

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7496277号
(P7496277)

(45)発行日 令和6年6月6日(2024.6.6)

(24)登録日 令和6年5月29日(2024.5.29)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	9/00 (2006.01)	C 0 8 L	9/00	
B 6 0 C	1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00	C
B 6 0 C	9/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00	Z
C 0 8 K	3/013(2018.01)	B 6 0 C	9/00	J
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/013	

請求項の数 13 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-167037(P2020-167037)
 (22)出願日 令和2年10月1日(2020.10.1)
 (65)公開番号 特開2022-59351(P2022-59351A)
 (43)公開日 令和4年4月13日(2022.4.13)
 審査請求日 令和5年4月28日(2023.4.28)

(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 110002620
弁理士法人大谷特許事務所
 (72)発明者 武者 信一
東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式
会社ブリヂストン内
 (72)発明者 斉木 彩
東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式
会社ブリヂストン内
 審査官 谷合 正光

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム組成物、タイヤ用ゴム組成物、加硫ゴム、ゴム - 金属複合体、タイヤ、工業用ベルト、クロラ、及びホース

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソプレン骨格を有するゴム、ポリブタジエンゴム、及びスチレン - ブタジエン共重合体ゴムからなる群より選択される1つ以上を含むゴム成分と、

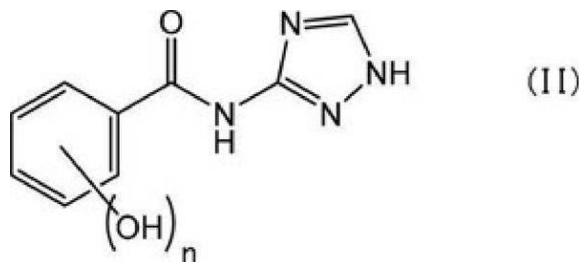
前記ゴム成分100質量部に対し、0.05～10質量部の下記式(II)で表されるトリアゾール系化合物と

を含有するゴム組成物であって、

更に、架橋剤を含有し、

前記架橋剤が硫黄を含み、更に、加硫促進剤を含有し、前記加硫促進剤が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を50～100質量%含む、ゴム組成物。

【化2】



〔式(II)中、nは1～3の整数を表す。〕

【請求項 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の含有量が、前記ゴム成分 100 質量部に対し、0 ~ 0.01 質量部である請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記イソプレン骨格を有するゴムが、合成イソプレンゴム及び天然ゴムからなる群より選択される 1 つ以上を含む請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記ゴム成分が、前記イソプレン骨格を有するゴムを 50 ~ 100 質量% 含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

更に、カーボンブラックを含む充填剤を含有し、前記充填剤中のカーボンブラックの含有量が 80 ~ 100 質量% である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

前記カーボンブラックの含有量が、前記ゴム成分 100 質量部に対して、5 ~ 80 質量部である請求項 5 に記載のゴム組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を含むタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を用いた加硫ゴム。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の加硫ゴムと金属とを含むゴム - 金属複合体。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のゴム - 金属複合体を含むタイヤ。

【請求項 11】

請求項 9 に記載のゴム - 金属複合体を含む工業用ベルト。

【請求項 12】

請求項 9 に記載のゴム - 金属複合体を含むクローラ。

【請求項 13】

請求項 9 に記載のゴム - 金属複合体を含むホース。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物、タイヤ用ゴム組成物、加硫ゴム、ゴム - 金属複合体、タイヤ、工業用ベルト、クローラ、及びホースに関する。

【背景技術】

【0002】

ゴムと金属を接着させるためにこれまでも様々な工夫や発明がされてきた。

【0003】

例えば、金属との初期接着性、耐湿熱接着性及びトリート放置後の接着性に優れたゴム組成物、及び強度が要求される自動車用タイヤ、工業用ベルトなどのゴム物品補強用に好適なゴム - 金属複合体を提供するために、含窒素環状化合物をゴム成分 100 質量部に対して、0.02 ~ 10 質量部配合してなるゴム組成物であって、上記含窒素環状化合物がベンゼン環及びメルカプト基を有しないことを特徴とするゴム組成物を用いることが開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2014 - 231580 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 に記載のゴム組成物は、加硫促進剤として、N, N' - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミドを用いており、環境負担の観点において課題が残る。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記事情に鑑み、環境負担を軽減することができ、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れる加硫ゴムが得られるゴム組成物及びタイヤ用ゴム組成物、加硫ゴムと金属との接着性に優れるゴム - 金属複合体、前記ゴム組成物の加硫ゴム、並びに、前記ゴム - 金属複合体を用いたタイヤ、工業用ベルト、クローラ及びホースを提供することを目的とし、当該目的を解決することを課題とする。

