

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年9月11日(11.09.2009)

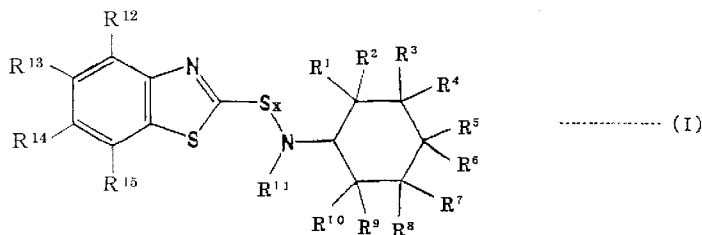
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/110501 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 21/00 (2006.01) C08K 5/47 (2006.01)  
C08K 3/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054059
- (22) 国際出願日: 2009年3月4日(04.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-055206 2008年3月5日(05.03.2008) JP  
特願 2008-164620 2008年6月24日(24.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 克隆 (SATOU, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒1878531 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目1
- 番1号 KA111ビル 5階 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物



(57) Abstract: Provided is a rubber composition comprising, with respect to 100 parts by mass of the rubber component, 0.3-10 parts by mass of sulfur and 0.1-10 parts by mass of a sulfenamyl vulcanization accelerator represented by general formula (I). [In formula (1), R<sup>1</sup>-R<sup>10</sup> are hydrogen atoms, 1 to 4-carbon straight chain alkyl groups, or 3 to 4-carbon branched alkyl groups, and they can be the same or different. R<sup>11</sup> is a hydrogen atom, 1 to 10-carbon straight-chain alkyl group, or 3 to 10-carbon branched alkyl group; R<sup>12</sup>-R<sup>15</sup> are hydrogen atoms, 1 to 4-carbon straight-chain alkyl groups or alkoxy groups, 3 to 4-carbon branched alkyl groups or alkoxy groups, and they can be the same or different. x represents an integer 1 or 2.]

(57) 要約: ゴム成分100質量部に対し、硫黄0.3~10質量部と、下記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤0.1~10質量部とを含有するゴム組成物。〔式(I)中のR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基であり、これらは同一であっても異なってもよく、R<sup>11</sup>は水素原子、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、R<sup>12</sup>~R<sup>15</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、炭素数3~4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは同一であっても異なってもよい。また、xは1又は2の整数を表す。〕



WO 2009/110501 A1

## 明 細 書

ゴム組成物

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したゴム組成物、特に、タイヤや工業用ベルト等のゴム製品に用いられるスチールコード等の金属補強材との接着耐久性に優れたゴム組成物に関する。

背景技術

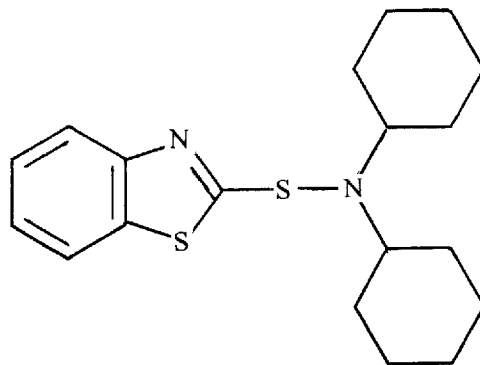
[0002] 従来より、自動車用タイヤ、コンベアベルト、ホース等、特に強度が要求されるゴム製品には、ゴムを補強し強度、耐久性を向上させる目的で、スチールコード等の金属補強材をゴム組成物で被覆した複合材料が用いられている。

このゴム－金属複合材料が高い補強効果を発揮し信頼性を得るためには、ゴム－金属補強材間に安定した経時変化の少ない接着が必要である。

[0003] また、ゴムと金属を接着する場合、ゴムと金属の結合を同時に行う方法、即ち、直接加硫接着法が知られているが、この場合、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。

[0004] 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、例えば、下記式で表される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。

[化1]



また、このDCBSの加硫反応の遅効性よりも更に遅効性が必要な場合は、スルフェ

ンアミド系加硫促進剤とは別に、加硫遅延剤を併用することが行われている。なお、市販されている代表的な加硫遅延剤としては、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド(以下、「CTP」と略す)が知られているが、このCTPをゴムに多量に配合すると、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及び接着性に悪影響を及ぼすブルーミングの原因になることは既に知られている。

