

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70744

(P2010-70744A)

(43) 公開日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)

|                                       |               |             |
|---------------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                          | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C08L 21/00 (2006.01)</b>           | C O 8 L 21/00 | 4 J 0 0 2   |
| <b>C08K 5/47 (2006.01)</b>            | C O 8 K 5/47  |             |
| <b>C08L 47/00 (2006.01)</b>           | C O 8 L 47/00 |             |
| <b>C08K 3/06 (2006.01)</b>            | C O 8 K 3/06  |             |
| <b>C08K 5/09 (2006.01)</b>            | C O 8 K 5/09  |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 23 頁) 最終頁に続く |               |             |

|              |                              |          |                  |
|--------------|------------------------------|----------|------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2009-155946 (P2009-155946) | (71) 出願人 | 000005278        |
| (22) 出願日     | 平成21年6月30日 (2009. 6. 30)     |          | 株式会社ブリヂストン       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-210748 (P2008-210748) |          | 東京都中央区京橋1丁目10番1号 |
| (32) 優先日     | 平成20年8月19日 (2008. 8. 19)     | (74) 代理人 | 100147485        |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          | 弁理士 杉村 憲司        |
|              |                              | (74) 代理人 | 100114292        |
|              |                              |          | 弁理士 来間 清志        |
|              |                              | (74) 代理人 | 100134005        |
|              |                              |          | 弁理士 澤田 達也        |
|              |                              | (74) 代理人 | 100119530        |
|              |                              |          | 弁理士 富田 和幸        |
|              |                              | (74) 代理人 | 100141900        |
|              |                              |          | 弁理士 荒川 桂子        |

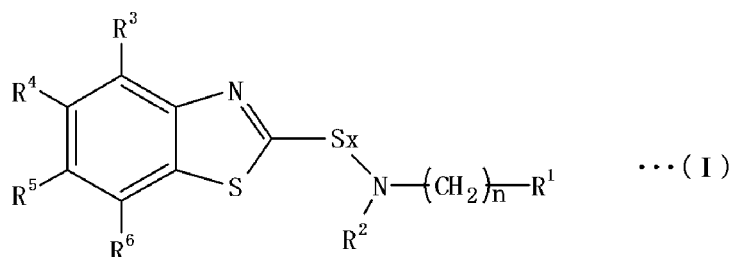
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

## (57) 【要約】

【課題】加硫後のゴム物性の低下、ブルーミング等の問題を生じる可能性のあるCTPのような加硫遅延剤を使用することなく、DCBSと同等以上の加硫遅延効果を有する加硫促進剤を用いて、ゴム物性の低下を防止しつつ良好な作業性を有し、耐亀裂性に優れた高弾性なゴム組成物を提供すること。

【解決手段】本発明のゴム組成物は、ゴム成分、式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤、トランスポリブタジエンおよび硫黄を含有してなることを特徴とする。



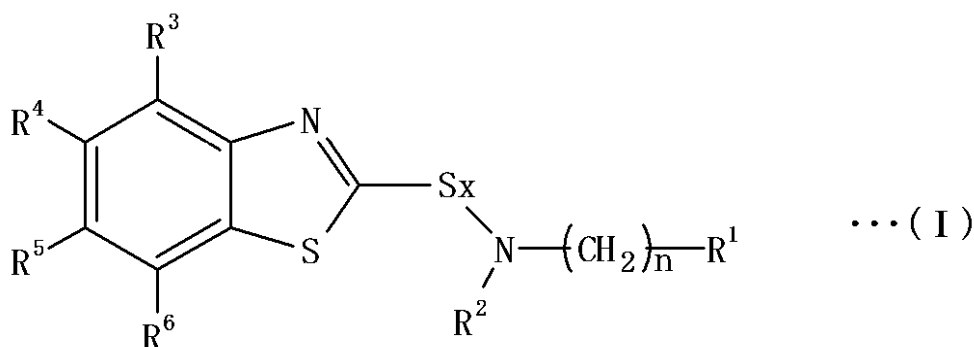
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゴム成分、式 (I) で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤、トランスポリブタジエンおよび硫黄を含有してなることを特徴とするゴム組成物；

## 【化 1】



10

(式 (I) 中、 $R^1$  は、炭素数 3 ~ 12 の分岐アルキル基を示し、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 10 の直鎖アルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の分岐アルキル基を示す。 $R^3 \sim R^6$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖アルキル基又はアルコキシ基、或いは炭素数 3 ~ 4 の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは互いに同一であっても異なってもよい。 $n$  は 0 又は 1 を示し、 $x$  は 1 又は 2 を示す。 )。

20

## 【請求項 2】

前記ゴム成分 100 質量部に対し、前記スルフェンアミド系加硫促進剤を 0.1 ~ 10 質量部の量で含有してなる請求項 1 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 3】

前記トランスポリブタジエンのトランス量が、82 ~ 98 % である請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 4】

前記トランスポリブタジエンの重量平均分子量 (Mw) が、1 万 ~ 15 万である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 5】

前記ゴム成分 100 質量部に対し、前記トランスポリブタジエンを 1 ~ 20 質量部の量で含有してなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

30

## 【請求項 6】

前記ゴム成分 100 質量部に対し、前記硫黄を 0.3 ~ 10 質量部の量で含有してなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 7】

前記式 (I) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  が  $\alpha$  位に分岐を有する分岐アルキル基である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 8】

前記式 (I) 中、 $R^1$  が tert - ブチル基であり、 $n$  が 0 である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

40

## 【請求項 9】

前記式 (I) 中、 $R^1$  が tert - ブチル基であり、 $R^2$  が炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基又は炭素数 3 ~ 6 の分岐アルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$  が水素原子である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 10】

前記式 (I) 中、 $R^1$  が tert - ブチル基であり、 $R^2$  が炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基又は炭素数 3 ~ 6 の分岐アルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$  が水素原子であり、かつ  $n$  が 0 である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 11】

50

前記式 (I) 中、 $R^1$  が *tert*-ブチル基であり、 $R^2$  がメチル基、エチル基又は *n*-プロピル基であり、 $R^3 \sim R^6$  が水素原子であり、かつ  $n$  が 0 である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 12】

前記式 (I) 中、 $R^1$  が *tert*-ブチル基であり、 $R^2$  がエチル基であり、 $R^3 \sim R^6$  が水素原子であり、かつ  $n$  が 0 である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 13】

前記ゴム組成物が、さらにコバルト単体および / 又はコバルトを含有する化合物からなるコバルト系成分を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のゴム組成物。

10

【請求項 14】

前記コバルト系成分の含有量が、コバルト量として前記ゴム成分 100 質量部に対し、0.03 ~ 3 質量部の量であることを特徴とする請求項 13 に記載のゴム組成物。

【請求項 15】

前記コバルトを含有する化合物が、有機酸のコバルト塩であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載のゴム組成物。

【請求項 16】

前記ゴム成分が、天然ゴムおよびポリイソpreneゴムの少なくとも一方を含む請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 17】

前記ゴム成分 100 質量 % 中、天然ゴムを 50 質量 % 以上の量で含む請求項 16 に記載のゴム組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のスルフェンアミド系加硫促進剤を含有するゴム組成物であり、より詳しくは重荷重用空気入りタイヤに好適に使用できるゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、自動車用タイヤ、コンベアベルト、ホース等のゴム製品には、強度だけではなく、種々の高い特性を有することが望まれる。特に重荷重用空気入りタイヤに用いた際、ゴムの高弾性を保持しつつ耐発熱性や耐亀裂性などの耐久性の強化を図るために、ゴム組成物にトランスポリブタジエンを添加する方法が用いられている。

30

【0003】

たとえば、特許文献 1 には、トランスポリブタジエンと  $N, N'$ -ジフェニルメタンビスマレイミドとを配合することにより、長時間の加硫工程を経ても高弾性を保持しつつ、耐亀裂性等にも優れたゴム組成物が開示されている。また、特許文献 2 には、トランスポリブタジエン、ビスマレイドに加え、カーボンブラックを配合することにより、ゴムの劣化を抑制して、低偏平重荷重用空気入りタイヤに用いれば優れた走行性を発揮し得るゴム組成物が開示されている。いずれにしてもトランスポリブタジエンは、耐亀裂性の向上に大