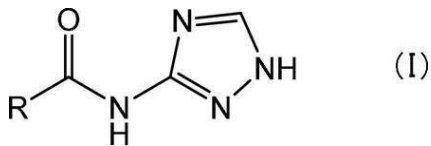
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

< 1 > イソプレン骨格を有するゴム、ポリブタジエンゴム、及びスチレン - ブタジエン共重合体ゴムからなる群より選択される 1 つ以上を含むゴム成分と、前記ゴム成分 1 0 0 質量部に対し、0 . 0 5 ~ 1 0 質量部の下記式 (I) で表されるトリアゾール系化合物とを含有するゴム組成物。

【 0 0 0 8 】

【化 1】



【 0 0 0 9 】

式 (I) 中、R は、炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基を表し、前記炭化水素基は、アミノ基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群より選択される官能基を 1 つ以上有していてもよい。

【 0 0 1 0 】

< 2 > 更に、硫黄及び有機過酸化物からなる群より選択される 1 つ以上の架橋剤を含有する < 1 > に記載のゴム組成物。

< 3 > 前記架橋剤が硫黄を含み、更に、加硫促進剤を含有し、前記加硫促進剤が 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を 5 0 ~ 1 0 0 質量% 含む < 2 > に記載のゴム組成物。

< 4 > 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の含有量が、前記ゴム成分 1 0 0 質量部に対し、0 ~ 0 . 0 1 質量部である < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載のゴム組成物。

【 0 0 1 1 】

< 5 > 前記炭化水素基がアリール基である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載のゴム組成物。

< 6 > 前記イソプレン骨格を有するゴムが、合成イソプレンゴム及び天然ゴムからなる群より選択される 1 つ以上を含む < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載のゴム組成物。

< 7 > 前記ゴム成分が、前記イソプレン骨格を有するゴムを 5 0 ~ 1 0 0 質量% 含む < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載のゴム組成物。

【 0 0 1 2 】

< 8 > 前記トリアゾール系化合物が下記式 (II) で表される < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載のゴム組成物。

【 0 0 1 3 】

10

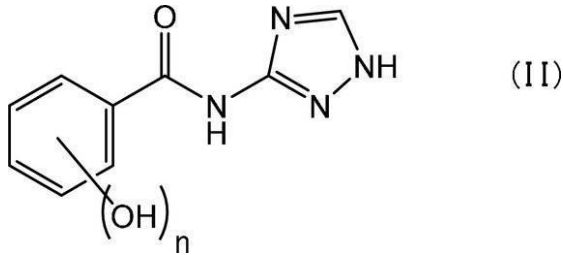
20

30

40

50

【化 2】



【0014】

式(II)中、 n は1～3の整数を表す。

【0015】

<9> 更に、カーボンブラックを含む充填剤を含有し、前記充填剤中のカーボンブラックの含有量が80～100質量%である<1>～<8>のいずれか1つに記載のゴム組成物。

<10> 前記カーボンブラックの含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、5～80質量部である<9>に記載のゴム組成物。

【0016】

<11> <1>～<10>のいずれか1つに記載のゴム組成物を含むタイヤ用ゴム組成物。

<12> <2>～<10>のいずれか1つに記載のゴム組成物を用いた加硫ゴム。

【0017】

<13> <12>に記載の加硫ゴムと金属とを含むゴム-金属複合体。

<14> <13>に記載のゴム-金属複合体を含むタイヤ。

<15> <13>に記載のゴム-金属複合体を含む工業用ベルト。

<16> <13>に記載のゴム-金属複合体を含むクローラ。

<17> <13>に記載のゴム-金属複合体を含むホース。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、環境負担を軽減することができ、トリート放置後のゴム-金属接着性に優れる加硫ゴムが得られるゴム組成物及びタイヤ用ゴム組成物、加硫ゴムと金属との接着性に優れるゴム-金属複合体、前記ゴム組成物の加硫ゴム、並びに、前記ゴム-金属複合体を用いたタイヤ、工業用ベルト、クローラ及びホースを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に、本発明をその実施形態に基づき詳細に例示説明する。なお、以下の説明において、数値範囲を示す「A～B」の記載は、端点であるA及びBを含む数値範囲を表し、「A以上B以下」(A<Bの場合)、又は「A以下B以上」(A>Bの場合)を表す。