[0005] 更に、上記DCBS以外のスルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、特定式で表されるビススルフェンアミド(特許文献1)や、天然油脂由来のアミンを原料としたベンゾチアゾルリルスルフェンアミド系加硫促進剤(特許文献2)が知られている。

しかしながら、これらの特許文献1及び2に記載されるスルフェンアミド系加硫促進剤については、ゴム物性のみが記載され、接着性能についての記載や示唆はない。しかも、本発明のスルフェンアミド化合物がゴム用の新規な加硫促進剤として用いることができることについては全く記載も示唆もない。

[0006] 更にまた、本発明の中に用いられるスルフェンアミド化合物のいくつかの製法に関しては、例えば、特許文献3、4及び5に知られているが、これらの化合物がゴム用の加硫促進剤として新規に用いることができること、及びこの促進剤がもたらすスチールコードとの接着性能については全く記載も示唆もないものである。

特許文献1:特開2005-139082号公報

特許文献2:特開2005-139239号公報

特許文献3:EP0314663A1公開公報

特許文献4:英国特許第1177790号公報

特許文献5:特公昭48-11214号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記従来の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、加硫後ゴムの物性低下、ブルーミング等の問題を生じる可能性のある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、ゴムやけの発生が格段に少ないゴム組成物を提供すること、及びスチールコード等の金属との接着性に優れたゴム組成物を提供することを目的とする。

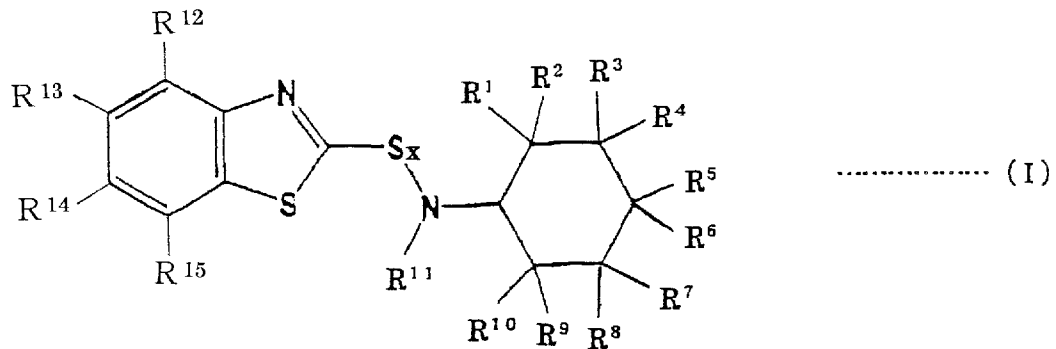
## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記従来課題等について、鋭意検討した結果、特定のスルフェンアミド系加硫促進剤を用いることにより、上記目的のゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

[0009] すなわち、本発明は、次の(1)～(9)からなる。

(1) ゴム成分と、硫黄と、下記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤とを含有してなることを特徴とするゴム組成物。

[化2]



[式(I)中の $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子、炭素数1～4の直鎖アルキル基又は炭素数3～4の分岐アルキル基であり、これらは同一であっても異なってもよく、 $R^{11}$ は水素原子、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、 $R^{12} \sim R^{15}$ 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、炭素数3～4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは同一であっても異なってもよい。また、 $x$ は1又は2の整数を表す。]

(2) ゴム成分100質量部に対し、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤0.1～10質量部を含有してなる上記(1)に記載のゴム組成物。

(3) ゴム成分100質量部に対し、硫黄0.3～10質量部を含有してなる上記(1)に記載のゴム組成物。

(4) ゴム成分100質量部に対し、硫黄0.3～10質量部と、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤0.1～10質量部とを含有してなる上記(1)に記載のゴム組成物。

(5)更に、コバルト及び／又はコバルトを含有する化合物を含有する上記(1)に記載のゴム組成物。

(6)コバルト及び／又はコバルトを含有する化合物の含有量がコバルト量として、ゴム成分100質量部に対し、0.03～3質量部である上記(5)に記載のゴム組成物。

(7)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上記(5)又は(6)に記載のゴム組成物。

(8)ゴム成分が、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方を含む上記(1)～(7)の何れか一つに記載のゴム組成物。

