



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213404 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122619

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08J3/24 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

C08K5/372 (2006.01)

C08K5/56 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 日本

2010-149034

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：上北泰生 UEKITA, YASUO (JP) ; 竹內謙一 TAKEUCHI, KENICHI (JP) ; 太田義輝 OHTA, YOSHITERU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

S- (3-胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽之使用方法

(57)摘要

本發明係關於一種使用方法，其係添加於橡膠成分中之 S- (3-胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽之使用方法，該橡膠成分為硫化橡膠組成物之原料，該使用方法之特徵為包含下列步驟以對硫化橡膠組成物賦予耐久性：將橡膠成分、填充劑、及 S- (3-胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽予以混練之前混練步驟 A；將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、及重量超過前述硫成分之重量之硫化促進劑予以混練之後混練步驟 B；將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 進行熱處理而獲得硫化橡膠組成物之熱處理步驟 C。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213404 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122619

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08J3/24 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

C08K5/372 (2006.01)

C08K5/56 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 日本

2010-149034

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：上北泰生 UEKITA, YASUO (JP) ; 竹內謙一 TAKEUCHI, KENICHI (JP) ; 太田義輝 OHTA, YOSHITERU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

S- (3-胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽之使用方法

(57)摘要

本發明係關於一種使用方法，其係添加於橡膠成分中之 S- (3-胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽之使用方法，該橡膠成分為硫化橡膠組成物之原料，該使用方法之特徵為包含下列步驟以對硫化橡膠組成物賦予耐久性：將橡膠成分、填充劑、及 S- (3-胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽予以混練之前混練步驟 A；將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、及重量超過前述硫成分之重量之硫化促進劑予以混練之後混練步驟 B；將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 進行熱處理而獲得硫化橡膠組成物之熱處理步驟 C。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之使用方法。

【先前技術】

橡膠組成物已使用於各種領域中，尤其是作為汽車之輪胎原料使用。至於輪胎之原料除天然橡膠、合成橡膠等橡膠成分以外，亦使用調配有各種成分之橡膠組成物。至於橡膠成分以外之成分，有例如碳黑等填充劑、硫化所需之硫成分、促進硫化之硫化促進劑等。又，除此等之外，調配有用以對橡膠成分賦予特定特性之各種物質。例如，特公平 5-15173 號公報中揭示使用 6-胺基己基硫代硫酸 S-酯作為促進橡膠，金屬間接著之物質。

【發明內容】

本發明係提供：

〈1〉一種使用方法，其為添加於橡膠成分中之 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之使用方法，該橡膠成分為硫化橡膠組成物之原料，該使用方法之特徵為包含下列步驟以對硫化橡膠組成物賦予耐久性：

將橡膠成分、填充劑、及 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽予以混練之前混練步驟 A；

將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、及重量

超過前述硫成分之重量的硫化促進劑予以混練之後混練步驟 B；

將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 進行熱處理而獲得硫化橡膠組成物之熱處理步驟 C。

〈2〉如〈1〉所述之使用方法，其中 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之重量相對於硫成分 1 重量份為 0.05 重量份以上、2.5 重量份以下。

〈3〉如〈1〉或〈2〉所述之使用方法，其中硫化促進劑之重量相對於硫成分 1 重量份為超過 1 重量份、2 重量份以下。

【實施方式】

本發明為一種對硫化橡膠組成物賦予耐久性之使用方法，其為添加於橡膠成分中之 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之使用方法，該橡膠成分為硫化橡膠組成物原料，該使用方法包含下列步驟：

將橡膠成分、填充劑、及 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽予以混練之前混練步驟 A；

將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、及重量超過前述硫成分之重量的硫化促進劑予以混練之後混練步驟 B；

將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 進行熱處理而獲得硫化橡膠組成物之熱處理步驟 C。

首先，針對前混練步驟 A、後混練步驟 B 及熱處理步

驟 C 中使用之各成分加以說明。

[橡膠成分]

橡膠成分係使用於前混練步驟 A 中。

橡膠成分列舉為天然橡膠、環氧化天然橡膠、脫蛋白天然橡膠及其他改質之天然橡膠，以及苯乙烯·丁二烯共聚合橡膠（SBR）、聚丁二烯橡膠（BR）、聚異戊間二烯橡膠（IR）、丙烯腈·丁二烯共聚合橡膠（NBR）、異戊間二烯·異丁烯共聚合橡膠（IIR）、乙烯-丙烯-二烯共聚合橡膠（EPDM）、鹵化丁基橡膠（HR）等各種合成橡膠。其中，較好使用天然橡膠、苯乙烯·丁二烯共聚合橡膠、聚丁二烯橡膠等高不飽和性橡膠，更好為天然橡膠。天然橡膠與苯乙烯·丁二烯共聚合橡膠併用、天然橡膠與聚丁二烯橡膠併用等組合數種橡膠成分使用亦有效。

天然橡膠之具體例列舉為 RSS#1、RSS#3、TSR20、SIR20、SMR20 等的等級之天然橡膠。

環氧化天然橡膠以環氧化度 10~60 莫耳 % 者較佳，列舉為 Kumplan Guthrie 公司製造之 ENR25 或 ENR50。至於脫蛋白天然橡膠較好為總含氮率為 0.3 重量 % 以下之脫蛋白天然橡膠。

至於改質天然橡膠較好為使天然橡膠事先與 4-乙烯基吡啶、丙烯酸 N,N-二烷基胺基乙酯（例如，丙烯酸 N,N-二乙基胺基乙酯）、2-羥基丙烯酸酯等反應之含有極性基之改質天然橡膠。