40

【0004】

一方、スチールコード等の金属補強材をゴム組成物で被覆することにより、ゴムを補強して強度および耐久性を向上させた複合材料も多く用いられている。こうしたゴムと金属とを接着するような場合、ゴムと金属との結合を同時に行う方法、すなわち、直接加硫接着法が知られているが、ゴムの加硫とゴムと金属の結合を同時に行う上で、加硫反応に遅効性を与えるスルフェンアミド系加硫促進剤を用いることが有用とされている。現在、市販されているスルフェンアミド系加硫促進剤の中で、最も加硫反応に遅効性を与える加硫促進剤としては、たとえば、 $N, N'$ -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 (以下、「DCBS」と略す) が知られている。さらに、遅効性を必要するよ

50

うな場合には、スルフェンアミド系加硫促進剤と、N - (シクロヘキシルチオ) フタルイミド (以下、「CTP」と略す) のような加硫遅延剤とを併用することも行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-63205号公報

【特許文献2】特開2005-290024号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

しかしながら、いずれも依然として改善すべき余地がある。たとえば、上記のようなトランスポリブタジエンを配合した場合、従来の加硫促進剤を併用すると、ムーニー粘度が必要以上に上昇して良好な混練作業を実現できない傾向にあるとともに、好適なムーニースコーチタイムを付与できないおそれがあると考えられる。また、従来の加硫促進剤と上記のような加硫遅延剤とを併用した場合には、加硫遅延剤の配合量によっては加硫ゴムの物理的物性に悪影響を及ぼし、かつ、加硫ゴムの外観の悪化および接着性に悪影響を及ぼすブルーミングの原因になるという問題が生じる可能性がある。

【0007】

そこで、本発明は、加硫後のゴム物性の低下、ブルーミング等の問題を生じる可能性のあるCTPのような加硫遅延剤を使用することなく、DCBSと同等以上の加硫遅延効果を有する加硫促進剤を用いて、ゴム物性の低下を防止しつつ良好な作業性を有し、耐亀裂性に優れた高弾性なゴム組成物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく、特定のスルフェンアミド系加硫促進剤を採用しつつ、ゴム物性の低下を防止して、さらに良好な作業性、および耐亀裂性をも付与し得るゴム組成物を見出し、本発明を完成させるに至った。

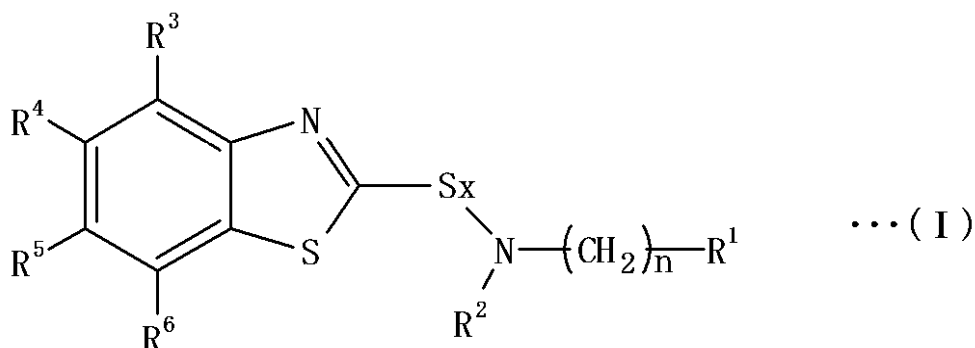
【0009】

すなわち、本発明のゴム組成物は、ゴム成分、式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤、トランスポリブタジエンおよび硫黄を含有してなることを特徴とする。

30

【0010】

【化1】



40

【0011】

(式(I)中、R<sup>1</sup>は、炭素数3~12の分岐アルキル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~10の直鎖アルキル基又は炭素数3~10の分岐アルキル基を示す。R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>は、水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又はアルコキシ基、或いは炭素数3~4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは互いに同一であっても異なってもよい。nは0又は1を示し、xは1又は2を示す。 )。

【0012】

前記ゴム成分100質量部に対し、前記スルフェンアミド系加硫促進剤を0.1~10

50

質量部の量で含有してなるのが望ましい。

また、前記トランスポリブタジエンのトランス量は、82～98%であるのが好ましく、トランスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)は、1万～15万であるのが好ましい。

【0013】

さらに、前記ゴム成分100質量部に対し、前記トランスポリブタジエンを1～20質量部の量で含有してなるのが望ましい。

また、前記ゴム成分100質量部に対し、前記硫黄を0.3～10質量部の量で含有してなるのが望ましい。

さらに、前記式(I)中、 $R^1$ 及び $R^2$ が $\alpha$ 位に分岐を有する分岐アルキル基であるのが好ましく、また $R^1$ がtert-ブチル基であり、nが0であるのが好ましく、さらに $R^1$ がtert-ブチル基であり、 $R^2$ が炭素数1～6の直鎖アルキル基又は炭素数3～6の分岐アルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$ が水素原子であるのが好ましい。また、 $R^1$ がtert-ブチル基であり、 $R^2$ が炭素数1～6の直鎖アルキル基又は炭素数3～6の分岐アルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$ が水素原子であり、かつnが0であるのが好ましく、 $R^1$ がtert-ブチル基であり、 $R^2$ がメチル基、エチル基又はn-プロピル基であり、 $R^3 \sim R^6$ が水素原子であり、かつnが0であるのが好ましく、さらに $R^1$ がtert-ブチル基であり、 $R^2$ がエチル基であり、 $R^3 \sim R^6$ が水素原子であり、かつnが0であるのが好ましい。

10

【0014】

前記ゴム組成物は、さらにコバルト単体および/又はコバルトを含有する化合物からなるコバルト系成分を含むのが好ましく、該コバルト系成分の含有量は、コバルト量として前記ゴム成分100質量部に対し、0.03～3質量部の量であるのが望ましい。また、前記コバルトを含有する化合物は、有機酸のコバルト塩であってもよい。

20

また、前記ゴム成分は、天然ゴムおよびポリイソブレンゴムの少なくとも一方を含んでいてもよく、ゴム成分100質量%中、天然ゴムを50質量%以上の量で含んでいてもよい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、DCBSと同等以上の加硫遅延効果を有する加硫促進剤を用いているので、ムーニー粘度の上昇が効果的に抑制されて混練作業が容易となるとともに、好適なムーネスコーチタイムを付与することができる。また、加硫後のゴム物性の低下、ブルーミング等の問題を生じる可能性のあるCTPのような加硫遅延剤を使用する必要がなく、加硫ゴムの外観や接着性に悪影響を及ぼすおそれがない。そのため、良好な作業性を保持しつつゴム物性の低下を有効に防止し、耐亀裂性に優れた高弾性なゴム組成物を得ることができる。

30

【0016】

したがって、本発明のゴム組成物は、加硫工程が長時間にわたるような製造過程を経ても優れた高弾性を保持しつつ、良好な耐亀裂性をも実現し得るので、重荷重用空気入りタイヤ用ゴム組成物として好適に採用することができる。

40

【発明を実施するための形態】

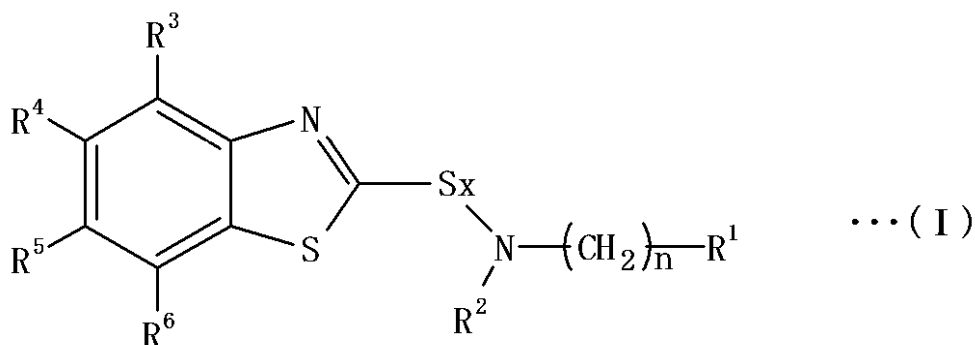
【0017】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明のゴム組成物は、ゴム成分、式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤、トランスポリブタジエンおよび硫黄を含有してなることを特徴としている。

