

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5887171号
(P5887171)

(45) 発行日 平成28年3月16日 (2016. 3. 16)

(24) 登録日 平成28年2月19日 (2016. 2. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 21/00 (2006. 01)

C O 8 L 21/00

C O 8 K 5/098 (2006. 01)

C O 8 K 5/098

C 2 3 G 1/00 (2006. 01)

C 2 3 G 1/00

B 6 O C 1/00 (2006. 01)

B 6 O C 1/00

C

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-67858 (P2012-67858)
 (22) 出願日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)
 (65) 公開番号 特開2013-199553 (P2013-199553A)
 (43) 公開日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 審査請求日 平成26年12月12日 (2014. 12. 12)

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋三丁目1番1号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100119530
 弁理士 富田 和幸
 (74) 代理人 100175477
 弁理士 高橋 林太郎
 (72) 発明者 武者 信一
 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
 (72) 発明者 山岸 淳一
 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
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム-金属複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属材料と緩衝液とを接触させる表面処理工程と、
 前記表面処理工程を経た後の金属材料とゴム組成物とを接着させる接着工程と、
 を含み、

前記緩衝液のpHが5.0～7.2の範囲であり、

前記ゴム組成物は、コバルト化合物を、コバルト換算でゴム成分100質量部に対して
 0.0025～0.05質量部含む、
 ことを特徴とするゴム-金属複合体の製造方法。

【請求項2】

前記緩衝液が遷移金属を実質的に含まない、請求項1に記載のゴム-金属複合体の製造方法。

【請求項3】

前記緩衝液が、酸解離定数pKaが4～8である酸から選択される少なくとも1種の酸を含む、請求項1又は2に記載のゴム-金属複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物、ゴム-金属複合体の製造方法、ゴム-金属複合体、タイヤ、工業用ベルト、及び、ゴムクローラに関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤ、工業用ベルト、ゴムクローラ等の特に強度が要求されるゴム物品には、ゴムを補強して強度及び耐久性を向上させる目的で、ゴム組成物中に金属材料を埋設したゴム - 金属複合体が用いられている。ここで、かかるゴム - 金属複合体が高い補強効果を発揮するためには、金属材料とゴム組成物とを安定かつ強力に接着することが必要である。

【0003】

金属材料とゴム組成物との間の高い接着性を実現するため、亜鉛、真鍮等でメッキされたスチールコード等の金属体を、硫黄を含むゴム組成物で被覆し、該ゴム組成物の加硫と同時にこれらを接着させる、いわゆる直接加硫接着が広く用いられている。例えば、特許文献1には、最表面にリン、亜鉛等の金属を特定量含むプラスメッキ付きスチールコードを、pHが通常6.1～8.0の範囲である金属塩を含む溶液に浸漬し、その後ゴム組成物で被覆し加硫することで、スチールコードとゴム組成物との初期接着性や耐熱接着性に優れたスチールコード - ゴム複合体を得ることができる旨報告されている。しかし、近年の上記のようなゴム物品にかかる物理的、熱的な負荷の増大から、上記接着性のさらなる改善が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第W O 2 0 1 1 / 0 3 0 5 4 7号パンフレット

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような状況下において、本発明の課題は、金属材料との優れた初期接着性、耐熱接着性を有するゴム組成物を提供することである。

また、本発明の課題は、金属材料とゴム組成物との優れた初期接着性、耐熱接着性を有するゴム - 金属複合体が得られる、ゴム - 金属複合体の製造方法を提供することである。

更に、本発明の課題は、金属材料とゴム組成物との優れた初期接着性、耐熱接着性を有するゴム - 金属複合体を提供することである。

本発明の更に他の課題は、耐久性に優れたタイヤ、工業用ベルト、及び、ゴムクローラを提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

従来から、ゴム組成物と金属材料との接着性向上のため、ゴム組成物にコバルト化合物を配合する手法が使用されている。本発明者らは、コバルトの量がゴム組成物と金属材料の初期接着性、耐熱接着性に対して与える影響について詳細に検討し、ゴム成分に対するコバルトの量を特定の範囲とすることで該接着性が特に優れる、という新たな知見を得て本発明を完成するに至った。上記課題を解決するための本発明の要旨構成は、以下の通りである。