SBR 之具體例列舉為日本橡膠協會編輯之「橡膠工業便覽<第四版>」之第 210~211 頁中所述之乳化聚合 SBR 及溶液聚合 SBR。尤其，胎面使用之橡膠組成物之橡膠成分較好使用溶液聚合 SBR。使用日本 ZEON 公司製造之「NIPPOL（註冊商標）NS116」等之使用 4,4'-雙-（二烷基基）二苯甲酮之分子末端經改質之溶液聚合 SBR、JSR 公司製造之「SL574」等之使用鹵化錫化合物之分子末端經改質之溶液聚合 SBR、旭化成公司製造之「B10」、「E15」等矽烷改質之溶液聚合 SBR 之市售品，或內醯胺化合物、醯胺化合物、脲系化合物、N,N-二烷基丙烯醯胺化合物、異氰酸酯化合物、醯亞胺化合物、具有烷氧基之矽烷化合物（三烷氧基矽烷化合物等）及胺基矽烷化合物中之任一種，或者使用錫化合物與具有烷氧基之矽烷化合物、烷基丙烯醯胺化合物與具有烷氧基之矽烷化合物等之兩種以上上述互為不同化合物，最好使用使各分子末端經改質獲得之於該分子末端具有氮、錫及矽之任一者，或該等複數種元素之溶液聚合 SBR。又，聚合後於乳化聚合 SBR 或溶液聚合 SBR 中添加加工油或芳香精油等之油的油展 SBR 較好作為胎面用橡膠組成物等之橡膠成分。

BR 之具體例列舉為順式-1,4-鍵為 90% 以上之高順式 BR 或順式鍵為 35% 左右之低順式 BR 等之溶液聚合 BR，較好為高乙烯基含量之低順式 BR。可使用日本 ZEON 製造之「Nipol（註冊商標）BR1250H」等之錫改質之 BR、或 4,4'-雙-（二烷基基）二苯甲酮、鹵化錫化合物、內醯

胺化合物、醯胺化合物、脲系化合物、N,N-二烷基丙烯醯胺化合物、異氰酸酯化合物、醯亞胺化合物、具有烷氧基之矽烷化合物（三烷氧基矽烷化合物等）及胺基矽烷化合物中之任一種，或者使用錫化合物與具有烷氧基之矽烷化合物、烷基丙烯醯胺化合物與具有烷氧基之矽烷化合物等之兩種以上之上述互為不同之化合物，最好為使各分子末端經改質獲得之餘該分子末端具有氮、錫及矽之任一者，或具有該等複數種元素之溶液聚合 BR。該等 BR 較好作為胎面用橡膠組成物或側壁用橡膠組成物之橡膠成分，通常與 SBR 及／或天然橡膠摻合後使用。摻合比率在胎面用橡膠組成物中，相對於總橡膠重量，較好 SBR 及／或天然橡膠為 60~100 重量%，BR 為 0~40 重量%，側壁用橡膠組成物中，相對於總橡膠重量，較好 SBR 及／或天然橡膠為 10~70 重量%，BR 為 90~30 重量%，相對於總橡膠重量，更好為天然橡膠 40~60 重量%，BR 60~40 重量%之摻合物。該情況下，改質 SBR 與非改質 SBR 之摻合物，或改質 BR 與非改質 BR 之摻合物亦較佳。

[填充劑]

、填充劑係用於前混練步驟 A 中。

作為填充劑列舉為橡膠領域中常用之碳黑、二氧化矽、滑石、黏土、氫氧化鋁、氧化鈦等填充劑，較好為碳黑及二氧化矽，更好為碳黑。碳黑之具體例列舉為日本橡膠協會編輯「橡膠工業便覽<第四版>」之第 494 頁中所述者

。其中，以 HAF（高耐磨爐黑）、SAF（超耐磨爐黑）、ISAF（中等 SAF）、FEF（快速擠出爐黑）、MAF、GPF（一般用爐黑）、SRF（半補強爐黑）等碳黑。胎面用橡膠組成物使用之填充劑較好使用 CTAB（溴化十四烷基三甲基銨）表面積為 $40\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ ，氮吸附比表面積為 $20\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ，且粒徑為 $10\sim 50\text{nm}$ 之碳黑，更好為 CTAB 表面積為 $70\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ ，氮吸附比表面積為 $20\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ，且粒徑為 $10\sim 50\text{nm}$ 之碳黑。

作為其具體例，列舉為 ASTM 規格中之 N110、N220、N234、N299、N326、N330、N330T、N339、N343、N351 等。又，亦較好為於碳黑之表面附著 0.1~50 重量 % 二氧化矽之表面處理碳黑。碳黑與二氧化矽併用等、組合數種填充劑使用亦有效。胎面用橡膠組成物中較好單獨使用碳黑或使用碳黑與二氧化矽二者。車體或側壁用橡膠組成物中，較好使用 CTAB 表面積為 $20\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ ，且粒徑為 $40\sim 100\text{nm}$ 之碳黑，其具體例為 ASTM 規格中之 N330、N339、N343、N351、N550、N568、N582、N630、N642、N660、N662、N754、N762 等。

該填充劑之使用量每 100 重量份之橡膠成分較好為 5~100 重量份之範圍。僅使用碳黑作為填充劑時，其使用量更好為 30~80 重量份之範圍，胎面構件之用途中併用二氧化矽而使用時，其使用量更好為 5~50 重量份之範圍。

至於二氧化矽列舉為 CTAB 表面積為 $50\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 或氮吸附比表面積為 $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽，較好使用