【0018】

## 【化 2】



10

## 【 0 0 1 9 】

本発明に用いるゴム成分としては、トランスポリブタジエン以外のゴム成分を意味し、タイヤや工業用ベルト等のゴム製品に用いられるゴムであれば特に限定されず、主鎖に二重結合があるゴム成分であれば硫黄架橋可能であるため、上記式 (I) で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤が有効に機能するものであり、たとえば、天然ゴム又は合成ゴムが用いられる。合成ゴムとしては、具体的には、ポリイソブレンゴム、スチレン - ブタジエン共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体、クロロブレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム等が挙げられる。

20

## 【 0 0 2 0 】

上記ゴム成分は、スチールコード等の金属補強材への接着性の点から、天然ゴムおよびポリイソブレンゴムの少なくとも一方を含むことが好ましい。さらに、工業用ベルトゴムの耐久性の点から、前記ゴム成分 100 質量 % 中、天然ゴムを 50 質量 % 以上の量で含むのが望ましい。上限値については特に制限はなく、100 質量 % であってもよい。なお、この場合には残部が合成ゴムとなり、上記合成ゴムのうち少なくとも 1 種を含むのが望ましい。

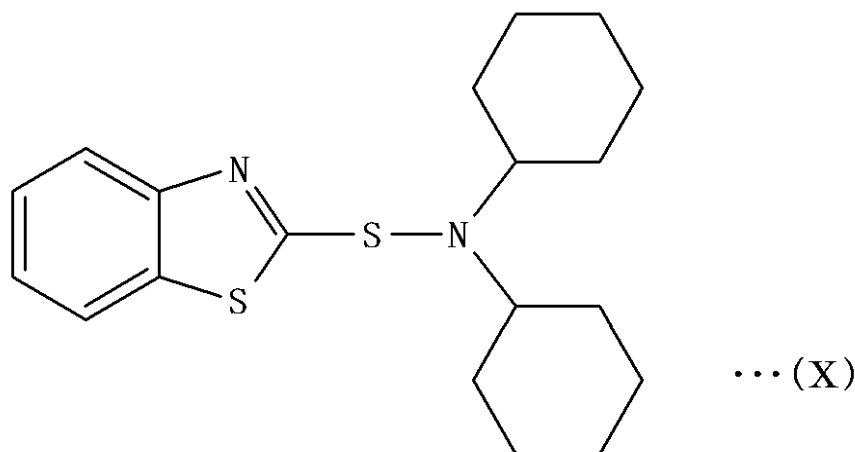
## 【 0 0 2 1 】

本発明に用いる上記式 (I) で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤は、下記式 (X) で表される従来のスルフェンアミド系加硫促進剤である DCBS と同等の加硫遅延効果を有しており、かつ、ムーニー粘度の上昇を効果的に抑制するとともに好適なムーニースコーチタイムをも付与することができる。また、スチールコード等の金属補強材との直接加硫接着における接着耐久性にも優れ、肉厚のゴム製品のコーティング用等のゴム組成物にも好適に使用することができる。

30

## 【 0 0 2 2 】

## 【化 3】



40

## 【 0 0 2 3 】

本発明において、上記式 (I) で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤中の  $R^1$  は、

50

炭素数 3 ~ 12 の分岐アルキル基を示す。R<sup>1</sup>が炭素数 3 ~ 12 の分岐アルキル基であれば、上記スルフェンアミド系加硫促進剤の加硫促進性能が良好であるとともに、接着性能を高めることができる。

【0024】

R<sup>1</sup>としては、具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、トリイソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソアミル基（イソペンチル基）、ネオペンチル基、tert-アミル基（tert-ペンチル基）、イソヘキシル基、tert-ヘキシル基、イソヘプチル基、tert-ヘプチル基、イソオクチル基、tert-オクチル基、イソノニル基、tert-ノニル基、イソデシル基、tert-デシル基、イソウンデシル基、tert-ウンデシル基、イソドデシル基、tert-ドデシル基などが挙げられる。これらの中でも、好適なムーニースコーチタイムが得られるなどの効果の点から、α位に分岐を有する分岐アルキル基、すなわち炭素数 3 ~ 12 の tert-アルキル基が好ましく、特に、tert-ブチル基、tert-アミル基（tert-ペンチル基）、tert-ドデシル基、トリイソブチル基が好ましく、中でも tert-ブチル基が、接着性の向上及び DCBS と同等の加硫速度をバランスよく発揮する観点から最も好ましい。

10

【0025】

上記式（I）で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤中の n は、0 又は 1 を示し、合成のし易さや原材料コストなどの効果の点から、0 であるのが好ましい。また式（I）中の x は 1 又は 2 の整数を示す。x が 3 以上になると反応性が高くなり過ぎるためスルフェンアミド系加硫促進剤の安定性が低下し、作業性が悪化するおそれがある。

20

【0026】

これらは、R<sup>1</sup>に隣接する -N- の近傍にかさ高い基が存在するほど、良好なムーニースコーチタイムを付与できる傾向にあるためと推定される。したがって、たとえば上記式（I）中の R<sup>1</sup>が tert-ブチル基であり、n が 0 であると、R<sup>1</sup>がシクロヘキシル基であり、n が 0 である DCBS と比べて、-N- の近傍は前者の方がよりかさ高く、より好適なムーニースコーチタイムを付与し得るものと考えられる。さらに後述する R<sup>2</sup>とも相まって、-N- の近傍に位置する置換基のかさ高さを適度に制御することで、人体蓄積性に配慮しつつ、好適な加硫速度と良好な接着性をバランスよく発揮することが可能となる。

【0027】

本発明において、上記式（I）で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤中の R<sup>2</sup>は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖アルキル基又は炭素数 3 ~ 10 の分岐アルキル基を表す。R<sup>2</sup>が炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は炭素数 3 ~ 10 の分岐アルキル基であれば、上記スルフェンアミド系加硫促進剤の加硫促進性能が良好であると共に、接着性能をも高めることができる。

30

【0028】

R<sup>2</sup>としては具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基（1-メチルプロピル基）、tert-ブチル基、n-アミル基（n-ペンチル基）、sec-アミル基（1-メチルブチル基）、イソアミル基（イソペンチル基）、ネオペンチル基、tert-アミル基（tert-ペンチル基）、1-メチルペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソ-オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などが挙げられる。これらの中でも、合成のし易さや原材料コストなどの効果並びに人体蓄積性にも配慮する観点から、R<sup>2</sup>が直鎖アルキル基の場合、炭素数 1 ~ 4 であるのが好ましく、炭素数 1 ~ 3 であるのがより好ましく、炭素数 1 ~ 2 であるのが最も好ましい。また、R<sup>2</sup>が分岐アルキル基の場合、好適な加硫速度や良好な接着性をバランスよく発揮する観点及び適正な濃縮性を保持する観点から、α位に分岐を有する分岐アルキル基、すなわち結合する窒素原子の α 位の炭素原子で分岐している炭素数 3 ~ 10、より好ましくは炭素数 3 ~ 6 の分岐アルキル基であるのが好ましく、具体的にはイソプロピル基、sec-ブチル基、1-メチルペンチル基などが挙げられる。このように上記 R<sup>1</sup>とともに R<sup>2</sup>を適宜選択することで、-N- の近傍に位置する置換基