【0008】

40

本発明のゴム - 金属複合体の製造方法は、金属材料と緩衝液とを接触させる表面処理工程と、前記表面処理工程を経た後の金属材料とゴム組成物とを接着させる接着工程と、を含み、前記緩衝液のpHが5.0～7.2の範囲であり、前記ゴム組成物は、コバルト化合物を、コバルト換算でゴム成分100質量部に対して0.0025～0.05質量部含む、ことを特徴とする。該製造方法により得られるゴム - 金属複合体は、ゴム組成物と金属材料との初期接着性、耐熱接着性に優れる。

【0010】

前記緩衝液は、遷移金属を実質的に含まないことが好ましい。この構成により、該緩衝液のpH調整が容易となり、使用終了後の該緩衝液の排水処理が容易となる。

【0011】

50

前記緩衝液は、酸解離定数 pK_a が 4 ~ 8 である酸から選択される少なくとも 1 種の酸を含むことが好ましい。この構成により、金属材料の良好な耐久性を維持することができ、かつゴム組成物と金属材料との初期接着性、耐熱接着性についてさらに優れたものとすることができる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、金属材料との優れた初期接着性、耐熱接着性を有するゴム組成物を提供することができる。

本発明によれば、金属材料とゴム組成物との優れた初期接着性、耐熱接着性を有するゴム - 金属複合体が得られる、ゴム - 金属複合体の製造方法を提供することができる。

10

本発明によれば、金属材料とゴム組成物との優れた初期接着性、耐熱接着性を有するゴム - 金属複合体を提供することができる。

本発明によれば、耐久性に優れたタイヤ、工業用ベルト、及び、ゴムクローラを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

(ゴム組成物)

以下、本発明についてその実施形態を例示して具体的に説明する。本発明のゴム組成物は、コバルト化合物を、コバルト換算でゴム成分 100 質量部に対して 0.0025 ~ 0.05 質量部含むことを特徴とする。該ゴム組成物は、本発明のゴム - 金属複合体のゴムの素材となる。

20

【0018】

[コバルト化合物]

本発明に使用するコバルト化合物としては、有機酸のコバルト塩、コバルト金属錯体等が挙げられ、有機酸のコバルト塩が好ましい。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、オレイン酸コバルト、リノール酸コバルト、リノレン酸コバルト、パルミチン酸コバルト等を挙げることができる。これらの中でも、初期接着性と耐熱接着性のバランスの観点から、ステアリン酸コバルト、オレイン酸コバルト、リノール酸コバルト、リノレン酸コバルト、パルミチン酸コバルト等の炭素数 16 ~ 18 の有機酸のコバルト塩がより好ましい。なお、上記有機酸のコバルト塩は、有機酸の一部をホウ酸で置き換えた複合塩であっても良い。また、コバルト金属錯体としては、例えばコバルトアセチルアセトナートが挙げられる。本発明のゴム組成物においては、上記コバルト化合物は、一種を単独で用いても良いし、二種以上を組み合わせ用いても良い。

30

【0019】

本発明のゴム組成物は、上記コバルト化合物を、後述するゴム成分 100 質量部に対して、コバルト換算で 0.0025 ~ 0.05 質量部含み、他の工程条件（例えば、後述する表面処理工程の緩衝液の pH 等）にもよるが、初期接着性、耐熱接着性の観点から 0.0025 ~ 0.025 質量部含むことが好ましい。なお、本発明において、コバルト換算とは、コバルト化合物に含まれるコバルト原子の質量をいう。コバルト量の含有量が 0.0025 質量部未満では、十分な初期接着性と耐熱接着性が得られず、0.05 質量部を超えるとコバルト化合物中に含まれる有機成分の影響で初期接着性と耐熱接着性に劣り、また、ゴム自体の熱や湿気、酸化に対する耐久性が悪化する。

40

【0020】

[ゴム成分]

本発明のゴム組成物に用いるゴム成分は、特に限定されないが、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマーゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アルキル化ク

50

ロロスルホン化ポリエチレンゴム、イソブチレン - イソプレン共重合体ゴム、ポリクロロプレンゴム等が挙げられる。本発明のゴム組成物においては、上記ゴム成分は、一種を単独で用いても良いし、二種以上組み合わせて用いても良い。