TOSOH · Silica (股) 製造之「AQ」、「AQ-N」, Degussa 公司製造之「ULTRASIL (註冊商標) VN3」、「ULTRASIL (註冊商標) 360」、「ULTRASIL (註冊商標) 7000」, Rhodia 公司製造之「ZEOSIL (註冊商標) 115GR」、「ZEOSIL (註冊商標) 1115MP」、「ZEOSIL (註冊商標) 1205MP」、「ZEOSIL (註冊商標) Z85MP」, 日本 Silica 公司製造之「NIPSIL (註冊商標) AQ」等市售品。又, 亦較好調配 pH 爲 6~8 之二氧化矽、含有 0.2~1.5 重量 % 鈉之二氧化矽、真圓度爲 1~1.3 之真球狀二氧化矽、二甲基矽油等之矽油或含有乙氧基矽烷基之有機矽化合物, 以乙醇或聚乙二醇等之醇予以表面處理之二氧化矽、兩種以上之具有不同氮吸附比表面積之二氧化矽等。

載客車用胎面用橡膠組成物中較好使用二氧化矽, 其使用量每 100 重量份之橡膠成分較好爲 10~120 重量份之範圍。調配二氧化矽時, 較好進一步調配碳黑 5~50 重量份, 二氧化矽/碳黑之調配比率最好爲 0.7/1~1/0.1。又, 使用二氧化矽作爲填充劑時, 較好添加由雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚(Degussa 公司製造之「Si-69」)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Degussa 公司製造之「Si-75」)、雙(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)四硫醚、雙(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)二硫醚、硫代辛酸 S-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]酯(General Electronic Silicons 公司製造之「NXT Silane」)、硫代辛酸 S-[3-{

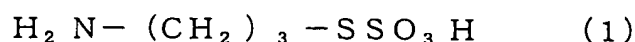
(2-甲基 -1,3-丙烷二烷氧基) 乙氧基矽烷基 } 丙基] 酯及硫代辛酸 S-[3-{ (2-甲基 -1,3-丙烷二烷氧基) 甲基矽烷基 } 丙基] 酯、苯基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、正辛基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三 (甲氧基乙氧基) 矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N- (2-胺基乙基) -3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N- (2-胺基乙基) -3-胺基丙基三乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基) 三甲氧基矽烷、(3-縮水乾油氧基丙基) 三乙氧基矽烷、2- (3,4-環氧基環己基) 乙基三甲氧基矽烷、2- (3,4-環氧基環己基) 乙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三甲氧基矽烷及 3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等組成之群組選出之一種以上之矽烷偶合劑等、具有可與二氧化矽鍵結之矽等元素或烷氧基矽烷等官能基之化合物，最好為雙 (3-三乙氧基矽烷基丙基) 四硫醚 (Degussa 公司製造之「Si-69」)、雙 (3-三乙氧基矽烷基丙基) 二硫醚 (Degussa 公司製造之「Si-75」)、及 3-辛醯基硫丙基三乙氧基矽烷 (General Electronic Silicons 公司製造之「NXT Silane」)。該等化合物較好與二氧化矽

同時期調配於橡膠成分中，其調配量相對於二氧化矽，較好為 2~10 重量%，更好為 7~9 重量%。調配該等化合物時之調配溫度較好為 80~200℃，更好為 110~180℃。使用二氧化矽作為填充劑時，除二氧化矽、具有可與二氧化矽鍵結之矽等元素或烷氧基矽烷等官能基之化合物以外，亦較好調配乙醇、丁醇、辛醇等一價醇或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、季戊四醇、聚醚多元醇等二價以上之醇，N-烷基胺、胺基酸、分子末端經羧基改質或胺改質之液狀聚丁二烯等。

至於氫氧化鋁列舉為氮吸附比表面積 5~250m²/g，且 DOP 給油量 50~100ml/100g 之氫氧化鋁。

[S- (3-胺基丙基) 硫代硫酸及／或該金屬鹽]

前混練步驟 A 中使用之 S- (3-胺基丙基) 硫代硫酸為以下式 (1) 表示之化合物：



其金屬鹽為以下式 (2) 表示之化合物：



(式中，Mⁿ⁺表示金屬離子，n 表示其價數)。

以 Mⁿ⁺表示之金屬離子較好為鋰離子、鈉離子、鉀離子、銫離子、鈷離子、銅離子或鋅離子，更好為鋰離子、鈉離子或鉀離子。式 (2) 中，n 表示金屬離子之價數，只要在該金屬離子所具有之價數範圍內即無特別限制。例如，如鋰離子、鈉離子、鉀離子、銫離子之鹼金屬離子時

， n 為 1，鈷離子時， n 為 2 或 3，銅離子時， n 為 1、2 或 3，鋅離子時， n 為 2。

S-（3-胺基丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之使用量，相對於硫成分 1 重量份，較好為 0.05 重量份以上、2.5 重量份以下。藉由為上述之範圍，可進一步對硫化橡膠組成物賦予耐久性。

前混練步驟 A 中調配 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽時之調配溫度較好為 80℃ 以上、200℃ 以下之範圍，更好為 110℃ 以上、180℃ 以下之範圍。

S-（3-胺基丙基）硫代硫酸或其金屬鹽之中值直徑較好為 0.05~100 μm ，更好為 1~100 μm 。該中值直徑可利用雷射繞射法測定。

S-（3-胺基丙基）硫代硫酸之金屬鹽可藉由下述方法製造：使 3-鹵丙基胺與硫代硫酸鈉反應之方法；使苯二甲醯亞胺鉀鹽與 1,3-二鹵丙烷反應，使所得化合物與硫代硫酸鈉反應，接著，使所得化合物水解之方法等任意之習知方法。前述製造方法通常獲得 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸之鈉鹽，但藉由陽離子交換，可轉化成鈉鹽以外之金屬鹽。藉由使用質子酸中和 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸之金屬鹽，可製造 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸。

亦可僅使用 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸，亦可僅使用其金屬鹽。另外，亦可組合複數種之金屬鹽使用，亦可使用 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸及其金屬鹽之混合物。前述混合物可藉由例如下述方法製造：混合 S-（3-胺基丙基）