40

50

のかさ高さを有効に制御して、人体蓄積性に配慮しつつ、好適な加硫速度と良好な接着性能をバランスよく発揮することが可能となる。

【0029】

したがって、上記式(I)中の $R^2$ がHのような従来のスルフェンアミド系加硫促進剤であると、加硫速度が速すぎるおそれがあるとともに良好な接着性が得られない傾向にある。また、 $R^2$ がシクロヘキシル基のようなかさ高い基や上記範囲外の長鎖の基であるような従来のスルフェンアミド系加硫促進剤であると、逆に加硫速度が遅すぎる傾向にある。

【0030】

より具体的には、特に $R^1$ がtert-ブチル基であり、nが0である場合、上記炭素数の $R^2$ のうち、最適な分岐アルキル基としては、接着性の向上及びDCBSと同等の加硫速度の保持効果をバランスよく発揮する観点から、イソプロピル基、sec-ブチル基が挙げられる。

10

【0031】

さらに、特に $R^1$ がtert-ブチル基であり、nが0である場合、上記炭素数の $R^2$ は分岐アルキル基よりも直鎖アルキル基がより好ましく、最適な直鎖アルキル基としては、接着性の向上及びDCBSと同等の加硫速度の保持をバランスよく発揮する観点並びに人体蓄積性に配慮する観点から、メチル基、エチル基が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ がどちらも分岐アルキル基である場合、製造後の安定性が劣る傾向にあり、 $R^1$ 、 $R^2$ がともにtert-ブチル基である場合、合成できない。

20

【0032】

なお、上記式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤中の $R^1$ が炭素数3~12の分岐アルキル基以外の各官能基(例えば、n-オクタデシル基等)や炭素数が12を超える分岐アルキル基である場合、また、 $R^2$ が炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基以外の各官能基(例えば、n-オクタデシル基等)や炭素数10を超える直鎖又は分岐アルキル基である場合、さらにnが2以上の場合には、本発明の目的の効果を十分に発揮し得ず、ムーニースコーチタイムが好適な範囲を超えて遅くなり加硫時間が必要以上に長くなることによって、生産性や接着性が低下したり、又は促進剤としての加硫性能やゴム性能が低下したりするおそれがある。

【0033】

上記式(I)中の $R^3 \sim R^6$ は、水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又はアルコキシ基、或いは炭素数3~4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは互いに同一であっても異なってもよく、なかでも、 $R^3$ と $R^5$ とが、炭素数1~4の直鎖アルキル基又はアルコキシ基、或いは炭素数3~4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であるのが好ましい。また、 $R^3 \sim R^6$ が、炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基の場合、炭素数1であるのが好ましく、 $R^3 \sim R^6$ のすべてがHであるのが好ましい。好ましいいずれの場合も、化合物の合成のし易さ及び加硫速度が遅くならない点で望ましい。上記式(I)中の $R^3 \sim R^6$ の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。

30

40

【0034】

また、上記スルフェンアミド系加硫促進剤のlog Pow値(1-オクタノール/水分配係数)は適正な濃縮性を保持する観点から小さいほど好ましく、具体的には、上記式(I)中の $R^1$ 及び $R^2$ の炭素数が少ないほど、log Pow値が小さくなる傾向にある。たとえば、本発明で用いる式(I)中の $R^1$ がt-ブチル基であり、かつnが0である場合、従来のスルフェンアミド系加硫促進剤であるDCBSと同等の加硫速度を保持しつつ良好な接着性能を発揮し、かつ人体蓄積性に配慮する観点からすれば、式(I)中の $R^2$ は炭素数1~4、より好ましくは1~3、最も好ましくは1~2の直鎖アルキル基であるのが望ましい。

【0035】

50

なお、 $\log Pow$  値 ( 1 - オクタノール / 水分配係数 ) は、一般に化学物質の濃縮性を評価する簡易測定法の一つにより得られる値であり、1 - オクタノールと水の 2 つの溶媒相中に化学物質を加えて平行状態となったときの、その 2 相における化学物質の濃度比  $Pow$  から得られる値を意味する。 $Pow$  は下記式で表され、 $Pow$  の対数値が  $\log Pow$  値である。

$$Pow = C_o / C_w$$

$C_o$  : 1 - オクタノール層中の被験物質濃度

$C_w$  : 水層中の被験物質濃度

$\log Pow$  値は、JIS Z 7260 - 117 ( 2006 ) に準拠し、高速液体クロマトグラフィーを使用して  $Pow$  を測定することにより求めることができる。

10

#### 【 0036 】

本発明において、上記式 ( I ) で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤の代表例としては、N - メチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B M B S )、N - エチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B E B S )、N - n - プロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - ブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B B B S )、N - イソブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - sec - ブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - メチル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - エチル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - プロピル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - ブチル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソブチル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - sec - ブチル - N - イソアミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - メチル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - エチル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - プロピル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - ブチル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソブチル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - sec - ブチル - N - tert - アミルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - メチル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - エチル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - プロピル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - ブチル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソブチル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - sec - ブチル - N - tert - ヘブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド；

20

30

#### 【 0037 】

N - メチル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - メチル - N - t - ブチル - 4 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - エチル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - エチル - N - t - ブチル - 4 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - プロピル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - プロピル - N - t - ブチル - 4 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - t - ブチル - 4 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - ブチル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - n - ブチル - N - t - ブチル - 4 ,

40

50

6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソブチル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソブチル - N - t - ブチル - 4 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - s e c - ブチル - N - t - ブチル - 4 - メチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - s e c - ブチル - N - t - ブチル - 4 , 6 - ジメトキシベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド等が挙げられる。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上混合して用いてもよい。

#### 【0038】

これらのなかでも、接着性能向上の点から、N - メチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B M B S )、N - エチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B E B S )、N - n - プロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソプロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - イソブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - s e c - ブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミドが好ましく、N - メチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B M B S )、N - エチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B E B S )、N - イソプロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド、N - s e c - ブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミドが最も好ましい。

10

#### 【0039】

特に、最も長いムーニースコーチタイムと優れた接着性能を有する点で、N - メチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B M B S )、N - エチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B E B S ) が最適である。

20

#### 【0040】

これらスルフェンアミド系加硫促進剤は、N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド ( T B B S )、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 )、ジベンゾチアゾリルジスルフィド ( M B T S ) などの汎用の加硫促進剤と組み合わせて使用することも可能である。

#### 【0041】

上記スルフェンアミド系加硫促進剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対し、0 . 1 ~ 1 0 質量部、好ましくは 0 . 3 ~ 5 . 0 質量部、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 5 質量部の量である。この加硫促進剤の含有量が 0 . 1 質量部未満であると、十分に加硫しなくなるおそれがあり、一方、1 0 質量部を超えると、ブルームが問題となり好ましくない。

30

#### 【0042】

上記スルフェンアミド系加硫促進剤の製造方法としては、下記方法を好ましく挙げることができる。

#### 【0043】

すなわち、対応するアミンと次亜塩素酸ソーダの反応によりあらかじめ調製した N - クロロアミンとビス ( ベンゾチアゾール - 2 - イル ) ジスルフィドを、アミンおよび塩基存在下、適切な溶媒中で反応させる。塩基としてアミンを用いた場合は、中和を行い、遊離のアミンに戻した後、得られた反応混合物の性状に従って、ろ過、水洗、濃縮、再結晶など適切な後処理をおこなうと、目的とするスルフェンアミドが得られる。

40

#### 【0044】

本製造方法に用いる塩基としては、過剰量用いた原料アミン、トリエチルアミンなどの 3 級アミン、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、重炭酸アルカリ、ナトリウムアルコキシドなどが挙げられる。特に、過剰の原料アミンを塩基として用いたり、3 級アミンであるトリエチルアミンを用いて反応を行い、水酸化ナトリウムで生成した塩酸塩を中和し、目的物を取り出した後、ろ液からアミンを再利用する方法が望ましい。

