反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 2 4 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 2 4 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 6 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 3 % 向上し、粘弾性特性 (60 での \tan) が 1 9 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された

【 0 1 2 2 】

実施例 2 5

< 第 1 工程 >

(手順 1)

パンバリーミキサー (東洋精機製 6 0 0 m l ラボプラストミル) を用いて、天然ゴム (R S S # 1) 1 0 0 重量部、H A F (旭カーボン社製、商品名「旭 # 7 0」) 4 5 重量部、ステアリン酸 3 重量部、酸化亜鉛 5 重量部および S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 0 . 4 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、5 0 r p m のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 1 6 0 ~ 1 7 5 であった。

(手順 2)

オープンロール機で 6 0 ~ 8 0 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド (C B S) 1 重量部、硫黄 2 重量部および老化防止剤 (N - フェニル - N ' - 1 , 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン : 商品名「アンチゲン (登録商標) 6 C」住友化学株式会社製) 1 重量部とを混練配合し、ゴム組成物を得た。

< 第 2 工程 >

第 1 工程 (手順 2) で得たゴム組成物を 1 4 5 で加硫処理を行い、加硫ゴムを得た。

【 0 1 2 3 】

参考例 2 5

実施例 2 5 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 2 5 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 2 4 】

試験例 2 5

試験例 1 と同様に、反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 2 5 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 2 5 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 6 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 3 % 向上し、粘弾性特性 (60 での \tan) が 1 9 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された

【 0 1 2 5 】

実施例 2 6

実施例 2 5 において、第 1 工程 (手順 1) における混練時のゴム温度を 1 4 0 ~ 1 6 0 にする以外は、実施例 2 5 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 2 6 】

参考例 2 6

実施例 2 6 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 2 6 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 2 7 】

試験例 2 6

試験例 1 と同様に、反発弾性率および粘弾性特性を測定したところ、参考例 2 6 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 2 6 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 7 % 向上し、粘弾性特性 (60 での \tan) が 1 4 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

50

実施例 27

実施例 25 において、第 1 工程（手順 1）における混練時のゴム温度を 120 ~ 140 にする以外は、実施例 25 と同様にして加硫ゴムを得た。

【0129】

参考例 27

実施例 27 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 27 と同様にして加硫ゴムを得た。

【0130】

試験例 27

試験例 1 と同様に、反発弾性率、引張特性および粘弾性特性を測定したところ、参考例 27 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 27 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 6 % 向上し、引張応力 (M_{200}) が 6 % 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 23 % 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された

【0131】

実施例 28

< 第 1 工程 >

(手順 1)

サンプルミル（協立理工株式会社製 SK - M3 型）を用い、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩とカーボンブラック（東海カーボン社製）を 40 対 60（重量比）の割合で混合・攪拌し、混合物を得た。

パンバリーミキサー（東洋精機製 600 ml ラボプラストミル）を用いて、上記で得られた混合物 1 重量部、天然ゴム（RSS # 1）100 重量部、HAF（旭カーボン社製、商品名「旭 # 70」）45 重量部、ステアリン酸 3 重量部および酸化亜鉛 5 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得た。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50 rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 であった。

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）1 重量部、硫黄 2 重量部および老化防止剤（N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン：商品名「アンチゲン（登録商標）6C」住友化学株式会社製）1 重量部とを混練配合し、ゴム組成物を得た。

< 第 2 工程 >

第 1 工程（手順 2）で得たゴム組成物を 145 で加硫処理を行い、加硫ゴムを得た。

【0132】

参考例 28

実施例 28 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を用いない以外は、実施例 28 と同様にして加硫ゴムを得た。

【0133】

試験例 28

試験例 1 と同様に、粘弾性特性を測定したところ、参考例 28 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 28 で得た加硫ゴムは、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 18 % 低下し、物性の改善が確認された

【0134】

製造例 2 : S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸

反応容器を窒素置換し、そこに、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 26.0 g および水 45 ml を仕込み、5 mol / l 塩酸を加えて、溶液の pH を 5 ~ 6 に調整した。減圧下で結晶が析出するまで濃縮し、その後静置した。結晶をろ取し、真空乾燥することにより、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270.05 MHz, D_2O) δ ppm : 3.0 - 3.1 (4H, m),