硫代硫酸與其金屬鹽之方法；利用金屬鹼（含有以上述 M 表示之金屬之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽等）將 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸之一部份轉換成金屬鹽之方法；使用質子酸中和 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸之金屬鹽之一部分之方法等。如此製造之 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸或其金屬鹽可藉由濃縮、晶析等操作單離，經單離之 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸或其金屬鹽通常含有 0.1%~5% 左右之水份。

S-（3-胺基丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽亦可預先與擔持劑調配。該擔持劑列舉為先前所示之填充劑及日本橡膠協會編輯之「橡膠工業便覽<第四版>」之第 510~513 頁中所述之「無機填充劑、補強劑」。其中，較好為碳黑、二氧化矽、燒成滑石及氫氧化鋁。該擔持劑之使用量，每 100 重量份之 S-（3-胺基丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽，較好為 10 重量份以上、1000 重量份以下之範圍。

[氧化鋅]

前混練步驟 A 中，較好與橡膠成分一起混練氧化鋅。氧化鋅之使用重量，每 100 重量份之橡膠較好為 1 重量份以上、15 重量份以下之範圍內，更好為 3 重量份以上、8 重量份以下之範圍內。

[黏彈性改善劑]

在前述混練步驟 A 中可調配、混練以往於橡膠領域

中使用之改善黏彈性特性之劑類（黏彈性改善劑）。黏彈性改善劑視需要添加即可。黏彈性改善劑亦可在後混練步驟 B 中調配、混練。又，黏彈性改善劑亦可於前混練步驟 A 中與後混練步驟 B 之二步驟中調配、混練。

至於黏彈性改善劑列舉為 N,N'-雙（2-甲基-2-硝基丙基）-1,6-己烷二胺（住友化學公司製造「SUMIFINE（註冊商標）1162」）、特開昭 63-23942 號公報中所述之二硫代脲化合物、特開昭 60-82406 號公報中所述之 5-亞硝基-8-羥基喹啉（NQ-58）等亞硝基喹啉化合物、田岡化學製造之「TACKIROL（註冊商標）AP、V-200」、PEN WALL 公司製造之「PALTAC 2、3、4、5、7、710」等之特開 2009-138148 號公報中所述之烷基酚·氯化硫縮合物，雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）四硫醚（Degussa 公司製造之「Si-69」）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）二硫醚（Degussa 公司製造之「Si-75」）、雙（3-二乙氧基甲基矽烷基丙基）四硫醚、雙（3-二乙氧基甲基矽烷基丙基）二硫醚、硫代辛酸 S-[3-（三乙氧基矽烷基）丙基]酯、硫代辛酸 S-[3-（2-甲基-1,3-丙烷二烷氧基）乙氧基矽烷基丙基]酯及硫代辛酸 S-[3-（2-甲基-1,3-丙烷二烷氧基）甲基矽烷基丙基]酯、苯基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、正辛基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙

烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等之矽烷偶合劑，1,6-雙(N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基)己烷(拜耳公司製造之「KA9188」)、1,6-六伸甲基二硫代硫酸2鈉鹽2水合物、1,3-雙檸檬醯亞胺甲基苯(FLEXIS公司製造之「PARKERLINK 900」、1-苯甲醯基-2-苯基聯胺、1-或3-羥基-N'-(1-甲基亞乙基)-2-萘甲酸聯胺、特開2004-91505號公報中所述之1-或3-羥基-N'-(1-甲基亞丙基)-2-萘甲酸聯胺、1-或3-羥基-N'-(1,3-二甲基亞丁基)-2-萘甲酸聯胺及1-或3-羥基-N'-(2-呋喃基伸甲基)-2-萘甲酸聯胺等羧酸聯胺衍生物、特開2000-190704號公報中所述之3-羥基-N'-(1,3-二甲基亞丁基)-2-萘甲酸聯胺、3-羥基-N'-(1,3-二苯基亞乙基)-2-萘甲酸聯胺及3-羥基-N'-(1-甲基亞乙基)-2-萘甲酸聯胺、特開2006-328310號公報中所述之雙巯基噁二唑化合物、特開2009-40898號公報中所述之

吡啶硫酮 (pyrithione) 鹽化合物、及特開 2006-249361 號公報中所述之氫氧化鈷化合物。

其中，較好為 N,N'-雙 (2-甲基-2-硝基丙基) -1,6-己烷二胺 (住友化學公司製造「SUMIFINE (註冊商標) 1162」)、5-亞硝基-8-羥基喹啉 (NQ-58)、雙 (3-三乙氧基矽烷基丙基) 四硫醚 (Degussa 公司製造之「Si-69」)、雙 (3-三乙氧基矽烷基丙基) 二硫醚 (Degussa 公司製造之「Si-75」)、1,6-雙 (N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基) -己烷 (Bayer 公司製造之「KA9188」)、六伸甲基雙二硫代硫酸 2 鈉鹽 2 水合物、1,3-雙檸康醯亞胺甲基苯 (FLEXIS 公司製造之「PARKERLINK 900」) 及田岡化學製造之「TACKIROL (註冊商標) AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物。

黏彈性改善劑之使用量每 100 重量份橡膠成分較好為 0.1 重量份以上、10 重量份以下之範圍內。藉由為上述範圍內，可有效地獲得耐久性賦予效果。

[硫成分]

硫成分係用於後混練步驟 B 中。

硫成分列舉為粉末硫、沉降硫、膠體硫、不溶性硫及高分散性硫。較好為粉末硫，使用於輸送帶用構件等之硫量較多之輪胎構件時，較好為不溶性硫。又，本說明書中，硫成分不包含 S- (3-胺丙基) 硫代硫酸、其金屬鹽及硫化促進劑。