また、質量部及び質量%は、それぞれ、重量部及び重量%と同義である。

【0020】

<ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、イソプレン骨格を有するゴム、ポリブタジエンゴム、及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴムからなる群より選択される1つ以上を含むゴム成分と、前記ゴム成分100質量部に対し、0.05～10質量部の式(I)で表されるトリアゾール系化合物とを含有する。

以下、式(I)で表されるトリアゾール系化合物を「本発明におけるトリアゾール系化合物」と称することができる。

ゴム組成物は、さらに充填剤等を含んでいてもよい。

【0021】

10

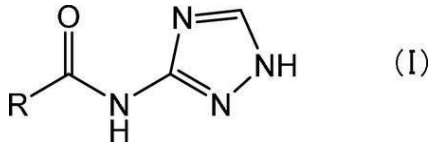
20

30

40

50

【化 3】



【0022】

式(I)中、Rは、炭素数1～12の炭化水素基を表し、前記炭化水素基は、アミノ基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群より選択される官能基を1つ以上有していてもよい。

10

【0023】

特許文献1で用いられている加硫促進剤の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は、加硫ゴムと金属との接着性、耐熱接着性等に優れ、従前より多用されてきたが、近年は環境負担を軽減する観点から使用をしない傾向にある。一方で、ゴム組成物がこの化合物を含まないと、加硫ゴムと金属との接着性が低下する。

【0024】

金属にゴム組成物を接触させ、一定の時間(例えば、1週間)放置することを「トリート放置」と称することがある。また、ゴム-金属複合体の製造工程として、未加硫状態のゴム-金属複合体(ゴム-金属複合体前駆体と称する)を作製し、時間経過後に加硫してゴム-金属複合体を得る場合がある。

20

【0025】

本発明のゴム組成物は、上記の成分組成であることで、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を含まなくても、加硫ゴムと金属との接着性に優れ、特にトリート放置後においてもゴム-金属接着性に優れる。

以下、本発明のゴム組成物について、詳細に説明する。

【0026】

〔ゴム成分〕

本発明のゴム組成物は、イソプレン骨格を有するゴム、ポリブタジエンゴム(BR)、及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)からなる群より選択される1つ以上を含むゴム成分を含有する。ゴム組成物がこれらのゴム成分のいずれか1つを含まないと、金属と加硫ゴムとの接着性に優れない。

30

ゴム成分は変性されていてもよい。

イソプレン骨格を有するゴムとしては、合成イソプレンゴム(IR)及び天然ゴム(NR)が挙げられ、いずれか一方を用いてもよいし、両方を用いてもよい。

【0027】

ゴム成分は、イソプレン骨格を有するゴム、ポリブタジエンゴム(BR)、及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)のいずれかに加えて、更に他のゴム成分を含んでいてもよい。

他のゴム成分としては、変性又は未変性の合成ジエン系ゴムが挙げられ、具体的には、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)、スチレン-イソプレン共重合体ゴム(SIR)、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(SBIR)等が挙げられる。

40

【0028】

ゴム成分は、加硫ゴムの機械的強度の観点から、イソプレン骨格を有するゴムを含むことが好ましく、イソプレン骨格を有するゴムは、合成イソプレンゴム及び天然ゴムからなる群より選択される1つ以上を含むことがより好ましい。

ゴム成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上をブレンドして用いてもよい。

【0029】

ゴム成分は、金属と加硫ゴムとの接着性を上げ、得られるゴム-金属複合体の耐久性を向上する観点から、イソプレン骨格を有するゴムを50～100質量%含有することが好ましい。同様の観点から、ゴム成分中のイソプレン骨格を有するゴムの含有量は、65質

50

量%以上含有することがより好ましく、75質量%以上含有することが更に好ましく、100質量%であってもよい。

ゴム成分は、作業性を確保する観点から、天然ゴム(NR)と合成イソプレンゴム(IR)とを併用してもよい。その場合、両者の比(天然ゴムの質量:合成イソプレンゴムの質量)は、55:45~95:5であることが好ましく、65:35~93:7であることがより好ましく、70:30~90:10であることが更に好ましい。