(9)ゴム成分が、50質量%以上の天然ゴム及び残部がジエン系合成ゴムよりなる上記(1)～(7)の何れか一つに記載のゴム組成物。

### 発明の効果

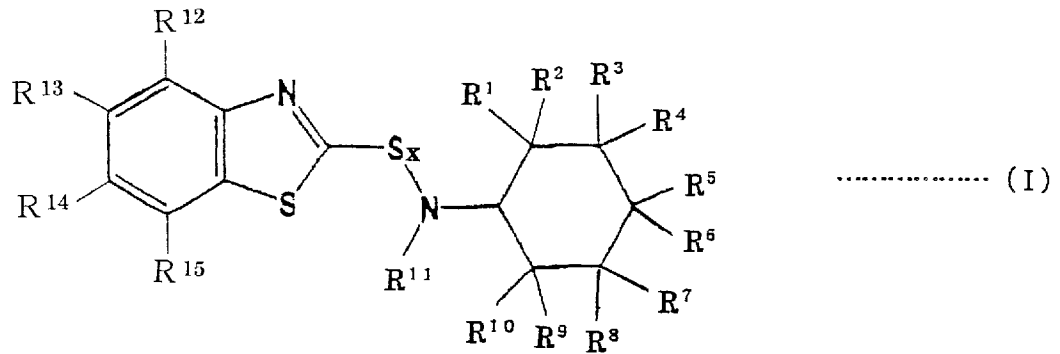
[0010] 本発明によれば、スルフェンアミド系加硫促進剤の中で、最も加硫反応に遅効性を与える加硫促進剤として知られるN, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドと同等以上の加硫遅延効果を有するゴム用に好適な新規な加硫促進剤を含有するゴム組成物で、タイヤや工業用ベルト等のゴム製品に用いられるスチールコード等の金属補強材との接着耐久性に優れるとともに、ゴムやけの発生が格段に少ないゴム組成物が得られる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、硫黄と、下記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤とを含有してなることを特徴とするものである。

[化3]



[式(I)中のR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基であり、これらは同一であっても異なってもよく、R<sup>11</sup>は水素原子、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、R<sup>12</sup>~R<sup>15</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、炭素数3~4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは同一であっても異なってもよい。また、xは1又は2の整数を表す。]

[0012] 本発明に用いるゴム成分としては、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、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤が機能するものであり、例えば、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムが用いられる。具体的には、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエンゴム、イソプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の少なくとも1種を使用することができる。

好ましくは、スチールコード等の金属補強材への接着性の点から、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方を含むことが好ましく、更に、ベルトゴムの耐久性の点から、ゴム成分が、50質量%以上の天然ゴム及び残部が上記の少なくとも1種のジエン系合成ゴムよりなることが望ましい。

[0013] 本発明の上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤は、加硫促進剤として用いること自体今まで報告されておらず、本発明で初めて加硫促進剤として用いられるものであり、かつ、従来の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知られる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上の加硫遅延効果を有しながら十分な加硫促進能力を両立するものであり、しかも、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優れている。そのため、肉厚のゴム製品や、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優れたコーティング用等のゴム組成物に好適に使用することができる。

[0014] 本発明において、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド化合物中の $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。この $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子又は炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基であれば、一般式(I)で表される化合物の加硫促進性能が良好であると共に、接着性能を高めることができる。

上記一般式(I)で表される化合物の $R^1 \sim R^{10}$ における炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基の具体例としては、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-ブチル基などが挙げられる。これらの中でも、十分に長いスコーチタイムが得られるなどの効果の点から、 $R^1, R^2, R^9, R^{10}$ が水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基であり、 $R^3 \sim R^8$ が水素原子であるものが好ましく、更に好ましくは、 $R^1, R^2, R^9, R^{10}$ が炭素数3~4の分岐アルキル基であることが望ましい。