硫成分之使用量，每 100 重量份橡膠成分較好為 0.3 重量份以上、5.0 重量份以下之範圍內，更好為 0.5 重量份以上、3.0 重量份以下之範圍內。藉由在上述範圍，可有效地獲得耐久性賦予效果。

[硫化促進劑]

硫化促進劑列舉為橡膠工業便覽<第四版>（平成 6 年 1 月 20 日財團法人 日本橡膠協會發行）之第 412~413 頁中所示之噻唑系硫化促進劑、次磺醯胺系硫化促進劑及胍系硫化促進劑。

具體而言列舉為 N-環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（CBS）、N-第三丁基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（BBS）、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（DCBS）、2-巰基苯并噻唑（MBT）、二苯并噻二噻基二硫醚（MBTS）及二苯基胍（DPG）。又，亦可使用為習知硫化促進劑之嗎啉二硫醚。

使用碳黑作為填充劑時，較好併用 N-環己基-2-苯并噻唑基次磺醯亞胺（CBS）、N-第三丁基-2-苯并噻唑基次磺醯亞胺（BBS）、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基次磺醯亞胺（DCBS）、或苯并噻二噻基二硫醚（MBTS）及二苯基胍（DPG），併用二氧化矽與碳黑作為填充劑時，較好併用 N-環己基-2-苯并噻唑基次磺醯亞胺（CBS）、N-第三丁基-2-苯并噻唑基次磺醯亞胺（BBS）、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基次磺醯亞胺（DCBS）及苯并噻二噻基二硫

醚（MBTS）之任一者與二苯基胍（DPG）。又，本說明書中，硫化促進劑不包含 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及其金屬鹽。

硫化促進劑之使用重量，為超過硫成分重量之重量，亦即，相對於硫成分 1 重量份為超過 1 重量份之重量，換言之，硫/硫化促進劑之比未達 1。以該重量比硫化稱為 EV 硫化。

藉由使硫化促進劑之使用重量超過硫成分重量之重量，使用 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽，可獲得對硫化橡膠賦予耐久性之效果。硫化促進劑之使用重量相對於硫成分 1 重量份為 1 重量份以下時，即使使用 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽仍無法對硫化橡膠組成物賦予耐久性。

硫化促進劑之使用重量之上限並無限制，但硫化促進劑之使用重量相對於硫成分 1 重量份較好超過 1 重量份、2 重量份以下。藉由使上限成為 2 重量份，可賦予硫化橡膠組成物對熱之耐久性。且，可避免所得硫化橡膠組成物之疲勞壽命縮短之虞。

硫化促進劑之使用重量下限亦無限制，但相對於硫成分 1 重量份，較好為 1.1 重量份以上，更好為 1.2 重量份以上，又更好為 1.5 重量份以上。藉由使上限成為上述值，於混練中使用 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽時，可進一步提高對硫化橡膠組成物之耐久性賦予效果。

[其他調配劑]

前混練步驟 A 及／或後混練步驟 B 中，除上述各成分以外，可調配之各種調配劑示於下。該調配劑列舉為抗老化劑；油；硬脂酸等脂肪酸類；日鐵化學（股）之香豆酮樹脂 NG4（軟化點 81~100℃）、神戶油化學工業（股）之加工油 AC5（軟化點 75℃）等香豆酮・茚樹脂；萘烯樹脂、萘烯・酚樹脂、芳香族改質之萘烯樹脂等之萘烯系樹脂；三菱瓦斯化學（股）「NICANOR（註冊商標）A70」（軟化點 70~90℃）等松香衍生物；氫化松香衍生物；酚醛清漆型烷基酚系樹脂；間苯二酚型烷基酚系樹脂；C5 系石油樹脂；及液狀聚丁二烯。

至於油列舉為加工油及植物油脂。加工油列舉為鏈烷系加工油、環烷系加工油及芳香族系加工油。

抗老化劑列舉為日本橡膠協會編輯之「橡膠工業便覽<第四版>」之第 436~443 頁中所述者。其中，較好為 N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基-對-苯二胺（6PPD）、苯胺與丙酮之反應產物（TMDQ）、聚（2,2,4-三甲基-1,2-）二氫醌（松原產業公司製造「抗氧化劑 FR」）、合成蠟（鏈烷蠟等）及植物性蠟。

又，亦可調配催化型硫化促進劑（peptizer）或延遲劑（retarder）並混練，進而，亦可視需要調配一般之各種橡膠藥品或軟化劑等並經混練。

延遲劑列舉為馬來酸酐、苯甲酸、水楊酸、N-亞硝基二苯基胺、N-（環己基硫基）-苯二醯亞胺（CTP）、磺

醯亞胺衍生物、二苯基脲及雙（亞甲基）季戊四醇-二磷酸鹽，較好使用 N-（環己基硫基）-苯二醯亞胺（CTP）。

延遲劑可在前混練步驟 A 中調配並混練，但較好在後混練步驟 B 中調配並混練。延遲劑之使用量每 100 重量份之橡膠成分較好為 0.01~1 重量份之範圍，更好為 0.05~0.5 重量份之範圍。

[各成分之組合]

依據本發明之使用方法，可藉由將上述橡膠成分等各成分調配、混練於前混練步驟 A 及後混練步驟 B 中，且在熱處理步驟 C 中熱處理後混練步驟 B 中獲得之混練物 B，因而獲得可用於各種用途之硫化橡膠組成物。

適用於卡車、巴士、輕型卡車及建設用大型輪胎之胎面構件適合之橡膠調配中，橡膠成分較好僅為天然橡膠，或以天然橡膠為主成分之與 SBR 及／或 BR 之摻合物。填充劑較好單獨使用碳黑，或使用以二氧化矽為主成分之與碳黑之摻合物。另外，較好併用 N,N'-雙（2-甲基-2-硝基丙基）-1,6-己烷二胺（住友化學公司製造「SUMIFINE（註冊商標）1162」）、5-亞硝基-8-羥基喹啉（NQ-58）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）四硫醚（Si-69）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）二硫醚（Si-75）、1,6-雙（N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基）-己烷（Bayer 公司製造之「KA9188」）、六伸甲基雙二硫代硫酸 2 鈉鹽 2 水合物、