【0021】

[その他の成分]

本発明のゴム組成物には、上記コバルト化合物、上記ゴム成分の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、通常ゴム業界で採用される成分を適宜配合してもよい。その他の成分としては、例えば硫黄等の加硫剤、シリカやカーボンブラック等の充填剤、プロセスオイル等の油分、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、及び、ステアリン酸等が挙げられる。

10

【0022】

本発明のゴム組成物は、これら各成分を、常法により混練りし、熱入れ及び押し出しすることにより製造することができる。

【0023】

(ゴム - 金属複合体の製造方法)

次に、本発明のゴム - 金属複合体の製造方法について説明する。本発明のゴム - 金属複合体の製造方法は、金属材料と緩衝液とを接触させる表面処理工程と、前記表面処理工程を経た後の金属材料と上記ゴム組成物とを接着させる接着工程と、を含む。

【0024】

< 表面処理工程 >

本発明における表面処理工程とは、金属材料と緩衝液とを接触させる工程をいう。表面処理工程を経た金属材料と、上記ゴム組成物を接触させることで、金属材料とゴム組成物との初期接着性、耐熱接着性を更に優れたものとすることができる。本発明のゴム - 金属複合体の製造方法において、ゴム組成物と金属材料との該接着性を向上するメカニズムは、特定の理論に拘束されるものではないが、以下のように推定される。

20

【0025】

後述する金属材料は、取り扱い上の便宜のためや金属を腐食から守るために、その表面に潤滑剤と防錆剤が付着していることがあり、また、その表面に金属材料の表面を構成するメッキ層に含まれる銅、亜鉛等の金属の酸化物が付着していることがある。これらの付着物からなる被膜が、金属材料とゴム組成物の接着を妨げていると考えられる。従って、金属材料とゴム組成物との接着性は、金属材料の表面に存在する上記被膜の少なくとも一部が除去されることで向上する。本発明のゴム - 金属複合体の製造方法においては、金属材料の表面を緩衝液で前処理することにより、金属材料の表面に存在する上記被膜の少なくとも一部が除去され、かつ金属材料の表面がゴム組成物との接着に適した状態に適度に活性化（即ち、金属材料の最表面組成が最適化された状態に）されるので、金属材料とゴムとの初期接着性が向上するものと考えられる。また、上記緩衝液が金属材料の表面に悪影響を及ぼし難く、耐熱接着性についても良好なものとすることができる。

30

【0026】

[金属材料]

本発明のゴム - 金属複合体の製造方法に用いられる金属材料とは、特に限定されないが、例えば、鉄、鋼（ステンレス鋼）、鉛、アルミニウム、銅、黄銅、青銅、モネル金属合金、ニッケル、亜鉛等の金属からなる線状、板上、チェーン状のものが挙げられる。また、該金属材料は、その表面にメッキ層を有していても良い。メッキ層としては、特に限定されないが、例えば、亜鉛メッキ層、銅メッキ層、真鍮メッキ層等が挙げられるが、これらの中でも、ゴム組成物との初期接着性、耐熱接着性の観点から、真鍮メッキ層が好ましい。なお、真鍮メッキ層は、通常、銅と亜鉛の割合が、質量基準で60 : 40 ~ 70 : 30である。該金属材料は、本発明のゴム - 金属複合体の金属の素材となる。

40

【0027】

金属材料の一例として、金属鋼線を挙げさらに詳細に説明する。金属鋼線は、鋼、即ち、鉄を主成分（金属鋼線の全質量に対する鉄の質量が50質量%を超える）とする線状の

50

金属である。該金属は、上述の鉄以外の金属を含んでもよい。金属鋼線は、作業性及び耐久性の観点から、線径が0.1mm～5.5mmであることが好ましく、0.15mm～5.26mmであることがより好ましい。ここで、金属鋼線の線径とは、金属鋼線の軸線に対して垂直の断面形状における外周上の二点間の最長の長さをいう。金属鋼線の軸線に対して垂直の断面形状は特に限定されず、楕円上、矩形状、三角形状、多角形状等であってもよいが、一般に、円状である。なお、タイヤのカーカスやベルトに該金属鋼線を撚り合わせたスチールコードを用いる場合は、該金属鋼線の断面形状は円状とし、線径を0.1mm～0.5mmとすることが好ましく、タイヤのビードコアに用いる場合は、上記断面形状は同様に円状とし、線径を1mm～1.5mmとすることが好ましい。また、該金属鋼線はその表面にメッキ層を有していてもよい。該メッキ層の厚みは、特に限定されないが、例えば真鍮メッキ層である場合、一般に100～300nmである。