10

20

30

40

50

2.0 - 2.1 (2H, m)

【0135】

実施例 29

実施例 1 において、上記製造例 1 で得た S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部に替えて、上記製造例 2 で得た S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸 0.4 重量部を用い、第 1 工程 (手順 1) における混練時のゴム温度を 160 ~ 180 にする以外は、実施例 1 と同様にして加硫ゴムを得た。

【0136】

参考例 29

実施例 29 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸を用いない以外は、実施例 29 と同様にして加硫ゴムを得た。

10

【0137】

試験例 29

試験例 1 と同様に、粘弾性特性を測定したところ、参考例 29 で得た加硫ゴムを対照とした場合、実施例 29 で得た加硫ゴムは、レジリエンスが 3% 向上し、粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) が 23% 低下し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【0138】

製造例 3 : S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物

反応容器を窒素置換し、そこに、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸 10.0 g および水 30 ml を仕込み、1 mol / l 水酸化ナトリウム溶液 0.6 ml を加えて、溶液の pH を 7 ~ 8 に調整した。減圧下で濃縮し、真空乾燥することにより、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物を得た。

20

【0139】

製造例 4 : S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物

製造例 3 において、1 mol / l 水酸化ナトリウム溶液の使用量を 2.9 ml とし、得られる溶液の pH を 8 ~ 9 とする以外は製造例 3 と同様にして S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物を得た。

【0140】

製造例 5 : S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物

製造例 3 において、1 mol / l 水酸化ナトリウム溶液の使用量を 14.6 ml とし、得られる溶液の pH を 9 ~ 10 とする以外は製造例 3 と同様にして S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物を得た。

30

【0141】

製造例 6 : S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物

製造例 3 において、1 mol / l 水酸化ナトリウム溶液の使用量を 43.8 ml とし、得られる溶液の pH を 10 ~ 11 とする以外は製造例 3 と同様にして S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物を得た。

【0142】

実施例 30 ~ 33

実施例 29 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸に替えて、製造例 3 ~ 6 でそれぞれ得た S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸とそのナトリウム塩との混合物を用いる以外は、実施例 29 と同様にして加硫ゴムを得た。

40

【0143】

試験例 30 ~ 33

試験例 1 と同様に反発弾性および粘弾性特性を測定した。参考例 29 で得た加硫ゴムを対照とした場合のレジリエンスと粘弾性特性 (60 での $\tan \delta$) それぞれの変化率を表 1 に示す。

【0144】

【表 1】

	試験例 3 0	試験例 3 1	試験例 3 2	試験例 3 3
混合物由来	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
混合物 pH	7 ~ 8	8 ~ 9	9 ~ 1 0	1 0 ~ 1 1
レジリエンス	△ 1 %	△ 4 %	△ 4 %	△ 4 %
粘弾性特性	▲ 1 2 %	▲ 1 5 %	▲ 1 8 %	▲ 2 3 %

【 0 1 4 5 】

表 1 において、 は参考例 2 9 で得た加硫ゴムと比較してレジリエンスが向上したことを表し、 は参考例 2 9 で得た加硫ゴムと比較して 6 0 での $\tan \delta$ が低下したことを表し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

10

【 0 1 4 6 】

実施例 3 4 ~ 3 8

実施例 8 において、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩を適宜粉碎する等して、そのメディアン径 (5 0 % D) を表 2 に記載されたものとし、実施例 8 と同様にして加硫ゴムを得た。

【 0 1 4 7 】

試験例 3 4 ~ 3 8

試験例 1 と同様に反発弾性および粘弾性特性を測定した。参考例 2 で得た加硫ゴムを対照とした場合のレジリエンスと粘弾性特性 (6 0 での $\tan \delta$) それぞれの変化率を表 2 に示す。