1,3-雙檸康醯亞胺甲基苯（FLEXIS 公司製造之「PARKERLINK 900」）及田岡化學製造之「TACKIROL（註冊商標）AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物等之黏彈性改良劑。

適合載客用車輪胎之胎面構件中適用之橡膠調配中，橡膠成分較好為以矽化合物改質分子末端之溶液聚合 SBR 單獨，或以前述末端改質之溶液聚合 SBR 為主成分之與由未經改質之溶液聚合 SBR、乳化聚合 SBR、天然橡膠及 BR 所組成群組選出之至少一種橡膠之摻合物。至於填充劑較好使用以二氧化矽為主成分之與碳黑之摻雜物。再者，較好併用 N,N'-雙（2-甲基-2-硝基丙基）-1,6-己烷二胺（住友化學公司製造「SUMIFINE（註冊商標）1162」）、5-亞硝基-8-羥基喹啉（NQ-58）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）四硫醚（Si-69）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）二硫醚（Si-75）、1,6-雙（N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基）-己烷（Bayer 公司製造之「KA9188」）、六伸甲基雙二硫代硫酸 2 鈉鹽 2 水合物、1,3-雙檸康醯亞胺甲基苯（FLEXIS 公司製造之「PARKERLINK 900」）及田岡化學製造之「TACKIROL（註冊商標）AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物等之黏彈性改良劑。

側壁構件中適用之橡膠調配中，橡膠成分較好為以 BR 為主成分之與由未經改質之溶液聚合 SBR、乳化聚合 SBR 及天然橡膠所組成群組選出之至少一種橡膠之摻合物。至於填充劑較好單獨使用碳黑，或以碳黑為主成分之與

二氧化矽之摻雜物。再者，較好併用 N,N'-雙（2-甲基-2-硝基丙基）-1,6-己烷二胺（住友化學公司製造「SUMIFINE（註冊商標）1162」）、5-亞硝基-8-羥基喹啉（NQ-58）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）四硫醚（Si-69）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）二硫醚（Si-75）、1,6-雙（N,N'-二苳基硫代胺甲醯基二硫基）-己烷（Bayer 公司製造之「KA9188」）、六伸甲基雙二硫代硫酸 2 鈉鹽 2 水合物、1,3-雙檸康醯亞胺甲基苯（FLEXIS 公司製造之「PARKERLINK 900」）及田岡化學製造之「TACKIROL（註冊商標）AP、V-200」等烷基酚・氯化硫縮合物等之黏彈性改良劑。

車身及輸送帶構件中適用之橡膠調配中，橡膠成分較好僅為天然橡膠、或以天然橡膠為主成分之與 BR 之摻合物。至於填充劑較好單獨使用碳黑，或以碳黑為主成分之與二氧化矽之摻雜物。再者，較好併用 N,N'-雙（2-甲基-2-硝基丙基）-1,6-己烷二胺（住友化學公司製造「SUMIFINE（註冊商標）1162」）、5-亞硝基-8-羥基喹啉（NQ-58）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）四硫醚（Si-69）、雙（3-三乙氧基矽烷基丙基）二硫醚（Si-75）、1,6-雙（N,N'-二苳基硫代胺甲醯基二硫基）-己烷（Bayer 公司製造之「KA9188」）、六伸甲基雙二硫代硫酸 2 鈉鹽 2 水合物、1,3-雙檸康醯亞胺甲基苯（FLEXIS 公司製造之「PARKERLINK 900」）及田岡化學製造之「TACKIROL（註冊商標）AP、V-200」等烷基酚・氯化硫縮合物等之

黏彈性改良劑。

[前混練步驟 A]

前混練步驟 A 為混練橡膠成分、填充劑、與 S- (3- 胺丙基) 硫代硫酸及 / 或該金屬鹽之步驟，獲得混練物 A。

混練各成分之裝置列舉為班伯里混練機。

混練時混練機之轉數隨著使用之橡膠成分之種類或期望之分子量而不同，但大概為 10rpm 以上 100rpm 以下。混練時間亦適當設定即可，大概為 1 分鐘以上、20 分鐘以下。前混練步驟 A 中，藉由混練橡膠成分等之各成分，可獲得混練物 A。前混練步驟 A 中，較好藉由加熱混練機等，邊加熱各成分邊混練。橡膠成分等之各成分係利用因混練所致之發熱而升溫（或者維持在特定之溫度）。混練物 A 之排出溫度較好為 200℃ 以下，更好為 120℃ 以上、180℃ 以下。

使用天然橡膠做為橡膠成分時，前混練步驟 A 中亦可包含簡單混練橡膠成分之步驟作為混練之前階段。藉由簡單混練而切斷天然橡膠之分子鏈，使天然橡膠之加工變得容易。

[後混練步驟 B]

後混練步驟 B 為將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、與硫化促進劑進行混練之步驟，獲得混練物 B

。後混練步驟 B 較好在前混練步驟 A 之混練結束後快速進行。

混練各成分之裝置列舉為開放式混練機及班伯里混練機。

後混練步驟 B 中之混練時間若依據橡膠成分等各成分之種類適宜設定即可。依據橡膠成分等之種類，混練機之溫度條件，亦即混練溫度較好為 60℃ 以上、120℃ 以下。

[混練物 B 之加工步驟]

本發明之使用方法亦可在後混練步驟 B 與熱處理步驟 C 之間，包含將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 加工成特定狀態之加工步驟 (b)。藉由加工步驟 (b)，獲得預成形體，預成形體係藉由後述之熱處理步驟 C 之熱處理而成為成形體。