ゴム成分は、本発明の効果を損なわない限度において、非ジエン系ゴムを含んでいてもよいが、NR、IR、BR、及びSBRからなる群より選択される1つ以上のみからなることが好ましい。

【0030】

〔トリアゾール系化合物〕

本発明のゴム組成物は、式(I)で表されるトリアゾール系化合物を含有し、ゴム組成物中の前記トリアゾール系化合物の含有量はゴム成分100質量部に対し、0.05~10質量部である。

ゴム組成物中の本発明におけるトリアゾール系化合物の含有量が、ゴム成分100質量部に対し、0.05質量部未満では、トリート放置後のゴム-金属接着性に優れない。ゴム組成物中の本発明におけるトリアゾール系化合物の含有量が、ゴム成分100質量部に対し、10質量部を超えると、金属との反応性が低下し、トリート放置後のゴム-金属接着性を損ねる。

ゴム組成物中の本発明におけるトリアゾール系化合物を上記の範囲で含有することで、ゴム組成物が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を含まなくても、金属との接着性に優れた加硫ゴムを得ることができ、トリート放置後のゴム-金属接着性にも優れる。

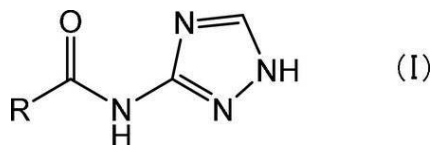
ゴム組成物中の式(I)で表されるトリアゾール系化合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、0.08~5質量部であることが好ましく、0.1~3質量部であることがより好ましく、0.2~2質量部であることが更に好ましい。

【0031】

本発明におけるトリアゾール系化合物は、下記式(I)で表される。

【0032】

【化4】



【0033】

式(I)中、Rは、炭素数1~12の炭化水素基を表し、前記炭化水素基は、アミノ基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群より選択される官能基を1つ以上有していてもよい。

【0034】

炭化水素基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、及び炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

【0035】

アルキル基は、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。具体的には、例えば、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、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等が挙げられる。

【0036】

アルケニル基及びアルキニル基は、それぞれ独立に、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。具体的には、例えば、ビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、イソブテニル基、tert-ブチル基、n-ヘプテニル基、n-ヘキセニル基、シクロヘ

10

20

30

40

50

キセニル基、メチニル基、エチニル基等が挙げられる。

【0037】

アリール基は、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、炭素数6～10のアリール基であることがより好ましい。

【0038】

炭化水素基は、アミノ基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群より選択される官能基を置換基として1つ以上有していてもよい。

【0039】

以上の中でも、トリート放置後のゴム-金属接着性をより高める観点から、炭化水素基はアリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

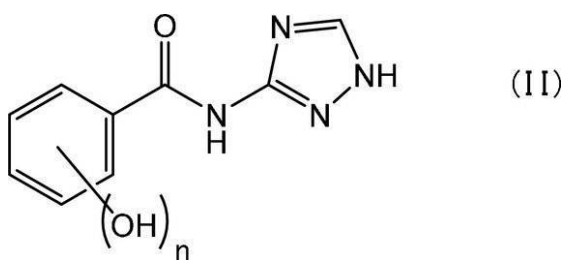
10

また、炭化水素基は、置換基としてヒドロキシ基を1つ以上有することが好ましく、置換基として1～3つのヒドロキシ基を有するアリール基であることがより好ましく、置換基として1～3つのヒドロキシ基を有するフェニル基であることが更に好ましい。

具体的には、本発明におけるトリアゾール系化合物は、下記式(II)で表されることが好ましい。

【0040】

【化5】



20

【0041】

式(II)中、nは1～3の整数を表す。

式(II)におけるnは1～2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

ヒドロキシ基は、アミド結合から見てオルト位に結合していることが好ましく、具体的には、下記構造(a)であることが好ましい。

30

【0042】

【化6】



2-Hydroxy-N-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)benzamide

【0043】

40

ゴム組成物は、本発明におけるトリアゾール系化合物を、1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

【0044】

[充填剤]

本発明のゴム組成物は、カーボンブラックを含む充填剤を含有し、前記充填剤中のカーボンブラックの含有量が80～100質量%であることが好ましい。

ゴム組成物がカーボンブラックを含む充填剤を含有することで、本発明のゴム組成物から得られる加硫ゴムの補強性を向上し、ゴム-金属複合体、タイヤ、工業用ベルト、及びクロウラの耐久性を向上することができる。

