

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第4727766号
(P4727766)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int.Cl. F I
C08J 3/22 (2006.01) C O 8 J 3/22 C E Q
C08L 7/02 (2006.01) C O 8 L 7/02
C08K 3/00 (2006.01) C O 8 K 3/00

請求項の数 26 (全 26 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-49216 (P2011-49216) (22) 出願日 平成23年3月7日(2011.3.7) 審査請求日 平成23年3月15日(2011.3.15) 早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 (74) 代理人 110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所 (72) 発明者 箕内 則夫 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 審査官 阪野 誠司</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 未加硫ゴム組成物およびその製造方法、ならびに空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、

前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程(I)と、

前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程(II)と、

ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、ゴムウエットマスターバッチを製造する工程(III-(a))と、

前記ゴムウエットマスターバッチと、天然ゴムおよび/またはポリイソブレンゴムを主成分とするドライゴムとを乾式混合する工程(IV)とを有することを特徴とする未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項2】

前記工程(I)において、前記スラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材の90%体積粒径(D90)が31μm以上である請求項1に記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項3】

前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、前記充填材との質量比で 0.25 ~ 15 % である請求項 1 または 2 に記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、0.2 ~ 5 質量 % である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記工程（ⅠⅤ）において、前記ゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分の全量を A、前記ドライゴム中のゴム成分の全量を B としたとき、 $A : B = 90 : 10 \sim 70 : 30$ である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

10

【請求項 6】

前記工程（ⅠⅤ）において、未加硫ゴム組成物中のゴム成分の全量を 100 質量部としたとき、さらにカーボンブラックを 0 ~ 5 質量部を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 7】

少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、

前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ⅰ）と、

20

前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ⅠⅠ）と、

凝固剤として二酸化炭素を用いて、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固することにより、充填材含有ゴムラテックス凝固物を製造する工程（ⅠⅠⅠ - (b1)）と、

前記充填材含有ゴムラテックス凝固物を脱水・乾燥することにより、前記充填材含有ゴムラテックス凝固物中に含まれるアンモニウム塩を除去して、前記ゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅠⅠⅠ - (b2)）とを有することを特徴とする未加硫ゴム組成物の製造方法。

30

【請求項 8】

前記工程（Ⅰ）において、前記スラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材の 90 % 体積粒径（D90）が 31 μm 以上である請求項 7 に記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、前記充填材との質量比で 0.25 ~ 15 % である請求項 7 または 8 に記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、0.2 ~ 5 質量 % である請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

40

【請求項 11】

前記凝固剤として、二酸化炭素ガス、二酸化炭素含有水、またはドライアイスを用いる請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 12】

少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、

50

前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ⅰ）と、

前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（Ⅱ）と、

ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液に微細気泡を添加し、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液中に含まれるアンモニアを除去することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、前記ゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅡⅡⅡ - (c)）を有することを特徴とする未加硫ゴム組成物の製造方法。

10

【請求項 13】

前記工程（Ⅰ）において、前記スラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材の90%体積粒径（D90）が31 μm以上である請求項12に記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 14】

前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、前記充填材との質量比で0.25～15%である請求項12または13に記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 15】

前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、0.2～5質量%である請求項12～14のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

20

【請求項 16】

前記微細気泡の平均気泡径が、100 μm以下である請求項12～15のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 17】

前記微細気泡の平均個数が、50000個/ml以上である請求項12～16のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 18】

前記微細気泡が、空気または二酸化炭素を主成分とする気体からなる微細気泡である請求項12～17のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

30

【請求項 19】

前記工程（Ⅰ）が、あらかじめ前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部と前記分散溶媒とを混合した後、前記充填材を添加し、分散させることにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有する前記スラリー溶液を製造する工程である請求項1～18のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 20】

前記工程（ⅡⅡⅡ - (a)）、（ⅡⅡⅡ - (b)）、または（ⅡⅡⅡ - (c)）後に得られる前記ゴムウエットマスターバッチが、ゴム100質量部に対して充填材を40～80質量部含有する請求項1～19のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

40

【請求項 21】

前記充填材が、カーボンブラックである請求項1～20のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 22】