所謂「將混練物加工成特定狀態之步驟」列舉為例如輪胎領域中，「將混練物被覆於鋼纜上之步驟」、「將混練物被覆於車身纖維纜上之步驟」、「將混練物加工成胎面用構件之形狀之步驟」等。又，加工係包含使混練物 B 成形之步驟者。

藉由該等步驟分別獲得之輸送帶、車身、內襯、側壁、胎面（行駛胎面及胎面基部）等各構件通常與其他構件一起，利用輪胎領域中一般進行之方法，再形成輪胎之形狀，亦即經過將該混練物 B 組裝於輪胎中之步驟，成為含有該混練物 B 之生胎之狀態。

[熱處理步驟 C]

熱處理步驟 C 係在後混練步驟 B 或加工步驟 (b) 之後進行。上述後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 或加工步驟 (b) 中獲得之預成形體供給於熱處理步驟 C 中之熱處理。該熱處理通常在常壓或加壓下進行。

熱處理步驟 C 之熱處理中之溫度條件較好為 120℃ 以上、180℃ 以下。未達 120℃ 時硫化速度變慢，有難以判斷硫化之進行程度之虞，超過 180℃ 時硫化速度變快速，有難以控制硫化之進行速度之虞。熱處理中之較佳加熱時間（硫化時間）隨著橡膠組成物之具體組成而不同。

藉由上述熱處理，可自後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 獲得硫化橡膠組成物。另一方面，在加工步驟 (b) 之後進行熱處理時，可自預成形體獲得成形體。

熱處理步驟 C 中之熱處理所使用之裝置列舉為硫化機、硫化壓製機及加壓壓製機。

使用所得之硫化橡膠組成物，可利用通常方法製造注入空氣之輪胎。亦即，將上述熱處理步驟 C 前之階段之橡膠組成物壓出加工成胎面用構件，在輪胎成形機上利用通常方法進行貼合成形，成形生胎，藉由使該生胎在硫化機中加熱加壓，獲得輪胎。如此所得之輪胎之拉伸特性優異而賦予耐久性。因此，上述輪胎之製品壽命長，結果可減輕廢棄或再生輪胎之量。亦即，藉由本發明之使用方法得以減輕對環境之負荷。

[硫化橡膠組成物之物性]

硫化橡膠組成物之各物性示於下。

〈拉伸物性（耐久性試驗）〉

硫化橡膠組成物之拉伸物性列舉為 TS 及 EB。

TS 係表示基於 JIS 定義之拉伸強度，係藉由拉伸試驗片直至切斷時所記錄之最大拉伸力除以該試驗片之初期剖面積而得。本說明書中，以 $\{(\text{老化試驗後之試驗片之 TS}) - (\text{初期之試驗片之 TS})\} / (\text{初期之試驗片之 TS}) \times 100\%$ 表示 ΔTS 。

EB 係表示基於 JIS 定義之切斷時之伸長度，表示拉伸試驗片直至切斷時所記錄之伸長度相對於該試驗片之初期長度之比率（%）。本說明書中係以 $\{(\text{老化試驗後之試驗片之 EB}) - (\text{初期試驗片之 EB})\} / (\text{初期試驗片之 EB}) \times 100 (\%)$ 表示 ΔEB 。

但，上述所謂「老化試驗後之試驗片」係指依據 JIS K 6257 A-2 法，使用啞鈴狀 3 號形之試驗片，在 100℃ 放置 72 小時後之該該試驗片。另外，上述所謂「初期試驗片」係指常溫（25℃）、常壓（1 大氣壓）狀態之啞鈴狀 3 號形之試驗片。

ΔTS 愈接近 0%，硫化橡膠組成物愈不易遭受與拉伸強度有關之溫度變化之影響。 ΔTS 較好為 -40% 以上、0% 以下，更好為 -30% 以上、0% 以下。

ΔEB 愈接近 0%，則硫化橡膠組成物對於拉伸力愈有耐久性。 ΔEB 較好為 -50% 以上、0% 以下，更好為 -40% 以上、0% 以下。

〈發熱性〉

使用橡膠組成物作為輪胎原料時，輪胎之發熱性愈低愈好。輪胎之發熱性高時，汽車行進能量會於輪胎升溫中被消耗。依據本發明之使用方法，不僅對橡膠組成物賦予耐久性，亦可賦予抑制發熱性之效果。

關於本發明，基於實施例及比較例更具體加以說明，但本發明並不受該等之限制。

實施例及比較例中之橡膠組成物之拉伸物性係以下述所示方法評價。

[拉伸物性（耐就性試驗）]

依據 JIS K6251，使用啞鈴狀 3 號形之試驗片測定橡膠組成物之拉伸物性（TS、EB）。

[製造例 1 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽之製造]

反應容器經氮氣置換，於反應容器中饋入 3-溴丙基胺溴酸鹽 25g（0.11mol）、硫代硫酸鈉·5 水合物 28.42g（0.11mol）、甲醇 125ml 及水 125ml。使所得混合物在 70℃回流 4.5 小時。使所得反應混合物放置冷卻，且減壓下去除甲醇。於去除甲醇後之混合物中添加氫氧化鈉

4.56 g。使所得混合物在室溫攪拌 30 分鐘後，在減壓下完全去除溶劑。於殘留物中添加乙醇 200ml，回流 1 小時。隨後，藉由熱過濾去除副產物的溴化鈉。減壓下濃縮濾液至析出結晶為止，隨後靜置。藉由過濾回收結晶。回收之結晶以乙醇、接著以己烷洗淨後，經真空乾燥，獲得 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽。