20

【 0 1 4 8 】

【表 2】

	試験例 3 4	試験例 3 5	試験例 3 6	試験例 3 7	試験例 3 8
メディアン径	1 0 μ m	1 9 μ m	3 4 μ m	3 6 μ m	6 7 μ m
レジリエンス	△ 9 %	△ 7 %	△ 6 %	△ 7 %	△ 6 %
粘弾性特性	▲ 2 4 %	▲ 2 3 %	▲ 2 3 %	▲ 2 1 %	▲ 2 0 %

30

【 0 1 4 9 】

表 2 において、 は参考例 2 で得た加硫ゴムと比較してレジリエンスが向上したことを表し、 は参考例 2 で得た加硫ゴムと比較して 6 0 での $\tan \delta$ が低下したことを表し、いずれの試験においても各種物性の改善が確認された。

【 0 1 5 0 】

実施例 3 9

実施例 1 ~ 3 8 それぞれの第 1 工程 (手順 2) で得た混練物で、黄銅メッキ処理が施されたスチールコードを被覆することにより、ベルトが得られる。得られるベルトを用いて、通常の製造方法に従い、生タイヤを成形し、得られた生タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより、加硫タイヤが得られる。

40

【 0 1 5 1 】

実施例 4 0

実施例 1 ~ 3 8 それぞれの第 1 工程 (手順 2) で得た混練物を押し出し加工し、トレッド用部材を得る。得られたトレッド用部材を用いて、通常の製造方法に従い、生タイヤを成形し、得られた生タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより、加硫タイヤが得られる。

【 0 1 5 2 】

実施例 4 1

実施例 1 ~ 3 8 それぞれの第 1 工程 (手順 2) で得た混練物を押し出し加工して、カーカス形状に応じた形状の混練物を調製し、ポリエステル製のカーカス繊維コードの上下に

50

貼り付けることにより、カーカスが得られる。得られたカーカスを用いて、通常の製造方法に従い、生タイヤを成形し、得られた生タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより、加硫タイヤが得られる。

【 0 1 5 3 】

実施例 4 2

実施例 2 の（手順 1）において、更に N -（シクロヘキシルチオ） - フタルイミド（C T P）0 . 2 重量部を混練配合する以外は、実施例 2 と同様にして加硫ゴムが得られる。

【 0 1 5 4 】

実施例 4 3

下記の第 1 工程および第 2 工程により得られる加硫ゴムは、キャップトレッド用として好適である。 10

< 第 1 工程 >

（手順 1）

バンパリーミキサー（東洋精機製 6 0 0 m l ラボプラストミル）を用いて、スチレン・ブタジエン共重合ゴム S B R # 1 5 0 2（住友化学社製）1 0 0 重量部、I S A F - H M（旭カーボン社製、商品名「旭 # 8 0」）4 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、酸化亜鉛 3 重量部、S -（3 - アミノプロピル）チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部、老化防止剤（N - フェニル - N ' - 1 , 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン（6 P P D）：商品名「アンチゲン（登録商標）6 C」住友化学株式会社製）1 重量部およびワックス（日本精蝋製「O Z O A C E - 0 3 5 5」）2 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、5 0 r p m のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 1 6 0 ~ 1 7 5 である。 20

（手順 2）

オープンロール機で 6 0 ~ 8 0 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド（C B S）3 重量部および硫黄 2 重量部とを混練配合し、混練物を得る。

< 第 2 工程 >

第 1 工程（手順 2）で得られる混練物を 1 4 5 で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

【 0 1 5 5 】

実施例 4 4

下記の第 1 工程および第 2 工程により得られる加硫ゴムは、アンダートレッド用として好適である。

< 第 1 工程 >

（手順 1）

バンパリーミキサー（東洋精機製 6 0 0 m l ラボプラストミル）を用いて、スチレン・ブタジエン共重合ゴム S B R # 1 5 0 2（住友化学社製）1 0 0 重量部、I S A F - H M（旭カーボン社製、商品名「旭 # 8 0」）3 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、酸化亜鉛 3 重量部、S -（3 - アミノプロピル）チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部、老化防止剤（N - フェニル - N ' - 1 , 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン（6 P P D）：商品名「アンチゲン（登録商標）6 C」住友化学株式会社製）1 重量部およびワックス（日本精蝋製「O Z O A C E - 0 3 5 5」）2 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、5 0 r p m のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 1 6 0 ~ 1 7 5 である。 40