前記ゴムラテックス溶液が、天然ゴムラテックス溶液である請求項1～21のいずれかに記載の未加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項 23】

請求項1～22のいずれかに記載の製造方法により製造された未加硫ゴム組成物。

【請求項 24】

ゴム100質量部に対して前記充填材を40～80質量部含有する請求項23に記載の

50

未加硫ゴム組成物。

【請求項 2 5】

請求項 2 3 または 2 4 に記載の未加硫ゴム組成物を用いて得られた空気入りタイヤ。

【請求項 2 6】

請求項 2 3 または 2 4 に記載の未加硫ゴム組成物をスチールコード被覆用トッピングゴムおよび/またはトレッドゴムに用いて得られた請求項 2 5 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物およびその製造方法、ならびに空気入りタイヤに関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、ゴム業界においては、カーボンブラックなどの充填材を含有するゴム組成物を製造する際の加工性や充填材の分散性を向上させるために、ゴムウエットマスターバッチを用いることが知られている。これは、充填材と分散溶媒とを予め一定の割合で混合し、機械的な力で充填材を分散溶媒中に分散させた充填材含有スラリー溶液と、ゴムラテックス溶液と、を液相で混合し、その後、酸などの凝固剤を加えて凝固させたものを回収して乾燥するものである。ゴムウエットマスターバッチを用いる場合、充填材とゴムとを固相で混合して得られるゴムドライマスターバッチを用いる場合に比べて、充填材の分散性に優れ、加工性や補強性などのゴム物性に優れるゴム組成物が得られる。このようなゴム組成物を原料とすることで、例えば転がり抵抗が低減され、耐疲労性に優れた空気入りタイヤなどのゴム製品を製造することができる。

20

【0003】

天然ゴムウエットゴムマスターバッチの製造方法として、下記特許文献 1 では、カーボンブラックなどの充填材をあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液と、天然ゴムラテックスとを混合する工程を含む天然ゴムウエットマスターバッチの製造方法であって、スラリー溶液中の充填材の粒度分布を 90 体積% 粒径 (D90) で 30 μm 以下に調整した天然ゴムマスターバッチの製造方法が記載されている。また、天然ゴムウエットマスターバッチゴム組成物として、下記特許文献 2 では、カーボンブラックをあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液と天然ゴムラテックスとを混合してなる製造方法により得られた天然ゴムウエットマスターバッチゴム組成物が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 99625 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 213804 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

しかしながら、本発明者らの鋭意検討の結果、上述した特許文献に記載の製造方法で得られた天然ゴムウエットマスターバッチゴム組成物の加硫ゴムでは、発熱性、強度、および耐疲労性の点でさらなる改良の余地があることが判明した。加えて、これらの特許文献に記載の製造方法では、カーボンブラックをあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液を天然ゴムラテックスと混合する工程を有するところ、スラリー溶液調整後に天然ゴムラテックスとの混合工程までに時間を要する場合、スラリー溶液中でカーボンブラックなどの充填材の再凝集が進行し易く、かつ天然ゴムウエットマスターバッチとした後でも、充填材の再凝集が進行し易く、最終的なゴム組成物中にて局所的なカーボンブラックの分散不良が発生する恐れがあることが判明した。スラリー溶液中、さらには天然ゴムウエットマ

50

スターバッチ中で充填材の再凝集が進行し、局所的なカーボンブラックの分散不良が発生すると、発熱性、強度、および耐疲労性の点で、物性の低下が見られる。したがって、ゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法では、最終的な加硫ゴムの物性を考慮した場合、さらなる改良の余地があるのが実情であった。