10

【0028】

〔緩衝液〕

本発明のゴム-金属複合体の製造方法において、上記表面処理工程に、緩衝液を使用する。緩衝液とは、緩衝作用をもつ溶液をいう。ここで、緩衝作用とは、ある程度の酸または塩基の添加や除去にも関わらず、ほぼ一定の水素イオン濃度を保つ作用をいう。上記表面処理工程に、酸液や金属塩水溶液を使用すると、ゴム-金属複合体を連続的に製造する場合や、金属材料を処理液に浸漬した後、水等で洗浄し、再度、処理液に浸漬する場合、金属材料表面からの金属の溶出や水の混入により処理液のpHが大きく変動してしまうことがある。しかし、本発明のゴム-金属複合体の製造方法においては、上記表面処理工程に緩衝液を使用しているため、緩衝液のpHが変動しにくく有利である。

20

【0029】

本発明に使用する緩衝液は、pHが5.0～7.2の範囲であることが好ましく、5.2～7.0であることがより好ましく、5.4～6.8であることが更に好ましく、6.0～6.8であることが特に好ましい。緩衝液のpHが5.0以上であることで、その酸性により金属材料を過度に腐食させることもなく、7.2以下であることで、金属材料の表面に存在する被膜の除去が容易となる。また、緩衝液のpHが6.0～6.8であると、保存安定性（トリート放置後の接着性）も良好である。

【0030】

上記緩衝液は、少なくとも1種の酸を含む。上記緩衝液に含まれる酸としては、特に限定されないが、ゴム組成物と金属材料との接着性及び金属材料の耐久性の観点から、弱酸が好ましく、酸解離定数（pKa）が4～8である酸が好ましい。弱酸としては、例えば、酢酸、リン酸、フタル酸、コハク酸、クエン酸、炭酸等が挙げられる。これらの中でも、酢酸、リン酸がより好ましい。これらの酸は、1種のみ用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

30

【0031】

上記緩衝液に含まれる金属成分としては、ナトリウム又はカリウムが好ましい。該緩衝液は、該緩衝液のpH調整の容易性の観点、あるいは使用終了後の該緩衝液の排水処理の容易性の観点等から、それ以外の金属、特に遷移金属を、実質的に含まないことが好ましい。ここで、「実質的に含まない」とは、緩衝液中の遷移金属濃度が0.01mol/l未満であることを意味する。本発明においては、緩衝液中の遷移金属濃度は、0.005mol/l以下が好ましく、特に0mol/lが好ましい。また、遷移金属とは、周期律表の第4周期のスカンジウム（Sc）から亜鉛（Zn）まで、第5周期のイットリウム（Y）からカドミウム（Cd）まで、第6周期のルテチウム（Lu）から水銀（Hg）までの金属元素を指し、コバルトも含まれる。

40

【0032】

上記緩衝液としては、例えば、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸二水素ナトリウム-リン酸水素二ナトリウム緩衝液、フタル酸水素カリウム-水酸化ナトリウム緩衝液、クエン酸ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝液、コハク酸-四ホウ酸ナトリウム緩衝液等が挙げられる。これらの中でも、得られるゴム-金属複合体の、ゴム組成物と金属材料との