充填剤中のカーボンブラックの含有量が80質量%以上であることで、加硫ゴムの補強

50

性をより向上し、ゴム - 金属複合体、タイヤ、工業用ベルト、クローラ、及びホースの耐久性をより向上することができる

【 0 0 4 5 】

カーボンブラックは、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。カーボンブラックは、例えば、F E F、S R F、H A F、I S A F、S A F、及びH A F - L Sグレードのものが好ましく、H A F、I S A F、S A F、及びH A F - L Sグレードのものがより好ましく、H A F及びH A F - L Sグレードのものが更に好ましい。

カーボンブラックは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

ゴム組成物中のカーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、5～80質量部であることが好ましい

10

ゴム組成物中のカーボンブラックの含有量がゴム成分100質量部に対して、5質量部以上であることで、加硫ゴムの補強性に優れ、80質量部以下であることで、カーボンブラック同士の擦れ合いに起因したヒステリシスをより低減することができる。

ゴム組成物中のカーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、20質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることが更に好ましく、また、70質量部以下であることがより好ましく、65質量部以下であることが更に好ましい。

【 0 0 4 7 】

充填剤は、カーボンブラック以外の充填剤を含んでいてもよい。当該充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の金属酸化物、及び水酸化アルミニウム等が挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

[架橋剤]

本発明のゴム組成物は、硫黄及び有機過酸化物からなる群より選択される1つ以上の架橋剤を含有することが好ましい。

硫黄は、特に制限はなく、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄等を挙げるができる。

有機過酸化物としては、一般的に過酸化水素(H_2O_2)の誘導体とみなされる、すなわちH-O-O-Hの水素原子を有機原子団で置換した化合物であり、有機原子団を変えることにより、その熱分解特性が異なる化合物であれば特に制限なく、例えば、過安息香酸、過酸化ベンゾイル、クメンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(1,1-ジメチルエチルペルオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート等が好ましく挙げられる。

30

ゴム組成物中の架橋剤の含有量は、トリート放置後のゴム - 金属接着性をより向上し、ゴム - 金属複合体、タイヤ、工業用ベルト及びクローラの耐久性をより向上する観点から、ゴム成分100質量部に対し、2～10質量部であることが好ましく、3～9質量部であることがより好ましく、4～9質量部であることが更に好ましい。

【 0 0 4 9 】

[加硫促進剤]

本発明のゴム組成物は、架橋剤として硫黄を含む場合、ゴム成分の加硫をより促進するために、加硫促進剤を含んでいてもよい。

40

ただし、環境負担の軽減の観点から、ゴム組成物は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を含まないことが好ましく、具体的には、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の含有量が、ゴム成分100質量部に対し、0～0.01質量部であることが好ましく、0質量部であることがより好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明で用い得る加硫促進剤は、具体的には、例えば、チウラム系加硫促進剤、グアジニン系加硫促進剤、アルデヒド - アミン系加硫促進剤、アルデヒド - アンモニア系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤(N,N-ジシクロヘキ

50

シル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミドを除く)、チオ尿素系加硫促進剤、ジチオカルバメート系加硫促進剤、ザンテート系加硫促進剤等の各種加硫促進剤が挙げられる。加硫促進剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

以上の中でも、トリート放置後のゴム - 金属接着性の観点から、スルフェンアミド系加硫促進剤 (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を除く) を含有することが好ましい。

【0051】

スルフェンアミド系加硫促進剤 (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を除く) としては、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - オキシジエチレン - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - メチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - エチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - プロピル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - ペンチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - ヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - ヘプチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - オクチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - 2 - エチルヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - デシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - ドデシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - ステアリル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジメチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジエチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジプロピル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジペンチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジヘプチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジオクチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジ - 2 - エチルヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジデシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジドデシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N - ジステアリル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。

これらの中でも、反応性が高く、環境負担を軽減する観点から、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が好ましい。

【0052】

加硫促進剤中の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の含有量は、加硫反応性及び環境負担の軽減の観点から、50 ~ 100質量%であることが好ましく、70 ~ 100質量%であることがより好ましく、90 ~ 100質量%であることが更に好ましい。

【0053】

ゴム組成物中の加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1 ~ 5質量部であることが好ましく、0.3 ~ 4質量部であることがより好ましく、0.5 ~ 3質量部であることが更に好ましい。