#### 【0045】

本製造方法に用いる溶媒としては、アルコールが望ましく、特にメタノールが望ましい

50

。

例えば、N - エチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( B E B S ) では、N - t - ブチルエチルアミンに次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 0 以下で滴下し、2 時間攪拌後油層を分取した。ビス ( ベンゾチアゾール - 2 - イル ) ジスルフィド、N - t - ブチルエチルアミンおよび前述の油層を、メタノールに懸濁させ、還流下 2 時間攪拌した。冷却後、水酸化ナトリウムで中和し、ろ過、水洗、減圧濃縮した後、再結晶することで目的とする B E B S ( 白色固体 ) を得ることができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明に用いるトランスポリブタジエンは、常温 ( 2 5 ) では樹脂であるためハンドリングが良好であるとともに、ガラス転移温度以上の加熱を要する加工時においては潤滑効果をも発揮する。また、伸長結晶性という特性を有しており、ゴム組成物の耐亀裂性を改善する効果を奏する。

## 【 0 0 4 7 】

上記トランスポリブタジエンは、そのトランス結合含有量が 8 2 ~ 9 8 モル %、好ましくは 8 6 ~ 9 8 モル %、より好ましくは 8 9 ~ 9 5 モル % である。このトランス結合含有量が多いほど、ゴムの伸張結晶性の促進効果が高くなる傾向にある。一方、この含有量が少なすぎると、イソプレングムの伸張結晶性を阻害するおそれが生じ、好ましくない。なお、この含有量が 9 8 モル % を超えるものは、合成上困難であるので範囲外としているが、将来的に 9 8 モル % を超えるものが合成可能であれば、その範囲も本発明に含まれる。

## 【 0 0 4 8 】

なお、トランスポリブタジエンのトランス結合含有量は、たとえば I R スペクトル、あるいは  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{13}\text{C}$  - NMR 等スペクトルからの算出により求めることができる。

。

## 【 0 0 4 9 】

さらに、上記トランスポリブタジエンの重量平均分子量 ( M w ) は、1 万 ~ 1 5 万、好ましくは 3 万 ~ 1 0 万、より好ましくは 4 万 ~ 8 万である。M w がこの範囲であると、ゴム組成物の未加硫時の加工性と加硫時の物性バランスが良好である。一方、M w が上記下限値未満であると、弾性率が低下する傾向にあり、M w が上記上限値を超えると、作業性が低下する傾向にある。

## 【 0 0 5 0 】

なお、上記 M w とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) を用いてポリスチレン換算により得られる値を意味する。

## 【 0 0 5 1 】

このトランスポリブタジエンの含有量は、上記ゴム成分 1 0 0 質量部に対し、1 ~ 2 0 質量部、好ましくは 3 ~ 1 5 質量部、より好ましくは 4 ~ 1 2 質量部の量である。配合量が 1 質量部未満では、長時間加硫による耐熱性の改良効果が充分でないことがあり、ゴム組成物の未加硫時の加工性が悪化する傾向にある。一方、配合量が 2 0 質量部を超えると、耐発熱性が低下する傾向があり、ゴム成分との相溶性が充分に得られず、耐亀裂性が悪化するおそれがある。

## 【 0 0 5 2 】

上記トランスポリブタジエンは、市販品を用いても、合成により得られたものを用いてもよい。その製造方法としては、たとえば、溶媒中でブタジエンモノマーを、ニッケルポロアシレート、トリブチルアルミニウム、トリフェニルホスファイト、トリフルオロ酢酸の 4 元系触媒に接触させて重合する方法を挙げることができる。

## 【 0 0 5 3 】

本発明に用いる硫黄は、加硫剤として作用するものであり、その含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対し、0 . 3 ~ 1 0 質量部、好ましくは 1 . 0 ~ 7 . 0 質量部、より好ましくは 3 . 0 ~ 7 . 0 質量部の量である。硫黄の含有量が 0 . 3 質量部未満であると、充分に加硫しなくなるおそれがあり、一方、1 0 質量部を超えると、ゴムの老化性能が低下するおそれがあり好ましくない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

さらに、上記ゴム組成物には、初期接着性能の向上の点から、コバルト単体および／又はコバルトを含有する化合物からなるコバルト系成分を含有せしめることが好ましい。上記コバルト系成分としては、コバルト単体が挙げられるほか、コバルトを含有する化合物として、有機酸のコバルト塩、無機酸のコバルト塩である塩化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、リン酸コバルト、クロム酸コバルトの少なくとも１種が挙げられる。なかでも、さらなる初期接着性能の向上の点から、有機酸のコバルト塩の使用が望ましい。これらコバルト単体およびコバルトを含有する化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上混合して用いてもよい。

## 【 0 0 5 5 】

上記有機酸のコバルト塩としては、より具体的には、例えば、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ロジン酸コバルト、パーサチック酸コバルト、トール油酸コバルト等の少なくとも１種を挙げることができ、また、有機酸コバルトは有機酸の一部をホウ酸で置き換えた複合塩でもよく、具体的には、市販のＯＭＧ社製の商品名「マノボンド」等も用いることができる。

## 【 0 0 5 6 】

上記コバルト系成分の（合計）含有量は、コバルト量として、ゴム成分（Ａ）１００質量部に対し、好ましくは０．０３～３質量部、より好ましくは０．０３～１質量部の量である。

これらのコバルト量の含有量が０．０３質量部未満では、さらなる接着性を発揮することができず、一方、３質量部を越えると、老化物性が大きく低下し、好ましくない。

## 【 0 0 5 7 】

本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、加硫促進剤、フェノール系熱可塑性樹脂、メチレン供与体、硫黄、コバルト系成分の他に、タイヤやコンベアベルト等のゴム製品で通常使用される配合剤を本発明の効果を阻害しない範囲で用いることができる。

## 【 0 0 5 8 】

たとえば、補強性充填剤を用いると、耐破壊性や耐摩耗性などをより向上させることができる。具体的には、カーボンブラック又は白色無機充填材が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

カーボンブラックとしては、製造方法によりチャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラックなどがあるが、いずれを用いてもよく、たとえばＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ等を挙げることができるが、ヨウ素吸着量（ＩＡ）が６０ｍｇ／ｇ以上、かつジブチルフタレート吸油量（ＤＢＰ）が８０ｍｌ／１００ｇ以上のカーボンブラックが好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

一方、白色無機充填材としては、シリカ、および下記一般式（Ｙ）で表されるものが好ましい。



（式（Ｙ）中、 $M_1$ は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、およびそれらの水和物から選ばれる少なくとも一種であり、 $m$ 、 $x$ 、 $y$ および $z$ は、それぞれ１～５の整数、０～１０の整数、２～５の整数、および０～１０の整数である）。さらに、カリウム、ナトリウム、鉄、マグネシウムなどの金属や、フッ素などの元素、および $NH_4$ -などの基を含有していてもよい。

## 【 0 0 6 1 】

具体的には、アルミナー水和物（ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム〔 $Al(OH)_3$ 〕、水酸化マグネシウム〔 $Mg(OH)_2$ 〕、酸化マグネシウム（ $MgO$ ）、タルク（ $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ）、アタパルジャイト（ $5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$ ）、チタン白（ $TiO_2$ ）、チタン黒（ $TiO_{2n-1}$ ）、酸化カルシウム（ $CaO$ ）、水酸化カルシウム〔 $Ca(OH)_2$ 〕、酸化アルミニウムマグネ

10

20

30

40

50

シウム ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、クレー ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、カオリン ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、パイロフィライト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、ベントナイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、ケイ酸アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 等)、ケイ酸カルシウム ( $\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ( $\text{CaMgSiO}_4$ )、各種ゼオライト、長石、マイカ、モンモリロナイト等が例示でき、 $\text{M}_1$ がアルミニウムであることが好ましく、アルミナ類、クレー類であることが特に好ましい。