【 0 0 0 6 】

ところで、充填材含有スラリー溶液と、ゴムラテックス溶液と、を液相で混合し、その後、酸などの凝固剤を加えて、ゴムラテックス溶液を凝固する凝固工程では、天然ゴムラテックス中にて、ラテックスの安定剤として作用するアンモニアを凝固剤により中和して、アンモニウム塩として析出させることにより、天然ゴムラテックスを凝固させるのが一般的である。得られる天然ゴム凝固物中には、析出したアンモニウム塩が含まれるため、天然ゴム凝固物を繰り返し洗浄することにより、アンモニウム塩を除去する必要がある。かかる洗浄が不十分であると、天然ゴム凝固物を含有するゴム組成物を原料とした加硫ゴムの接着性、発熱性、および補強性に悪影響を及ぼすことが問題となっていた。一方、天然ゴム凝固物の洗浄を十分に行うことは、加硫ゴムの物性を考慮すると好ましいが、多くの時間と労力を費やすため、生産性の悪化に繋がる。また、洗浄後の廃液は強酸を含有するため、廃棄の際、環境への悪影響が懸念されていた。

10

【 0 0 0 7 】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、充填材が均一に分散し、経時的な充填材の再凝集が抑制されたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物であって、発熱性、耐久性およびゴム強度に優れた加硫ゴムの原料となる未加硫

20

【 0 0 0 8 】

さらに、本発明は、アンモニウム塩の含有量が低減された未加硫ゴム組成物およびその製造方法を提供すること、さらに該未加硫ゴム組成物の加硫ゴムおよび空気入りタイヤの接着性、発熱性および補強性を大幅に向上することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記目的は、下記の如き本発明により達成できる。即ち、本発明に係る未加硫ゴム組成物の第1の製造方法は、少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ⅰ）と、前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ⅠⅠ）と、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、ゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅠⅠⅠ - (a)）と、前記ゴムウエットマスターバッチと、天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを主成分とするドライゴムとを乾式混合する工程（ⅠⅣ）とを有することを特徴とする。

30

【 0 0 1 0 】

上記第1の製造方法によれば、未加硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、充填材を分散溶媒中に分散させる際に、ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する（工程（Ⅰ））。これにより、充填材の表面の一部あるいは全部に、極薄いラテックス相が生成し、工程（ⅠⅠ）において残りのゴムラテックス溶液と混合する際、充填材の再凝集を防止することができ、かつゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥する工程（ⅠⅠⅠ - (a)）においても、充填材の再凝集を抑制することができる。その結果、充填材が均一に分散し、経時的にも充填材の分散安定性に優れたゴムウエットマスターバッチが得られる。

40

【 0 0 1 1 】

50

なお、上記ゴムウエットマスターバッチの製造工程では、単に充填材を分散溶媒中に分散させてスラリー溶液を製造する場合に比べて、スラリー溶液中の充填材の分散性に優れ、かつ充填材の再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性にも優れるという効果も奏する。

【 0 0 1 2 】

上記第1の製造方法では、さらに、得られたゴムウエットマスターバッチと、天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを主成分とするドライゴムとを乾式混合する工程（I V）とを有する。かかる工程（I V）を経ることで、発熱性および耐疲労性が顕著に向上した未加硫ゴム組成物を製造することができる。かかる原因は明らかではないが、おそらく天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分（天然ゴム）のT_gとドライゴムのT_gとが近いこと、乾式混合時にこれらが十分に相溶し易くなり、その結果、得られる未加硫ゴム組成物の発熱性および耐疲労性が顕著に向上するものと推定される。

10

【 0 0 1 3 】

なお、本発明において「乾式混合」とは、例えばゴムウエットマスターバッチ、ドライゴムなどの少なくとも2成分以上の混合成分を、混合成分全体の水分量を5%以下とした状態で混合することを意味する。かかる乾式混合の具体的手法としては、例えばバンパリーミキサー、オープンロール、コニーターなどの混練機を使用して混合する方法が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

上記第1の製造方法では、前記工程（I）において、前記スラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材の90%体積粒径（D₉₀）が31μm以上であることが好ましい。かかる構成によれば、スラリー溶液中の充填材の分散性に優れ、かつ充填材の再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性に優れると共に、最終的な加硫ゴムの発熱性、耐久性およびゴム強度にも優れた未加硫ゴム組成物を製造することができる。なお、本発明において、ゴムラテックス粒子が付着した充填材のD₉₀は、充填材に加えて、付着したゴムラテックス粒子も含めて測定した値を意味するものとする。