（手順 2）

オープンロール機で 6 0 ~ 8 0 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド（C B S）2 重量部、加硫促進剤ジフェニルグアニジン（D P G）0 . 5 重量部、加硫促進剤ジベンゾチアジルスルフィド（M B T S）0 . 8 重量部および硫黄 1 重量部とを混練配合し、混練物を得る。 50

< 第 2 工程 >

第 1 工程 (手順 2) で得た混練物を 145 で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

【 0 1 5 6 】

実施例 4 5

下記の第 1 工程および第 2 工程により得られる加硫ゴムは、ベルト用として好適である。

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンパリーミキサー (東洋精機製 600 ml ラボプラストミル) を用いて、天然ゴム (RSS # 1) 100 重量部、HAF (旭カーボン社製、商品名「旭 # 70」) 45 重量部、ステアリン酸 3 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部、含水シリカ (東ソー・シリカ (株) 社製「Nipsil (登録商標) AQ」) 10 重量部、老化防止剤 FR (松原産業社製「アンチオキシダント FR」) 2 重量部、レゾルシン 2 重量部およびナフテン酸コバルト 2 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50 rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 である。

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N, N - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド (DCBS) 1 重量部、硫黄 6 重量部およびメトキシ化メチロールメラミン樹脂 (住友化学社製「スミカノール 507 AP」) 3 重量部とを混練配合し、混練物を得る。

< 第 2 工程 >

第 1 工程 (手順 2) で得られる混練物を 145 で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

【 0 1 5 7 】

実施例 4 6

下記の第 1 工程および第 2 工程により得られる加硫ゴムは、インナーライナー用として好適である。

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンパリーミキサー (東洋精機製 600 ml ラボプラストミル) を用いて、ハロゲン化ブチルゴム (エクソンモービル社製「Br - IIR 2255」) 100 重量部、GPF 60 重量部、ステアリン酸 1 重量部、酸化亜鉛 3 重量部、S - (3 - アミノプロピル) チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部およびパラフィンオイル (出光興産社製「ダイアナプロセスオイル」) 10 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50 rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 である。

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、老化防止剤 (アニリンとアセトンの縮合物 (TMDQ)) 1 重量部、加硫促進剤ジベンゾチアジルスルフィド (MBTS) 1 重量部および硫黄 2 重量部とを混練配合し、混練物を得る。

< 第 2 工程 >

第 1 工程 (手順 2) で得られる混練物を 145 で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

【 0 1 5 8 】

実施例 4 7

下記の第 1 工程および第 2 工程により得られる加硫ゴムは、サイドウォール用として好適である。

10

20

30

40

50

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンバリーミキサー（東洋精機製 600 ml ラボプラストミル）を用いて、天然ゴム（RSS # 3）40 重量部、ポリブタジエンゴム（宇部興産社製「BR 150B」）60 部、FEF 50 重量部、ステアリン酸 2.5 重量部、酸化亜鉛 3 重量部、S - (3 - アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部、老化防止剤（N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン（6PPD）：商品名「アンチゲン（登録商標）6C」住友化学株式会社製）2 重量部、アロマチックオイル（コスモ石油社製「NC - 140」）10 重量部およびワックス（大内新興化学工業社製の「サンロック（登録商標）ワックス」）2 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50 rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 である。

10

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（BBS）0.75 重量部および硫黄 1.5 重量部とを混練配合し、混練物を得る。

< 第 2 工程 >

第 1 工程（手順 2）で得られる混練物を 145 で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

【0159】

20

実施例 48

下記の第 1 工程および第 2 工程により得られる加硫ゴムは、カーカス用として好適である。

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンバリーミキサー（東洋精機製 600 ml ラボプラストミル）を用いて、天然ゴム（TSR 20）70 重量部、スチレン・ブタジエン共重合ゴム SBR # 1502（住友化学社製）30 重量部、N339（三菱化学社製）60 重量部、ステアリン酸 2 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、プロセスオイル（出光興産社製「ダイアナプロセス PS 32」）7 重量部および S - (3 - アミノプロピル)チオ硫酸のナトリウム塩 1 重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、各種薬品及び充填剤投入後 5 分間、50 rpm のミキサーの回転数で混練することにより実施し、その時のゴム温度は 160 ~ 175 である。