#### 【0062】

アルミナ類とは上記一般式 (Y) で表されるもののうち、下記一般式 (Z) で表されるものである。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (但し、式中  $n$  は 0 ~ 3 である。) . . . (Z)  
 クレー類では、クレー ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、カオリン ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、パイロフィライト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、ベントナイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、モンモリロナイト等が挙げられる。

#### 【0063】

これらの白色無機充填材の中で、シリカ及び水酸化アルミニウムが好ましく、特にシリカが好ましい。ここで、シリカとしては、従来ゴム補強用として慣用されているもの、例えば湿式法シリカ (含水ケイ酸)、乾式法シリカ (無水ケイ酸)、各種ケイ酸塩などの中から適宜選択して用いることができるが、中でも沈降法による合成シリカ (湿式法シリカ) が好適である。

#### 【0064】

これら補強性充填剤は、上記ゴム成分 100 質量部に対し、10 ~ 120 質量部、好ましくは 20 ~ 100 質量部の割合で配合することができる。

#### 【0065】

さらに、上記補強性充填剤としてシリカなどの白色無機充填材を用いる場合には、所望により、カップリング剤を配合してもよい。このカップリング剤としては特に制限はなく、従来公知の様々なカップリング剤の中から任意のものを選択して用いることができるが、これらの中で特にシラン系カップリング剤が好ましい。このシラン系カップリング剤の例としては、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3 - トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3 - メチルジメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3 - トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3 - トリメトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) トリスルフィド、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - アミノ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 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - トリメトキシシリルプロピル - N、N - ジメチルカルバモイルテトラスルフィド、3 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3 - トリメトキシシリルプロピルメタクリロイルモノスルフィドなどが挙げられる。

#### 【0066】

上記カップリング剤は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、配合効果及び経済性などを考慮すると、前記白色無機充填材に対して、1 ~ 20 質量%、好ましくは 5 ~ 20 質量%の量である。

#### 【0067】

また、上記以外の他の配合剤としては、たとえば、軟化剤、老化防止剤などが挙げられ、これらを用途に応じて適宜配合することができる。

#### 【0068】

10

20

30

40

50

本発明のゴム組成物は、上記各成分を、たとえば、バンバリーミキサー、ニーダー等により混練りすることにより製造することができる。また、本発明のゴム組成物を用いて乗用車、トラック、バス、二輪車用等のタイヤを製造する場合には、たとえば押し出し機やカレンダー等によりビードフィラー部材、又はランフラットタイヤ用サイド補強ゴムを作製してもよく、これらを成型ドラム上で他の部材と張り合わせること等でグリーンタイヤを作製し、このグリーンタイヤをタイヤモールドに収め、内側から圧を加えながら加硫する方法などにより行うことができる。なお、タイヤ内部には、空気のほか、窒素や不活性ガスを充填してもよい。さらに、本発明のゴム組成物は、タイヤのトレッド、ホース、ベルトコンベアなどの肉厚のゴム製品、ゴムと金属との直接加硫接着するゴム製品などにも好適に使用できる。

10

#### 【実施例】

#### 【0069】

以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、各スルフェンアミド系加硫促進剤の  $\log Pow$  値は、上述したように、JIS Z 7260-117 (2006) に準拠し、高速液体クロマトグラフィーを使用して  $Pow$  を測定することにより求めた。

#### 【0070】

〔製造例1：N-メチル-N-t-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド（加硫促進剤1）の合成〕

20

N-t-ブチルメチルアミン 14.1 g (0.162 mol) に 12% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 148 g を 0 以下で滴下し、2時間攪拌後油層を分取した。ビス（ベンゾチアゾール-2-イル）ジスルフィド 39.8 g (0.120 mol)、N-t-ブチルメチルアミン 24.3 g (0.240 mmol) および前述の油層を、メタノール 120 ml に懸濁させ、還流下2時間攪拌した。冷却後、水酸化ナトリウム 6.6 g (0.166 mol) で中和し、ろ過、水洗、減圧濃縮した後、再結晶することで目的とする BMB S を 46.8 g (収率 82%) の白色固体（融点 56 ~ 58、 $\log Pow$  値 4.5）として得た。

#### 【0071】

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 1.32 (9H, s,  $CH_3$  (t-ブチル)), 3.02 (3H, s,  $CH_3$  (メチル)), 7.24 (1H, m), 7.38 (1H, m), 7.77 (1H, m), 7.79 (1H, m).

30

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 27.3, 41.9, 59.2, 120.9, 121.4, 123.3, 125.7, 135.0, 155.5, 180.8.

質量分析 (EI, 70 eV)  $m/z$ ; 252 ( $M^+$ ), 237 ( $M^+ - CH_3$ ), 223 ( $M^+ - C_2H_6$ ), 195 ( $M^+ - C_4H_9$ ), 167 ( $M^+ - C_5H_{12}N$ ), 86 ( $M^+ - C_7H_4NS_2$ ).

#### 【0072】

〔製造例2：N-エチル-N-t-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド（BEB S、加硫促進剤2）の合成〕

40

N-t-ブチルメチルアミンの代わりに N-t-ブチルエチルアミン 16.4 g (0.162 mol) を用いて製造例1と同様に行い、BEB S を 41.9 g (収率 66%) の白色固体（融点 60 ~ 61、 $\log Pow$  値 4.9）として得た。

得られた BEB S のスペクトルデータを以下に示す。

#### 【0073】

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 1.29 (t, 3H,  $J$  = 7.1 Hz,  $CH_3$  (エチル)), 1.34 (s, 9H,  $CH_3$  (t-ブチル)), 2.9 - 3.4 (br-d,  $CH_2$ ), 7.23 (1H, m), 7.37 (1H, m), 7.75 (1H, m), 7.78 (1H, m).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 15.12, 28.06, 47.08,

50

60.41、120.70、121.26、123.23、125.64、134.75、154.93、182.63.

質量分析 (EI、70 eV) :  $m/z$  ; 251 ( $M^+ - CH_4$ )、167 ( $M^+ - C_6H_{14}N$ )、100 ( $M^+ - C_7H_5NS_2$ ) : IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) : 3061, 2975, 2932, 2868, 1461, 1429, 1393, 1366, 1352, 1309, 1273, 1238, 1198, 1103, 1022, 1011, 936, 895, 756, 727.

#### 【0074】

〔製造例3 : N - n - プロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド (加硫促進剤3) の合成〕

N - t - ブチルメチルアミンの代わりに N - n - プロピル - t - ブチルアミン 18.7 g (0.162 mol) を用いて製造例1と同様に行い、N - n - プロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミドを白色固体 (融点 50 ~ 52、log Pow 値 5.3) として得た。

#### 【0075】

$^1H$  - NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 0.92 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.75 (br, 2H), 3.03 (brd, 2H), 7.24 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.38 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.77 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.79 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H).

$^{13}C$  - NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 11.7, 23.0, 28.1, 55.3, 60.4, 120.7, 121.3, 123.3, 125.7, 134.7, 154.8, 181.3.

#### 【0076】

〔製造例4 : N - i - プロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド (加硫促進剤4) の合成〕

N - t - ブチルメチルアミンの代わりに N - i - プロピル - t - ブチルアミン 18.7 g (0.162 mol) を用いて製造例1と同様に行い、N - i - プロピル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミドを白色固体 (融点 68 ~ 70、log Pow 値 5.1) として得た。

#### 【0077】

$^1H$  - NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 1.20 - 1.25 (dd, (1.22 ppm :  $J$  = 6.4 Hz, 1.23 ppm :  $J$  = 6.4 Hz) 6H), 1.37 (s, 9H), 3.78 (m,  $J$  = 6.3 Hz, 1H), 7.23 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.38 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.77 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.79 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H).

$^{13}C$  - NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 22.3, 23.9, 29.1, 50.6, 61.4, 120.6, 121.2, 123.2, 125.6, 134.5, 154.5, 183.3.