50

初期接着性、耐熱接着性の観点から、酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸二水素ナトリウム - リン酸水素二ナトリウム緩衝液が好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記緩衝液は、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて無機塩やアルコール等を添加して調製してもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明における表面処理工程において、金属材料と緩衝液とを接触させる方法としては、例えば、金属材料に緩衝液を吹きかける方法や、緩衝液に金属材料を浸漬する方法が挙げられる。金属材料と緩衝液とが接触している時間（以下、表面処理時間と称する）は、緩衝液の pH により適宜変更すればよく、通常 0 . 5 秒 ~ 2 0 秒の範囲であり、好ましくは、1 秒 ~ 1 5 秒の範囲である。該緩衝液の pH が低い場合、表面処理時間は短くて済む。緩衝液の pH が高い場合、表面処理時間は長くすることができる。即ち、pH が高い緩衝液を使用することで、表面処理時間を調整し易く、即ち、金属材料の表面処理の度合いの加減を微調整することができる。また、緩衝液の温度は、1 0 ~ 4 0 であることが好ましく、1 5 ~ 3 0 であることがより好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

< 接着工程 >

本発明における接着工程とは、上記表面処理工程を経た後の金属材料と上記ゴム組成物とを接着させる工程をいう。

【 0 0 3 6 】

上記表面処理工程を経た後の金属材料と上記のゴム組成物を接着させる方法としては、該金属材料と該ゴム組成物を加圧加熱下で加硫接着する方法が挙げられる。加硫条件としては、特に限定されないが、圧力は、2 M P a ~ 1 5 M P a が好ましく、2 M P a ~ 5 M P a がより好ましく、温度は、1 2 0 ~ 2 0 0 が好ましく、1 3 0 ~ 1 7 0 がより好ましい。加硫時間は、特に限定されないが、3 分 ~ 6 0 時間が好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

< その他の工程 >

本発明のゴム - 金属複合体の製造方法は、上記表面処理工程後、上記接着工程前に、緩衝液と接触させた金属材料を水で洗浄する洗浄工程を有してもよい。該工程を有することにより、金属材料に付着した緩衝液を洗い流すことができ、金属材料、特にメッキ層の腐食を更に起こし難くすることができる。該洗浄工程に用いる水は、イオン交換水であっても水道水であってもよいが、イオン交換水であることが好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

(ゴム - 金属複合体)

本発明のゴム - 金属複合体は、上記の製造方法により製造されたものであり、ゴム組成物と金属材料との初期接着性、耐熱接着性に優れる。

【 0 0 3 9 】

(タイヤ、工業用ベルト、ゴムクローラ)

上記ゴム - 金属複合体を適用したプライはタイヤのカーカスプライ、ベルトプライとして好適に用いられ、さらに該ゴム - 金属複合体はタイヤのビード等に好適に用いられる。同様に、上記ゴム - 金属複合体はコンベアベルト等の工業用ベルト、ゴムクローラに好適に用いられる。これらのタイヤ、工業用ベルト、ゴムクローラは、ゴム組成物と金属材料との接着強度に優れるためこれらが剥離し難く、それ故に高負荷であるにも関わらず耐久性に優れ長寿命である。

40

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

[ゴム組成物]

50

天然ゴム 100 質量部、HAFカーボン 60 質量部、亜鉛華 8 質量部、老化防止剤（大内新興化学工業（株）ノクラック 6C）2 質量部、加硫促進剤（大内新興化学工業（株）製ノクセラー DZ）1 質量部、硫黄 5 質量部に、ステアリン酸コバルトを表 1 のコバルト換算量となるよう添加し、常法により混練し、熱入れ及び押し出しして実施例 1～14、比較例 1、2 に用いるゴム組成物を得た。

【0042】

〔金属材料〕

金属材料として、真鍮メッキ金属鋼線（メッキ層の銅／亜鉛質量比＝63／37、線径 0.3 mm）を用いた。該金属鋼線を撚り合わせて 1×3 構造のスチールコードを作製した。

10

【0043】

〔緩衝液〕

・酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液（酢酸緩衝液）

イオン交換水に酢酸ナトリウム（試薬特級）を 0.1 mol/l の濃度で溶解させ、そこに酢酸（試薬特級）を加えて pH が異なる 5 種類の酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液を作製した。その際、この緩衝液中に実質的に他のイオンの混入がないように作製した。