[0015] 上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド化合物中の $R^{11}$ は、水素原子、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。この $R^{11}$ が炭素数1~10の直鎖アルキル基又は炭素数3~10の分岐アルキル基であれば、一般式(I)で表される化合物の加硫促進性能が良好であると共に、接着性能を高めることができる。

上記一般式(I)で表される化合物の $R^{11}$ 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、n-アミル基(n-ペンチル基)、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)、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の点から、水素原子、炭素数1~8の直鎖アルキル基又は炭素数3~8の分岐アルキル基、更に炭素数1~5の直鎖アルキル基又は炭素数3~5の分岐アルキル基であることが好ましく、特に、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が好ましい。

[0016] また、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド化合物中の $R^{12} \sim R^{15}$ 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、炭素数3~4の分岐のアルキル基又はアルコキシ基であり、これらは同一であっても異なってもよく、なかでも、 $R^{12}$ と $R^{14}$ が、炭素数1~4の直鎖アルキル基又はアルコキシ基、炭素数3~4の分岐のアルキル基又はアルコキシ基であることが好ましい。また、 $R^{12} \sim R^{15}$ 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であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。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ためである。

上記一般式(I)で表される化合物の $R^{12} \sim R^{15}$ 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。

[0017] 更に、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド化合物中のxは1又は2の整数を表す。

なお、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド化合物中の $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4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5を超える直鎖又は分岐アルキル基である場合、また、 $R^2$ が水素原子、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には、本発明の目的の効果を発揮することが少なく、ムーニースコアタイムが早くなるため焦げやすくなり加工性が悪化した

り、若しくは、接着性が低下したり、または、加硫性能やゴム性能が低下したりすることがある。更に、 $x$ が3以上では、安定性の点で好ましくない。

[0018] 本発明において、上記一般式(I)で表される化合物の代表例としては、N-メチルシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-N-(2,6-ジメチルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-N-(2,6-ジイソプロピルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を混合して(以下、単に「少なくとも1種」という)用いることができる。

好ましくは、更なる接着性能の点から、N-メチルシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-N-(2,6-ジメチルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-N-(2,6-ジイソプロピルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドを用いることが望ましい。

また、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(TBBS)、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)、ジベンゾチアゾリルジスルフィド(MBTS)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。

[0019] 本発明の上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド化合物の好ましい製造方法としては、下記方法を挙げることができる。

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。

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。

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。

[0020] 例えば、N-メチルシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドでは、N-メチルシクロヘキシルアミンに次亜塩素酸ナトリウム水溶液を0°C以下で滴下し、2時間攪拌後油層を分取する。ビス(ベンゾチアゾール-2-イル)ジスルフィド、N-メチルシクロヘキシ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時間攪拌する。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上記化合物を得ることができる。

[0021] これらのスルフェンアミド系加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1~10質量部、好ましくは、0.5~5.0質量部、更に好ましくは、0.8~2.5質量部とすることが望ましい。

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り、一方、10質量部を越えると、ブルームが問題となり、好ましくない。

[0022] 本発明に用いる硫黄は、加硫剤となるものであり、その含有量は、ゴム成分100質量部に対し、0.3~10質量部、好ましくは、1.0~7.0質量部、更に好ましくは、3.0~7.0質量部とすることが望ましい。

この硫黄の含有量が0.3質量部未満であると、十分に加硫しなくなり、一方、10質量部を越えると、ゴムの耐老化性能が低下し、好ましくない。

[0023] 更に、本発明のゴム組成物には、初期接着性能の向上の点から、コバルト(単体)及び/又はコバルトを含有する化合物を含有せしめることが好ましい。

用いることができるコバルトを含有する化合物としては、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。

好ましくは、更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。

用いることができる有機酸のコバルト塩としては、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。

これらのコバルト及び／又はコバルトを含有する化合物の(合計)含有量は、コバルト量として、ゴム成分100質量部に対し、0.03～3質量部、好ましくは、0.03～1質量部、更に好ましくは、0.05～0.7質量部とすることが望ましい。

これらのコバルト量の含有量が0.03質量部未満では、更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、耐老化物性が大きく低下し、好ましくない。

[0024] 本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、硫黄、加硫促進剤、コバルト化合物の他に、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、例えば、カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤、軟化剤、老化防止剤などを用途に応じて適宜配合することができる。