加硫促進剤の含有量が上記範囲であることで、トリート放置後のゴム - 金属接着性をより向上し、ゴム - 金属複合体、タイヤ、工業用ベルト、クローラ、及びホースの耐久性をより向上することができる。

【0054】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分、本発明におけるトリアゾール系化合物、充填剤、及び架橋剤と共に、必要に応じて、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤、亜鉛華、樹脂、ワックス、オイル等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して含有していてもよい。

なお、本発明のゴム組成物中の樹脂の含有量はゴム成分100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下が好ましく、10質量部以下が好ましく、5質量部以下が好ましく、含まないこと (ゴム成分100質量部に対して0質量部) が好ましい。

【 0 0 5 5 】

〔 ゴム組成物の調製 〕

本発明のゴム組成物は、上述した各成分を配合して、パンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を使用して混練りすることによって製造することができる。

ここで、各成分の配合量は、ゴム組成物中の含有量として既述した量と同じである。

各成分の混練は、全一段階で行ってもよく、二段階以上に分けて行ってもよい。例えば二段階で混練する場合、混練の第一段階の最高温度は、130～160 とすることが好ましく、第二段階の最高温度は、90～120 とすることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明のゴム組成物は、スチールコードに代表される金属コードの被覆用ゴム組成物として用いることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

< タイヤ用ゴム組成物 >

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、本発明のゴム組成物を含む。

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れるゴム - 金属複合体を備えたタイヤの製造に適するが、本発明のタイヤ用ゴム組成物をタイヤトレッド部、サイドウォール部等の部材の製造に用いてもよい。

【 0 0 5 8 】

< 加硫ゴム >

本発明の加硫ゴムは、本発明のゴム組成物を用いてなる。

具体的には、本発明のゴム組成物を加硫することにより得られる。

【 0 0 5 9 】

< ゴム - 金属複合体 >

本発明のゴム - 金属複合体は、本発明のゴム組成物の加硫ゴムと金属とを含む。

金属を本発明のゴム組成物で被覆し、ゴム組成物を加硫することで、金属が加硫ゴムで被覆されたゴム - 金属複合体が得られる。本発明のゴム組成物は、金属の少なくとも一部を被覆していればよいが、ゴム - 金属複合体の耐久性を向上する観点から、金属の全面を被覆することが好ましい。

ゴム - 金属複合体の金属は特に制限されないが、金属コード、金属板等の種々の金属部材が挙げられる。

ゴム - 金属複合体は、各種自動車用タイヤ、コンベアベルト、ホースなど、特に強度が要求されるゴム物品に用いられる補強材として好適に用いられる。特に、各種自動車用ラジアルタイヤのベルト、カーカスブライ、ワイヤーチェーファアなどの補強部材として好適に用いられる。

【 0 0 6 0 】

スチールコードの被覆方法としては、例えば以下に示す方法を用いることができる。

好ましくはプラスめっきされた所定の本数のスチールコードを所定の間隔で平行に並べ、このスチールコードを上下両側から、本発明のゴム組成物からなる厚さ0.5mm程度の未加硫ゴムシートでコーティングして、ゴム - 金属複合体前駆体（未加硫スチールコードトッピング反）を得る。この前駆体を加熱して、加硫処理する。このようにして得られた加硫ゴムとスチールコードとの複合体は、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れる。

【 0 0 6 1 】

上記のスチールコードは、スチール製のモノフィラメント及びマルチフィラメント（撚りコード又は引き揃えられた束コード）のいずれでもよく、その形状は制限されない。スチールコードが撚りコードである場合の撚り構造についても特に制限はなく、単撚り、複撚り、層撚り、複撚りと層撚りの複合撚りなどの撚り構造が挙げられる。

これらのスチールコードは、加硫ゴムとの接着性を好適に確保する観点から、表面に、遷移金属化合物を含有する水溶液での洗浄処理、めっき処理、接着剤処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

(遷移金属化合物を含有する水溶液での洗浄処理)

スチールコードの表面を、遷移金属化合物を含有する水溶液で洗浄することにより、加硫ゴムとスチールコードとの接着性を高めることができる。

遷移金属とは、周期律表の第 4 周期のスカンジウム (S c) から亜鉛 (Z n) まで、第 5 周期のイットリウム (Y) からカドミウム (C d) まで、第 6 周期のルテチウム (L u) から水銀 (H g) までの金属元素を指す。この遷移金属としては接着性向上の観点からコバルト (C o) が好ましい。