30

(手順 2)

オープンロール機で 60 ~ 80 の温度にて、手順 1 により得られたゴム組成物と、加硫促進剤 N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（BBS）1 重量部、硫黄 3 重量部、老化防止剤（N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン（6PPD）：商品名「アンチゲン（登録商標）6C」住友化学株式会社製）1 重量部および老化防止剤（アニリンとアセトンの縮合物（TMDQ））1 重量部とを混練配合し、混練物を得る。

< 第 2 工程 >

40

第 1 工程（手順 2）で得られる混練物を 145 で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

【0160】

実施例 49

下記の第 1 工程、第 2 工程により得られる加硫ゴムは、キャップトレッド用として好適である。

< 第 1 工程 >

(手順 1)

バンバリーミキサー（東洋精機製 600 ml ラボプラストミル）を用いて、スチレン・ブタジエン共重合ゴム SBR # 1500（JSR 社製）100 重量部、シリカ（商品名：

50

「ウルトラシル（登録商標）VN3-G」デグッサ社製）78.4重量部、カーボンブラック（商品名「N-339」三菱化学社製）6.4重量部、シランカップリング剤（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド：商品名「Si-69」デグッサ社製）6.4重量部、プロセスオイル（商品名「NC-140」コスモ石油社製）47.6重量部、老化防止剤（N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン（6PPD）：商品名「アンチゲン（登録商標）6C」住友化学株式会社製）1.5重量部、酸化亜鉛2重量部、ステアリン酸2重量部、およびS-（3-アミノプロピル）チオ硫酸のナトリウム塩3重量部を混練配合し、ゴム組成物を得る。該工程は、70～120の温度範囲で操作され、各種薬品及び充填剤投入後5分間、80rpmのミキサーの回転数で混練し、引き続き5分間、100rpmのミキサーの回転数で混練することにより実施する。

10

（手順2）

オープンロール機で30～80の温度にて、手順1により得られるゴム組成物と、加硫促進剤N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）1重量部、加硫促進剤ジフェニルグアニジン（DPG）1重量部、ワックス（商品名「サンノック（登録商標）N」大内新興化学工業社製）1.5重量部および硫黄1.4重量部とを混練配合し、混練物を得る。

<第2工程>

第1工程（手順2）で得られる混練物を160で熱処理することにより加硫ゴムが得られる。

20

【0161】

実施例50

実施例49において、スチレン・ブタジエン共重合ゴムSBR#1500（JSR社製）に替えて溶液重合SBR（「アサプレン（登録商標）」旭化成ケミカルズ株式会社製）を用いる以外は実施例49と同様にして加硫ゴムが得られる。この加硫ゴムはキャプトレッドとして好適である。

【0162】

実施例51

実施例49において、スチレン・ブタジエン共重合ゴムSBR#1500（JSR社製）に替えてSBR#1712（JSR社製）を用い、プロセスオイルの使用量を21重量部に変更し、酸化亜鉛を仕込むタイミングを手順2に変更する以外は実施例49と同様にして加硫ゴムが得られる。この加硫ゴムはキャプトレッドとして好適である。

30

【産業上の利用可能性】

【0163】

本発明により、粘弾性特性を改善されたタイヤが提供可能となる。

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2009-248798(P2009-248798)
(32)優先日 平成21年10月29日(2009.10.29)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2009-287738(P2009-287738)
(32)優先日 平成21年12月18日(2009.12.18)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2010-48795(P2010-48795)
(32)優先日 平成22年3月5日(2010.3.5)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 竹内 謙一
大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

審査官 中尾 奈穂子

- (56)参考文献 特開昭60-199643(JP,A)
特開2008-038140(JP,A)
特開昭58-017132(JP,A)
国際公開第2011/001990(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28
C08K 3/06
C08K 5/41
C08L 21/00