#### 【0078】

〔製造例5 : N, N - ジ - i - プロピルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド (加硫促進剤5) の合成〕

N - t - ブチルメチルアミンの代わりに N - ジ - i - プロピルアミン 16.4 g (0.162 mol) を用いて製造例1と同様に行い、N, N - ジ - i - プロピルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミドを白色固体 (融点 57 ~ 59) として得た。

#### 【0079】

$^1H$  - NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 1.26 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 12H), 3.49 (dq,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 7.24 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.37 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.75 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 7.79 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H).

$^{13}C$  - NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 21.7, 22.5, 55.7, 120

10

20

30

40

50

. 8, 121.3, 123.4, 125.7, 134.7, 155.1, 182.2.  
 質量分析 (EI, 70 eV),  $m/z$  266 ( $M^+$ ), 251 ( $M^+ - 15$ ), 218 ( $M^+ - 48$ ), 209 ( $M^+ - 57$ ), 182 ( $M^+ - 84$ ), 167 ( $M^+ - 99$ ), 148 ( $M^+ - 118$ ), 100 ( $M^+ - 166$ : base).

#### 【0080】

[製造例 6: N - n - ブチル - N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド (加硫促進剤 6) の合成]

N - t - ブチルメチルアミンの代わりに N - t - ブチル - n - ブチルアミン 20.9 g (0.162 mol) を用いて製造例 1 と同様に行い、BBBS を 42.4 g (収率 60%) の白色固体 (融点 55 ~ 56、log Pow 値 5.8) として得た。

10

#### 【0081】

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0.89 (3H, t,  $J$  = 7.32 Hz,  $\text{CH}_3$  (n - Bu)), 1.2 - 1.4 (s + m, 11H,  $\text{CH}_3$  (t - ブチル) +  $\text{CH}_2$  (n - ブチル)), 1.70 (br. s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.9 - 3.2 (br. d, 2H, N -  $\text{CH}_2$ ), 7.23 (1H, m), 7.37 (1H, m), 7.75 (1H, m), 7.78 (1H, m).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.0, 20.4, 27.9, 31.8, 53.0, 60.3, 120.6, 121.1, 123.1, 125.5, 134.6, 154.8, 181.2.

質量分析 (EI, 70 eV),  $m/z$  294 ( $M^+$ ), 279 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 237 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 167 ( $M^+ - \text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}$ ), 128 ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2$ ): IR (neat): 1707  $\text{cm}^{-1}$ , 3302  $\text{cm}^{-1}$ .

20

#### 【0082】

[実施例 1 ~ 6]

2200 ml のバンパーミキサーを使用して、ゴム成分、上記製造例で得た加硫促進剤、トランスポリブタジエン、硫黄、その他の配合剤を表 1 に示す配合処方で混練り混合して、未加硫のゴム組成物を調製し、以下の方法で、トランスポリブタジエンの重量平均分子量、ムーニー粘度、ムーネースコーチタイムを測定し、耐亀裂性試験を以下に示す方法にしたが行い、評価した。なお、用いたトランスポリブタジエンのトランス量は 91 モル%、重量平均分子量 (Mw) は  $3.3 \times 10^4$  であった。結果を表 1 に示す。

30

#### 【0083】

[比較例 1]

加硫促進剤として、従来のもの (DCBS) を用い、トランスポリブタジエンを配合しなかった以外、実施例 1 にしたがってゴム組成物を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0084】

[比較例 2]

加硫促進剤として、従来のもの (DCBS) を用いた以外、実施例 1 にしたがってゴム組成物を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0085】

[実施例 7 ~ 8]

実施例 2 における加硫促進剤の配合量を変更した以外、実施例 2 の配合量にしたがって上記同様ゴム組成物を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

40

#### 【0086】

[実施例 9 ~ 10]

ゴム成分として、天然ゴムと SBR (スチレンブタジエンゴム) とをブレンドして用いた以外、実施例 2 の配合量にしたがって上記同様ゴム組成物を調製し、評価した。結果を表 2 に示す。

#### 【0087】

[実施例 11 ~ 14、比較例 3 ~ 4]

50

ゴム成分として、天然ゴム、BR（ブタジエンゴム）又はSBR（スチレンブタジエンゴム）を適宜配合し、表3に示す処方にしたがってゴム組成物を調製し、評価した。結果を表2に示す。

【0088】

[実施例15～18、比較例5～6]

ゴム成分として、天然ゴム、BR（ブタジエンゴム）又はSBR（スチレンブタジエンゴム）を適宜配合し、さらにコバルト系成分を配合して、表3に示す処方にしたがってゴム組成物を調製し、評価した。結果を表4に示す。

【0089】

《重量平均分子量の測定》

10

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；東ソ－製HLC－8020，カラム；東ソ－製GMH－XL（2本直列））により行い、示差屈折率（RI）を用いて、単分散ポリスチレンを標準として、ポリスチレン換算で行った。

【0090】

《ムーニー粘度、ムーネースコーチタイムの評価方法》

JIS K 6300-1：2001に準拠して行った。

なお、評価は、比較例1の値を100として指数表示した。ムーニー粘度は、値が小さいほど混練時の作業性が良好であることを示し、ムーネースコーチタイムは、値が大きいほど混練後の作業性が良好であることを示す。

【0091】

20

《耐亀裂性試験の評価方法》

試料として、その形状をダンベル型の3号試験片（JIS #3）に切り出した。この試料を用いて、クリープ試験機（島津製作所製）で定荷重モードテストを行った。その際の破断回数を、比較例1の結果を100として指数表示した。数値が大きい程、耐亀裂性が優れていることを示す。

【0092】

《引張り試験の評価方法》

得られたゴム組成物からなるJISダンベル状3号形サンプルを作製し、JIS K 6251：2004に準拠して25℃にて引っ張り試験を行い、破断時伸び（Eb）、破断時引っ張り強さ（Tb）、50％伸長時の引張応力（M50）を測定し、それぞれ比較例1のゴム組成物の各値を100として指数表示した。指数値が大きいほど、耐破壊性に優れることを示す。

30

【0093】

《耐熱接着性》

黄銅めっき（Cu：63質量％、Zn：37質量％）したスチールコード（外径0.5mm×長さ300mm）3本を10mm間隔で平行に並べ、このスチールコードを上下両側から各ゴム組成物でコーティングして、これを160℃、20分間の条件で加硫し、サンプルを作製した。

得られた各サンプルの各耐熱接着性について、ASTM-D-2229に準拠して、各サンプルを100℃のギヤオープンに15日、30日間放置した後にスチールコードを引き抜き、ゴムの被覆状態を目視で観察し、0～100％で表示して各耐熱接着性の指標とした。数値が大きいほど、耐熱接着性に優れることを示す。

40

【0094】

【 1 】

|                              | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例1 | 比較例2 | 実施例7 | 実施例8 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 天然ゴム                         | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| HAF級カーボンブラック※ <sup>1</sup>   | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   | 50   |
| 亜鉛華                          | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| 老化防止剤※ <sup>2</sup>          | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 加硫促進剤A※ <sup>3</sup>         |      |      |      |      |      |      | 1    | 1    |      |      |
| 硫黄                           | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| 加硫促進剤1                       | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 加硫促進剤2                       |      | 1    |      |      |      |      |      |      | 0.8  | 1.2  |
| 加硫促進剤3                       |      |      | 1    |      |      |      |      |      |      |      |
| 加硫促進剤4                       |      |      |      | 1    |      |      |      |      |      |      |
| 加硫促進剤5                       |      |      |      |      | 1    |      |      |      |      |      |
| 加硫促進剤6                       |      |      |      |      |      | 1    |      |      |      |      |
| トランスポリブタジエン                  | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |      | 2    | 2    | 2    |
| 評価                           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ムーニー粘度(M <sub>L+4</sub> )    | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 100  | 102  | 94   | 97   |
| ムーニースコークタイム(t <sub>s</sub> ) | 105  | 110  | 110  | 115  | 112  | 111  | 100  | 99   | 112  | 107  |
| 耐亀裂性                         | 104  | 108  | 107  | 105  | 104  | 104  | 100  | 104  | 107  | 109  |