[0025] 本発明のゴム組成物は、上記各成分を、例えば、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、乗用車、トラック、バス、二輪車用等のタイヤのトレッド、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好適に使用できる。

本発明のゴム組成物は、自動車用タイヤ、コンベアベルト、ホース等、特に強度が要求されるゴム製品、具体的には、ゴムを補強し強度、耐久性を向上させる目的で、スチールコード等の金属補強材をゴム組成物で被覆したゴム-金属複合材料用に好適に適用することができる。

[0026] このように構成される本発明のゴム組成物では、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知られる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と同等以上の加硫遅延効果を有する新規な加硫促進剤を含有するので、加硫ゴムの物性低下、ブルーミングなどの問題を生じる可能性のある加硫遅延剤を使用することなく、スチールコード等の金属補強材との接着耐久性に優れたゴム組成物が得られる。

## 実施例

[0027] 次に、本発明の加硫促進剤の製造例、並びに、本発明のゴム組成物の実施例及び比較例に基づいて更に詳述するが、本発明は、これらの製造例、実施例に何ら限

定されるものではない。

[0028] [製造例1:N-メチルシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドの合成]

N-メチルシクロヘキシルアミン18.3g(0.162mol)に12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液148gを0°C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39.8g(0.120mol)、N-メチルシクロヘキシルアミン27.1g(0.240mol)および前述の油層を、メタノール120ml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6.6g(0.166mol)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N-メチルシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドを白色固体として得た。

[0029] [製造例2:N-エチル-N-(2,6-ジメチルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドの合成]

N-メチルシクロヘキシルアミンの代わりにN-ジメチルシクロヘキシルエチルアミン25.1g(0.162mol)と37.2g(0.24mol)用いて実施例1と同様に行い、N-エチル-N-(2,6-ジメチルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドを白色固体として得た。

[0030] [製造例3:N-エチル-N-(2,6-ジイソプロピルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドの合成]

N-メチルシクロヘキシルアミンの代わりにN-ジイソプロピルシクロヘキシルエチルアミン34.2g(0.162mol)と50.7g(0.24mol)用いて実施例1と同様に行い、N-エチル-N-(2,6-ジイソプロピルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドを白色固体として得た。

[0031] [実施例1~3及び比較例1~2]

上記製造例で得た加硫促進剤等を用いて下記表1に示す配合処方ゴムの組成物を常法にて混練した。

得られた各ゴム組成物について、下記方法で未加硫物性となるムーニー粘度、ムーニースコッチタイムを測定し、作業性について評価した。

また、得られた各ゴム組成物を下記方法で接着性試験を行った。

これらの結果を下記表1に示す。

[0032] (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、値が大きい程、作業性が良好であることを示す。

[0033] [接着性試験方法]

黄銅めっき(Cu:63wt%、Zn:37wt%)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°C、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接着性について、ASTM-D-2229に準拠して、各サンプルに対して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、接着性の指標とした。耐熱接着性は、各サンプルを100°Cのギヤオーブンに15日、30日間放置した後に、上記試験法にて、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、各熱接着性の指標とした。数値が大きい程、耐熱接着性に優れていることを示す。

[0034] [表1]

(配合単位：質量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	
天然ゴム	100	100	100	100	100	
HAFカーボンブラック	60	60	60	60	60	
亜鉛華	8	8	8	8	8	
老化防止剤*1	2	2	2	2	2	
加硫促進剤*2	—	—	—	1	—	
加硫促進剤*3	—	—	—	—	1	
硫黄	5	5	5	5	5	
コバルト脂肪酸塩*4	1	1	1	1	1	
新規加硫促進剤*5	1	—	—	—	—	
新規加硫促進剤*6	—	1	—	—	—	
新規加硫促進剤*7	—	—	1	—	—	
ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> )	100	100	100	100	100	
ムーネースコーチタイム(t <sub>90</sub> )	110	115	120	100	70	
耐熱接着性(%)	15日劣化	80	80	80	70	60
	30日劣化	45	50	55	40	20

[0035] 注

\*1: 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

(大内新興化学工業社製、商品名: ノクセラ-6C)