$^1\text{H-NMR}$ (270.05 MHz, CH_3OD) δ_{ppm} : 3.1 (2H, t, $J=6.3\text{ Hz}$), 2.8 (2H, t, $J=6.2\text{ Hz}$), 1.9-2.0 (2H, m)

使用島津製作所製造之 SALD-2000J 型，以雷射繞射法測定所得 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽之中值直徑（50% D），該中值直徑（50% D）為 $66.7\ \mu\text{m}$ 。將所得 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽粉碎成中值直徑（50% D）為 $14.6\ \mu\text{m}$ ，於實施例 1 中使用。

〈測定操作〉

在室溫下將所得之 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽分散於分散溶劑（甲苯）與分散劑（10 重量%之磺基琥珀酸二-2-乙基己基鈉/甲苯溶液）之混合溶液中。邊以超音波照射所得分散液，邊攪拌該分散液 5 分鐘，獲得試驗液。將該試驗液移到回分胞（beach cell）中，於一分鐘後測定（折射率：1.70~0.20i）。

將 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽 10.0g 溶解於 30mL 水中獲得之水溶液的 pH 為 11~12。

[實施例 1]

〈前混練步驟 A〉

將天然橡膠 (RSS#1) 100 重量份，於 1 分鐘內，以 25rpm 之混練機轉數下投入班伯里混練機 (東洋精機製造之 600mL Labo Plast mill) 中。班伯里混練機之溫度為 120℃。

接著，投入之天然橡膠以 50rpm 之混練機轉數進行簡單混練 3 分鐘。隨後，邊以 10rpm 之混練機轉數混練上述之天然橡膠，邊將碳黑 (旭 Carbon 公司製造之商品名「HAF BLACK N330」) 45 重量份、硬脂酸 3 重量份、鋅華 (氧化鋅) 5 重量份及上述製造例 1 中獲得之 S- (3-胺丙基) 硫代硫酸之鈉鹽 0.4 重量份投入於天然橡膠中。

投入上述碳黑等之後，混練 3 分鐘，隨後，將混練機之轉數增加到 50rpm 再混練 5 分鐘，獲得混練物 A。混練時之混練物 A 之溫度為 170℃。接著，使混練物 A 通過開放輥，加工成薄片狀。

〈後混練步驟 B〉

以開放輥機在 60~80℃之溫度，調配所得混練物 A、硫 2 重量份、硫化促進劑 (N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺) 3 重量份、及抗老化劑 (N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基-對-苯二胺；商品名「ANTIGEN (註冊商標) 6C」住友化學股份有限公司製造) 1 重量份，經混練，獲得混練物

B。接著，將混練物 B 加工成 2.0mm 之薄片狀。

〈熱處理步驟 C〉

使用加壓壓製機，在 145℃，以硫化時間 12.5 分鐘進行混練物 B 之硫化處理，獲得硫化橡膠組成物。

測定所得硫化橡膠組成物之拉伸物性及發熱性。結果示於表 1。

[比較例 1]

實施例 1 中，除前述混練步驟 A 中未調配 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽，熱處理步驟 C 中，硫化時間設為 13.0 分鐘以外，於與實施例 1 同樣進行混練，獲得硫化橡膠組成物。測定所得硫化橡膠組成物之拉伸物性。結果示於表 1。

[表 1]

	拉伸物性	
	100℃×72Hr	
	TS	EB
	△TS（%）	△EB（%）
實施例 1	-26.4	-45.0
比較例 1	-50.9	-60.0

由表 1，實施例 1 之 △TS 為比較例 1 之 △TS 的約 1/2，可了解藉由調配 S-（3-胺丙基）硫代硫酸之鈉鹽，改善了拉伸物性。另外，關於 △EB，實施例 1 為 -45.0%，亦

爲比比較例 1 之 -60.0% 更小之值。

進而，關於發熱性，實施例之值亦爲較小值，顯示較佳之結果。

產業上之可能利用性

依據本發明，可提供對橡膠組成物賦予耐久性之方法，本發明可利用於使用橡膠組成物之領域，尤其是輪胎之領域。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100122619

※申請日：100 年 06 月 28 日

一、發明名稱：(中文／英文)

S-(3-胺丙基)硫代硫酸及/或該金屬鹽之使用方法

※IPC 分類：

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 5/372 (2006.01)

C08K 5/56 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種使用方法，其係添加於橡膠成分中之 S-(3-胺丙基)硫代硫酸及/或該金屬鹽之使用方法，該橡膠成分為硫化橡膠組成物之原料，該使用方法之特徵為包含下列步驟以對硫化橡膠組成物賦予耐久性：

將橡膠成分、填充劑、及 S-(3-胺丙基)硫代硫酸及/或該金屬鹽予以混練之前混練步驟 A；

將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、及重量超過前述硫成分之重量之硫化促進劑予以混練之後混練步驟 B；

將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 進行熱處理而獲得硫化橡膠組成物之熱處理步驟 C。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種使用方法，其為添加於橡膠成分中之 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之使用方法，該橡膠成分為硫化橡膠組成物之原料，該使用方法之特徵為包含下列步驟以對硫化橡膠組成物賦予耐久性：

將橡膠成分、填充劑、及 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽予以混練之前混練步驟 A；

將前混練步驟 A 中獲得之混練物 A、硫成分、及重量超過前述硫成分之重量之硫化促進劑予以混練之後混練步驟 B；

將後混練步驟 B 中獲得之混練物 B 進行熱處理而獲得硫化橡膠組成物之熱處理步驟 C。

2. 如申請專利範圍第 1 項之使用方法，其中 S-（3-胺丙基）硫代硫酸及／或該金屬鹽之重量相對於硫成分 1 重量份為 0.05 重量份以上、2.5 重量份以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之使用方法，其中硫化促進劑之重量相對於硫成分 1 重量份為超過 1 重量份、2 重量份以下。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無