ゴム組成物中の各成分における数値の単位は、質量部である。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

|                              | 実施例9 | 実施例10 |
|------------------------------|------|-------|
| 天然ゴム                         | 80   | 60    |
| SBR(スチレンブタジエンゴム)             | 20   | 40    |
| HAF級カーボンブラック                 | 50   | 50    |
| 亜鉛華                          | 5    | 5     |
| 老化防止剤 <sup>※2</sup>          | 1    | 1     |
| 加硫促進剤A <sup>※3</sup>         |      |       |
| 硫黄                           | 5    | 5     |
| 加硫促進剤1                       |      |       |
| 加硫促進剤2                       | 1    | 1     |
| 加硫促進剤3                       |      |       |
| 加硫促進剤4                       |      |       |
| 加硫促進剤5                       |      |       |
| 加硫促進剤6                       |      |       |
| トランスポリブタジエン                  | 2    | 2     |
| 評価                           |      |       |
| ムーニー粘度(M <sub>L1+4</sub> )   | 95   | 94    |
| ムーニースコーチタイム(t <sub>s</sub> ) | 112  | 115   |
| 耐亀裂性                         | 105  | 100   |

ゴム組成物中の各成分における数値の単位は、質量部である。

【 0 0 9 6 】

10

20

【表 3】

|                              | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 比較例3 | 比較例4 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 天然ゴム                         | 100   | 100   | 90    | 90    | 90   | 90   |
| ブタジエンゴム <sup>※7</sup>        |       |       | 10    |       | 10   |      |
| スチレンブタジエンゴム <sup>※8</sup>    |       |       |       | 10    |      | 10   |
| HAF級カーボンブラック <sup>※1</sup>   | 60    | 60    | 60    | 60    | 60   | 60   |
| 亜鉛華                          | 8     | 8     | 8     | 8     | 8    | 8    |
| 老化防止剤 <sup>※2</sup>          | 2     | 2     | 2     | 2     | 2    | 2    |
| 加硫促進剤A <sup>※3</sup>         |       |       |       |       | 1    | 1    |
| 加硫促進剤B <sup>※4</sup>         | 0.2   |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤C <sup>※5</sup>         |       | 0.2   |       |       |      |      |
| 硫黄                           | 5     | 5     | 5     | 5     | 5    | 5    |
| 加硫促進剤1                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤2                       | 0.8   | 0.8   | 1     | 1     |      |      |
| 加硫促進剤3                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤4                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤5                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤6                       |       |       |       |       |      |      |
| トランスポリブタジエン                  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2    | 2    |
| 評価                           |       |       |       |       |      |      |
| ムーニー粘度(M <sub>L1+4</sub> )   | 100   | 99    | 99    | 97    | 99   | 98   |
| ムーニースコーチタイム(t <sub>3</sub> ) | 107   | 108   | 110   | 111   | 100  | 101  |
| 引張り試験結果                      | Eb    | 101   | 102   | 99    | 99   | 99   |
|                              | Tb    | 102   | 101   | 97    | 100  | 100  |
|                              | M50   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100  |

ゴム組成物中の各成分における数値の単位は、質量部である。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

【表 4】

|                              | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 比較例5 | 比較例6 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 天然ゴム                         | 100   | 100   | 90    | 90    | 90   | 90   |
| ブタジエンゴム <sup>※7</sup>        |       |       | 10    |       | 10   |      |
| スチレンブタジエンゴム <sup>※8</sup>    |       |       |       | 10    |      | 10   |
| HAF級カーボンブラック <sup>※1</sup>   | 60    | 60    | 60    | 60    | 60   | 60   |
| 亜鉛華                          | 8     | 8     | 8     | 8     | 8    | 8    |
| 老化防止剤 <sup>※2</sup>          | 2     | 2     | 2     | 2     | 2    | 2    |
| 加硫促進剤A <sup>※3</sup>         |       |       |       |       |      | 1    |
| 加硫促進剤B <sup>※4</sup>         |       | 0.2   |       |       | 1    |      |
| 硫黄                           | 5     | 5     | 5     | 5     | 5    | 5    |
| 加硫促進剤1                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤2                       | 1     | 0.8   | 1     | 1     |      |      |
| 加硫促進剤3                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤4                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤5                       |       |       |       |       |      |      |
| 加硫促進剤6                       |       |       |       |       |      |      |
| トランスポリブタジエン                  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2    | 2    |
| コバルト脂肪酸塩 <sup>※6</sup>       | 1     | 1     | 1     | 1     | 1    | 1    |
| 評価                           |       |       |       |       |      |      |
| ムーニー粘度(M <sub>L1+4</sub> )   | 100   | 99    | 99    | 99    | 100  | 98   |
| ムーニースコーチタイム(t <sub>3</sub> ) | 110   | 107   | 109   | 110   | 70   | 100  |
| 引張り試験結果                      | Eb    | 100   | 100   | 100   | 99   | 100  |
|                              | Tb    | 101   | 100   | 97    | 106  | 101  |
|                              | M50   | 100   | 101   | 101   | 102  | 100  |
| 耐熱接着性(%)                     | 15日劣化 | 90    | 85    | 85    | 60   | 70   |
|                              | 30日劣化 | 60    | 60    | 60    | 20   | 40   |

ゴム組成物中の各成分における数値の単位は、質量部である。

## 【0098】

1：製品名：シースト300、東海カーボン（株）製、窒素吸着比表面積84m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量75ml/100g)

2：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（ノクラック6C、大内新興化学工業（株）製）

3：N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（ノクセラードZ、大内新興化学工業（株）製）

4：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（ノクセラードCZ、大内新興化学工業（株）製）

5：N-t-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド（ノクセラードNS、大内新興化学工業（株）製）

6：製品名：マノボンドC22.5、OMG社製、コバルト含有量：22.5質量%

7：BR01

8：SBR#1778

## 【0099】

上記表1～表2の結果から明らかなように、上記特定の加硫促進剤、トランスポリブタジエンおよび硫黄を含有する実施例1～10は、従来の加硫促進剤(DCBS)と硫黄を含有する一方でトランスポリブタジエンを一切含有しない比較例1に比して、作業性および耐亀裂性ともに優れることがわかる。

## 【0100】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 ~ 6 および比較例 2 は、各々トランスポリブタジエンを同量ずつ含有するものであるが、実施例 1 ~ 6 は従来の加硫促進剤(D C B S)を用いた比較例 2 に比して、ムーニー粘度の上昇をより効果的に抑制しつつ、好適なムーニースコーチタイムを示すことがわかる。また、耐亀裂性に関しては、比較例 2 とほぼ同等もしくはそれ以上の効果を奏することがわかる。

さらに、上記表 3 ~ 表 4 の結果から明らかなように、実施例 1 1 ~ 1 8 は耐破壊性の低下をも有効に防止し、なかでもコバルト系成分を配合した実施例 1 5 ~ 1 8 は、実施例 1 1 ~ 1 4 に比して、上記良好な特性を保持しつつ耐熱接着性にも優れることがわかる。

【 0 1 0 1 】

したがって、本発明のゴム組成物は、D C B S と同等以上の加硫遅延効果を有する特定の加硫促進剤に、さらにトランスポリブタジエンおよび硫黄を含有することにより、良好な作業性を有するだけでなく、優れた耐亀裂性や耐破壊性をも実現することができるものである。

また、さらにコバルト系成分を配合することにより、接着性能を一層向上させることも可能である。

---

フロントページの続き

| (51) Int.Cl.   |             |                  | F I            |             | テーマコード (参考) |
|----------------|-------------|------------------|----------------|-------------|-------------|
| <b>C 0 8 L</b> | <b>7/00</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 L</b> | <b>7/00</b> |             |
| <b>C 0 8 L</b> | <b>9/00</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 L</b> | <b>9/00</b> |             |

(72)発明者 佐藤 克隆

東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン技術センター内

F ターム(参考) 4J002 AC012 AC062 BL011 DA047 EG048 EV326 FD010 FD147 FD156 GM00  
GM01 GN01