\*2: 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

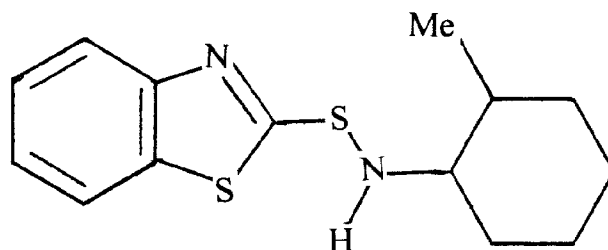
(大内新興化学工業社製、商品名: ノクセラ-DZ)

\*3: 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

\*4: OMG社製、商品名 マノボンドC22.5、コバルト含有量22.5質量%

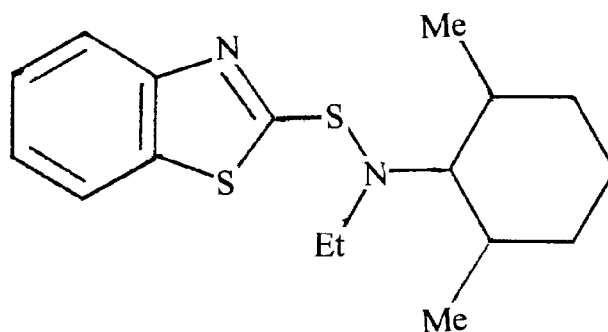
\*5: N-メチルシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

[化4]



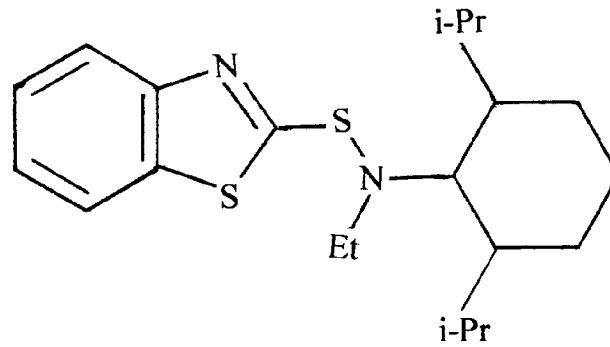
\*6: N-エチル-N-(2,6-ジメチルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

[化5]



\*7: N-エチル-N-(2,6-ジイソプロピルシクロヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

[化6]



[0036] 上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～3は、本発明の範囲外となる比較例1～2に較べて、作業性に優れ、耐熱接着性に優れていることが判った。

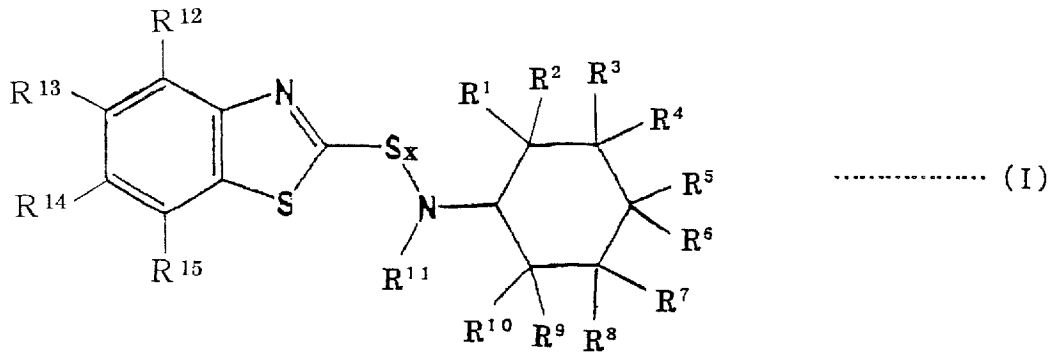
#### 産業上の利用可能性

[0037] 本発明のゴム組成物では、乗用車、トラック、バス、二輪車用等のタイヤのトレッド、ホース、ベルトコンベアなどの肉厚のゴム製品や、ゴムと金属との直接加硫接着するゴム製品などに好適に適用することができる。

## 請求の範囲

- [1] ゴム成分と、硫黄と、下記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤とを含有してなることを特徴とするゴム組成物。

[化1]