20

【 0 0 1 5 】

上記第1の製造方法では、前記工程（I）において、添加する前記ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、前記充填材との質量比で0.5~10%であることが好ましい。また、前記工程（I）において、添加する前記ゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、0.5~5質量%であることが好ましい。これらの構成によれば、未加硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、ゴムラテックス粒子を充填材に確実に付着させつつ、充填材の分散度合いを高めたゴムウエットマスターバッチが得られる。

30

【 0 0 1 6 】

上記第1の製造方法では、前記工程（I V）において、前記ゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分の全量をA、前記ドライゴム中のゴム成分の全量をBとしたとき、A : B = 90 : 10 ~ 70 : 30であることが好ましい。かかる構成によれば、発熱性および耐疲労性がより向上した未加硫ゴム組成物を製造することができる。

40

【 0 0 1 7 】

上記第1の製造方法では、前記工程（I V）において、未加硫ゴム組成物中のゴム成分の全量を100質量部としたとき、さらにカーボンブラックを0~5質量部を含有することが好ましい。かかる構成によれば、発熱性および耐疲労性がバランス良く向上した未加硫ゴム組成物を製造することができる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明に係る未加硫ゴム組成物の第2の製造方法は、少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加

50

することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ⅰ）と、前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ⅠⅠ）と、凝固剤として二酸化炭素を用いて、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固することにより、充填材含有ゴムラテックス凝固物を製造する工程（ⅠⅠⅠ - (b1)）と、前記充填材含有ゴムラテックス凝固物を脱水・乾燥することにより、前記充填材含有ゴムラテックス凝固物中に含まれるアンモニウム塩を除去して、前記ゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅠⅠⅠ - (b2)）とを有することを特徴とする。

【0019】

上記第2の製造方法によれば、未加硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、充填材を分散溶媒中に分散させる際に、ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する（工程（Ⅰ））。これにより、充填材の表面の一部あるいは全部に、極薄いラテックス相が生成し、工程（ⅠⅠ）において残りのゴムラテックス溶液と混合する際、充填材の再凝集を防止することができる。次いで、凝固剤として二酸化炭素を用いて、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固する際（工程（ⅠⅠⅠ - (b1)））、天然ゴムラテックスの安定剤として作用するアンモニアと、二酸化炭素との反応により、充填材含有ゴムラテックス凝固物中に、副生成物として炭酸水素アンモニウム塩などのアンモニウム塩が生成する。しかしながら、工程（ⅠⅠⅠ - (b2)）の脱水・乾燥時の加熱により、充填材含有ゴムラテックス凝固物中に含まれるアンモニウム塩が分解・揮発するため、充填材含有ゴムラテックス凝固物を未加硫状態に保ちつつ、アンモニウム塩を除去することができる。その結果、発熱性および耐疲労性が顕著に向上しつつ、アンモニウム塩の含有量が低減されたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物を製造することができる。

【0020】

上記第2の製造方法では、前記工程（Ⅰ）において、前記スラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材の90%体積粒径（D90）が31μm以上であることが好ましい。かかる構成によれば、スラリー溶液中の充填材の分散性に優れ、かつ充填材の再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性に優れると共に、最終的な加硫ゴムの発熱性、耐久性およびゴム強度にも優れた未加硫ゴム組成物を製造することができる。

【0021】

上記第2の製造方法では、前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、前記充填材との質量比で0.25~10%であることが好ましい。また、前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、0.2~5質量%であることが好ましい。これらの構成によれば、未加硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、ゴムラテックス粒子を充填材に確実に付着させつつ、充填材の分散度合いを高めたゴムウエットマスターバッチが得られる。

【0022】

上記第2の製造方法において、前記凝固剤として、二酸化炭素ガス、二酸化炭素含有水、またはドライアイスを用いることが好ましい。ゴムウエットマスターバッチの製造工程において、これらの凝固剤を使用することにより、アンモニウム塩の含有量が低減されたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物、確實かつ簡便に製造することができる。

【0023】

さらに、本発明に係る未加硫ゴム組成物の第3の製造方法は、少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、前記充