洗浄用の水溶液に含まれるコバルト含有化合物としては、塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト、クエン酸コバルト、グルコン酸コバルト及びコバルトアセチルアセトナートから選ばれる化合物であることが好ましい。その他、上記水溶液に含まれる遷移金属化合物として、 F e 及び A g を含む硝酸、硫酸又は酢酸塩を用いることもできる。

10

【 0 0 6 3 】

水溶液の p H は 5 ~ 8 程度とすることが好ましい。水溶液の p H がこの範囲であれば、加硫ゴムと金属との接着性を向上し得る。また、p H を 5 ~ 8 程度の中性領域にすれば、環境に与える負荷が少なくなる。なお、洗浄条件は、水溶液の濃度に応じて洗浄時間を適宜設定すればよく、例えば、酢酸コバルト含有水溶液を用いる場合は、0 . 0 1 ~ 1 0 g / L の濃度で洗浄時間は 1 ~ 6 0 秒が好ましい。

【 0 0 6 4 】

(めっき処理)

スチールフィラメントの表面には、めっきが施されていてもよい。めっきの種類としては、特に制限されず、例えば、亜鉛 (Z n) めっき、銅 (C u) めっき、スズ (S n) めっき、プラス (銅 - 亜鉛 (C u - Z n)) めっき、ブロンズ (銅 - スズ (C u - S n)) めっき等の他、銅 - 亜鉛 - スズ (C u - Z n - S n) めっき、銅 - 亜鉛 - コバルト (C u - Z n - C o) めっき等の三元めっきなどが挙げられる。これらの中でもプラスめっき及び銅 - 亜鉛 - コバルトの三元めっきが好ましい。

20

また、例えば、表面の N 原子が 2 原子% 以上 6 0 原子% 以下であって、かつ、表面の C u / Z n 比が 1 以上 4 以下であるスチールフィラメントを使用することができる。また、金属フィラメント 1 としては、フィラメント半径方向内方にフィラメント最表層 5 n m までの酸化物として含まれるリンの量が、C 量を除いた全体量の割合で、7 . 0 原子% 以下である場合が挙げられる。

30

また、接着剤処理を使用する場合は例えばロード社製、商品名「ケムロック」(登録商標) などの接着剤処理が好ましい。

【 0 0 6 5 】

< タイヤ >

本発明のタイヤは、本発明のゴム - 金属複合体を含む。

本発明のタイヤは、本発明のゴム - 金属複合体を含むことから、耐久性に優れる。

本発明のタイヤの製造方法は、タイヤ内に、本発明のゴム - 金属複合体が含まれるように製造し得る方法であれば、特に限定されない。

40

一般に、各種成分を含有させたゴム組成物が未加硫の段階で各部材に加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが製造される。例えば、本発明のゴム組成物を混練の上、得られたゴム組成物でスチールコードをゴム引きして未加硫のベルト層、未加硫のカーカス、及び他の未加硫部材を積層し、未加硫積層体を加硫することでタイヤが得られる。

タイヤに充填する気体としては、通常空気、酸素分圧を調整した空気等の他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いてもよい。

【 0 0 6 6 】

< 工業用ベルト、ホース及びクローラ >

本発明の工業用ベルトは、本発明のゴム - 金属複合体を含む。

50

本発明のクローラは、本発明のゴム - 金属複合体を含む。

本発明のホースは、本発明のゴム - 金属複合体を含む。

本発明の工業用ベルト、クローラ及びホースは、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れる本発明のゴム - 金属複合体を含むため、耐久性に優れる。工業用ベルトとしては、コンベヤベルト等が挙げられる。

本発明の工業用ベルト、クローラ及びホースの製造方法は特に制限されない。

【実施例】

【0067】

<実施例1及び比較例1>

〔ゴム組成物の調製〕

表1に示す配合組成にて、各成分を混練し、ゴム組成物を調製した。

表1中の各成分の詳細は下記の通りである。

天然ゴム：RSS #3

カーボンブラック：東海カーボン社製、商品名「シースト300」（HAF-LS級）

老化防止剤：大内新興化学工業社製、商品名「ノックラック6C」

トリアゾール系化合物：ADEKA社製、商品名「アデカスタブ CDA-1」（2-Hydroxy-N-1H-1,2,4-triazol-3-ylbenzamide；下記構造（a））