[式(I)中の $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子、炭素数1~4の直鎖アルキル基又は炭素数3~4の分岐アルキル基であり、これらは同一であっても異なってもよく、 $R^{11}$ は水素原子、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、 $R^{12} \sim R^{15}$ 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、炭素数3~4の分岐アルキル基又はアルコキシ基であり、これらは同一であっても異なってもよい。また、 $x$ は1又は2の整数を表す。]

- [2] ゴム成分100質量部に対し、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤0.1~10質量部を含有してなる請求項1に記載のゴム組成物。
- [3] ゴム成分100質量部に対し、硫黄0.3~10質量部を含有してなる請求項1に記載のゴム組成物。
- [4] ゴム成分100質量部に対し、硫黄0.3~10質量部と、上記一般式(I)で表されるスルフェンアミド系加硫促進剤0.1~10質量部とを含有してなる請求項1に記載のゴム組成物。
- [5] 更に、コバルト及び/又はコバルトを含有する化合物を含有する請求項1に記載のゴム組成物。
- [6] コバルト及び/又はコバルトを含有する化合物の含有量がコバルト量として、ゴム成分100質量部に対し、0.03~3質量部である請求項5に記載のゴム組成物。

- [7] 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請求項5又は6に記載のゴム組成物。
- [8] ゴム成分が、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方を含む請求項1～7の何れか一つに記載のゴム組成物。
- [9] ゴム成分が、50質量%以上の天然ゴム及び残部がジエン系合成ゴムよりなる請求項1～7の何れか一つに記載のゴム組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/054059

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L21/00(2006.01) i, C08K3/06(2006.01) i, C08K5/47(2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08L7/00-21/00, C08K3/06, C08K5/47

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2009-51897 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 12 March, 2009 (12.03.09), Claims; examples (Family: none)	1-9
P, X	JP 2008-156433 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 10 July, 2008 (10.07.08), Claims; examples (Family: none)	1-9
X	JP 45-23022 B1 (Bando Chotai Gomu Kabushiki Kaisha), 03 August, 1970 (03.08.70), Claims; examples (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search 25 May, 2009 (25.05.09)	Date of mailing of the international search report 02 June, 2009 (02.06.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/30665 A1 (CYTEC TECHNOLOGY CORP.), 16 November, 1995 (16.11.95), Claims; examples 1, 2 & US 5840908 A	1-4, 8, 9
X	JP 58-139803 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 19 August, 1983 (19.08.83), Claims; examples (Family: none)	1-4, 8, 9
X	JP 48-11214 B1 (Monsanto Co.), 11 April, 1973 (11.04.73), Claims; examples & DE 2056762 A1                      & US 3658828 A & GB 1289407 A                        & FR 2069616 A5	1-4
X	FR 2037001 A5 (UGINE KUHLMANN), 31 December, 1970 (31.12.70), Revendications; example 2 (Family: none)	1-4
X	JP 63-178148 A (NOK Corp.), 22 July, 1988 (22.07.88), Claims; example 3 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L7/00-21/00, C08K3/06, C08K5/47

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
PX	JP 2009-51897 A (東洋ゴム工業株式会社) 2009.03.12, 特許請求の 範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
PX	JP 2008-156433 A (バンドー化学株式会社) 2008.07.10, 特許請求 の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 45-23022 B1 (阪東調帯ゴム株式会社) 1970.08.03, 特許請求の 範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.05.2009	国際調査報告の発送日 02.06.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J 3 0 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 95/30665 A1 (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 1995. 11. 16, CLAIMS, Example 1, Example 2 & US 5840908 A	1-4, 8, 9
X	JP 58-139803 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1983. 08. 19, 特許 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9
X	JP 48-11214 B1 (モンサント・カンパニー) 1973. 04. 11, 特許請求 の範囲、実施例 & DE 2056762 A1 & US 3658828 A & GB 1289407 A & FR 2069616 A5	1-4
X	FR 2037001 A5 (UGINE KUHLMANN) 1970. 12. 31, REVENDEICATIONS, Example 2 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 63-178148 A (エヌオーケー株式会社) 1988. 07. 22, 特許請求の 範囲、実施例 3 (ファミリーなし)	1-4