・リン酸二水素ナトリウム - リン酸水素二ナトリウム緩衝液（リン酸緩衝液）

イオン交換水にリン酸水素二ナトリウム（試薬特級）を 0.2 mol/l の濃度で溶解させた。別途、イオン交換水にリン酸二水素ナトリウム（試薬特級）を 0.2 mol/l の濃度で溶解させた。これらの液体を 1：1 の割合で混合し、pH 6.6 のリン酸二水素ナトリウム - リン酸水素二ナトリウム緩衝液を作製した。その際、この緩衝液中に実質的に他のイオンの混入がないように作製した。

20

【0044】

《金属材料の表面処理、洗浄》

上記スチールコードを 25 の上記緩衝液に 10 秒間浸漬し、その後イオン交換水で 10 秒間洗浄し、すぐにエアー（25）を吹き付けて乾燥させた。

【0045】

《金属材料とゴム組成物との接着、並びに評価》

・初期接着性

上記表面処理、洗浄したスチールコードを、12.5 mm 間隔で平行に並べ、該スチールコードを上下からゴム組成物で被覆し、160 で 7 分間加硫して、ゴム組成物とスチールコードとを接着させた。このようにして、厚さ 1 mm のゴムシートにスチールコードが埋設された、ゴム - 金属複合体を得た（スチールコードは、ゴムシートの厚さ方向中央に、シート表面に、12.5 mm 間隔で並んでいる）。

30

その後、ASTM D 2229 に準拠して、加硫直後の各サンプルからスチールコードを引き抜き、スチールコードに付着しているゴムの被覆率を目視観察にて 0～100% で決定し、初期接着性の指標とした。結果は、比較例 1 を 100 として、表 1 に指数表示した。指数値が大きい程、初期接着性に優れていることを示す。

【0046】

・耐熱接着性

40

上記表面処理、洗浄したスチールコードを、12.5 mm 間隔で平行に並べ、該スチールコードを上下からゴム組成物で被覆し、160 で 20 分間加硫して、ゴム組成物とスチールコードとを接着させた。このようにして、厚さ 1 mm のゴムシートにスチールコードが埋設されたゴム - 金属複合体を得た（スチールコードは、ゴムシートの厚さ中央方向に、シート表面に平行に、12.5 mm 間隔で並んでいる）。

このゴム - スチールコード複合体を 110、室素雰囲気下で 30 日間劣化させた後、ASTM D 2229 に準拠して、各サンプルからスチールコードを引き抜き、スチールコードに付着しているゴムの被覆率を目視観察にて 0～100% で決定し、耐熱接着性の指標とした。結果は、比較例 1 を 100 として、表 1 に指数表示した。指数値が大きい程、耐熱接着性に優れていることを示す。

50

【 0 0 4 7 】

【表 1】

		コバルト 換算量 (質量部)	緩衝液		評価結果(指数)	
			種類	pH	初期接着性	耐熱接着性
実施例	1	0.0025	酢酸緩衝液	5.0	115	105
	2			5.2	130	130
	3			6.6	125	130
	4			7.0	110	110
	5			7.2	105	110
	6		リン酸緩衝液	6.6	125	130
	7	0.025	酢酸緩衝液	5.2	135	130
	8			6.6	130	125
	9			7.0	115	120
	10		リン酸緩衝液	6.6	130	125
	11	0.05	酢酸緩衝液	5.2	120	130
	12			6.6	125	125
	13			7.0	115	120
	14		リン酸緩衝液	6.6	125	125
比較例	1	0.1	酢酸緩衝液	7.4	100	100
	2	0		6.6	90	90
	3			7.4	80	80

【 0 0 4 8 】

表 1 から明らかなように、コバルト化合物を、コバルト換算でゴム成分 100 質量部に対して 0.0025 ~ 0.05 質量部含むゴム組成物を用いた実施例 1 ~ 14 のゴム - 金属複合体は、比較例 1 ~ 3 に比して初期接着性、耐熱接着性に優れており、本発明の効果を確認できた。ゴム組成物中にコバルトを過剰に含む比較例 1、ゴム組成物中にコバルトを含んでいない比較例 2、3 は、いずれも実施例に比して初期接着性、耐熱接着性に劣っていた。

フロントページの続き

審査官 佐藤 のぞみ

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 1 3 0 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 6 9 4 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 1 2 8 3 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 8 9 6 7 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 3 9 4 7 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 C 1 / 0 0
C 2 3 G 1 / 0 0 - 5 / 0 6