加硫促進剤：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

なお、実施例及び比較例共に、表1に記載の成分以外に、ゴム成分100質量部に対し合計2.5部のその他薬品を含む。

【0068】

〔化7〕



2-Hydroxy-N-1H-1,2,4-triazol-3-ylbenzamide

【0069】

<ゴム - 金属複合体の作製>

黄銅のプラス鍍金（Cu：63質量%、Zn：37質量）したスチールコード（3 + 9 + 15 × 0.23 mm（素線径））を12.5 mm間隔で平行に並べ、調製したゴム組成物で被覆して、厚み7 mmの未加硫状態のゴム - 金属複合体前駆体（未加硫スチールコードトッピング反）を作製した。その後、速やかにゴム - 金属複合体前駆体を常法で加硫して、加硫ゴムを含むゴム - 金属複合体を作製した。

【0070】

なお、後述する〔2〕トリート放置後接着のゴム - 金属接着性評価においては、次のようにして評価用のゴム - 金属複合体を作製した。

【0071】

厚み5 mmのゴム - 金属複合体前駆体（未加硫スチールコードトッピング反）を作製した後、温度40 °Cかつ湿度80%環境下にゴム - 金属複合体前駆体（未加硫スチールコードトッピング反）を1週間放置した。その後、ゴム - 金属複合体前駆体を常法で加硫して、加硫ゴムを含むゴム - 金属複合体（トリート放置評価用複合体）を作製した。

【0072】

〔評価〕

ゴム - 金属複合体のゴム - 金属接着性を、〔1〕初期接着性、及び〔2〕トリート放置後接着性の観点から評価した。

作製したゴム - 金属複合体（通常複合体、及びトリート放置評価用複合体）について、〔1〕初期接着性評価では常温（25 °C）で、〔2〕トリート放置後接着性評価では - 6

10

20

30

40

50

0 以下で、ゴム - 金属複合体からスチールコードを引き起こした。スチールコードに付着している加硫ゴムの被覆状態を目視で観察し、被覆率を0 ~ 100 面積%で決定した。
 [1] 初期接着性、及び [2] トリート放置後接着性のいずれにおいても、比較例 1 での加硫ゴムの被覆率を100として、実施例 1 における加硫ゴムの被覆率を指数化した。

結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1

		比較例1	実施例1
天然ゴム	部	100	100
カーボンブラック	部	55	55
酸化亜鉛	部	8	8
老化防止剤	部	1	1
トリアゾール系化合物	部	0	0.5
加硫促進剤	部	1	1
硫黄	部	7	7
初期接着性(指数)	—	100	100
トリート放置接着性(指数)	—	100	155

【 0 0 7 4 】

表 1 からわかるように、本発明におけるトリアゾール系化合物を含む実施例のゴム組成物は、トリート放置接着性の指数が、比較例よりも格段に大きく、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れるゴム - 金属複合体を製造することができる。

このように、本発明のゴム組成物は、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を用いなくても、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れるゴム - 金属複合体を製造することができるため、環境負担を軽減することができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 5 】

本発明のゴム組成物は、トリート放置後のゴム - 金属接着性に優れるゴム - 金属複合体を製造することができるため、本発明のゴム組成物を用いて得られたゴム - 金属複合体は、トラック用タイヤ、バス用タイヤ等の重荷重用タイヤ、乗用車用タイヤ等の種々のタイヤの製造の他、工業用ベルト、ホース、クローラ等の製造にも適する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/06 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/04</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/3472(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/06</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/44 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/3472</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>9/06 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/44</i>
		<i>C 0 8 L</i>	<i>9/06</i>

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 8 6 8 3 9 (J P , A)
特開昭 4 9 - 0 7 4 6 9 0 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 3 6 3 4 2 (J P , A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|----------------|--------------------|
| <i>C 0 8 L</i> | <i>9 / 0 0</i> |
| <i>B 6 0 C</i> | <i>1 / 0 0</i> |
| <i>B 6 0 C</i> | <i>9 / 0 0</i> |
| <i>C 0 8 K</i> | <i>3 / 0 1 3</i> |
| <i>C 0 8 K</i> | <i>3 / 0 4</i> |
| <i>C 0 8 K</i> | <i>3 / 0 6</i> |
| <i>C 0 8 K</i> | <i>5 / 3 4 7 2</i> |
| <i>C 0 8 K</i> | <i>5 / 4 4</i> |
| <i>C 0 8 L</i> | <i>9 / 0 6</i> |