10

20

30

40

50

充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ⅰ）と、前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ⅠⅠ）と、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液に微細気泡を添加し、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液中に含まれるアンモニアを除去することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、前記ゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅠⅠⅠ-（c））を有することを特徴とする。

【0024】

上記第3の製造方法によれば、未加硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、充填材を分散溶媒中に分散させる際に、ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する（工程（Ⅰ））。これにより、充填材の表面の一部あるいは全部に、極薄いラテックス相が生成し、工程（ⅠⅠ）において残りのゴムラテックス溶液と混合する際、充填材の再凝集を防止することができる。次いで、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液に微細気泡を添加し、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に含まれるアンモニアを除去しつつ凝固する（ⅠⅠⅠ-（c））。かかる工程（ⅠⅠⅠ-（c））では、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液に添加された微細気泡の圧壊（キャビテーション現象）による衝撃波と、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液への微細気泡高充填によるガスの高濃度化とにより、ゴムラテックス溶液中に安定剤として存在するアンモニアとの接触面積が増加し、アンモニアが揮発・除去される。これにより、ギ酸や硫酸などの強酸や塩化アルミニウムなどの塩からなる凝固剤を使用することなく、ゴムラテックス溶液の安定剤として作用するアンモニアを除去することができるため、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固することができる。その結果、従来の凝固剤を使用する方法では問題となっていたアンモニウム塩が殆ど残存しないゴムウエットマスターバッチを製造することができる。なお、上記ゴムウエットマスターバッチの製造工程によれば、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固する工程において、アンモニウム塩が殆ど発生しないため、従来の凝固剤を使用する方法では必要であった、ゴムウエットマスターバッチの洗浄工程も不要となる。

【0025】

上記第3の製造方法では、前記工程（Ⅰ）において、前記スラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材の90%体積粒径（D90）が31μm以上であることが好ましい。かかる構成によれば、スラリー溶液中の充填材の分散性に優れ、かつ充填材の再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性に優れると共に、最終的な加硫ゴムの発熱性、耐久性およびゴム強度にも優れた未加硫ゴム組成物を製造することができる。

【0026】

上記第3の製造方法では、前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、前記充填材との質量比で0.5～10%であることが好ましい。また、前記工程（Ⅰ）において、添加する前記ゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、0.5～5質量%であることが好ましい。これらの構成によれば、未加硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、ゴムラテックス粒子を充填材に確実に付着させつつ、充填材の分散度合いを高めたゴムウエットマスターバッチが得られる。

【0027】

上記第3の製造方法において、前記微細気泡の平均気泡径が、100μm以下であること、前記微細気泡の平均個数が、50000個/m¹以上であること、さらに前記微細気泡が、空気または二酸化炭素を主成分とする気体からなる微細気泡であることが好ましい

10

20

30

40

50

。かかる構成によれば、ゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物をより
確実かつ簡便に製造することができる。

【 0 0 2 8 】

上記第 1 ~ 第 3 の製造方法において、前記工程 (I) が、あらかじめ前記ゴムラテック
ス溶液の少なくとも一部と前記分散溶媒とを混合した後、前記充填材を添加し、分散させ
ることにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有する前記スラリー溶液を
製造する工程であることが好ましい。第 1 ~ 第 3 の製造方法によれば、工程 (I) におい
て、より確実かつより均一にゴムラテックス粒子が充填材に付着する。これにより、未加
硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、ゴムラテック
クス粒子を充填材に確実に付着させつつ、充填材の分散度合いをさらに高めたゴムウエ
ットマスターバッチが得られる。

10

【 0 0 2 9 】

上記第 1 ~ 第 3 の製造方法において、前記工程 (I I I - (a))、(I I I - (b))、
または (I I I - (c)) 後に得られる前記ゴムウエットマスターバッチが、ゴム 1
0 0 質量部に対して充填材を 4 0 ~ 8 0 質量部含有することが好ましい。この場合、未加
硫ゴム組成物の原料となるゴムウエットマスターバッチの製造工程において、充填材の分
散度合いと、加硫ゴムとしたときの発熱性、耐久性およびゴム強度とを、バランス良く向
上したゴムウエットマスターバッチを製造することができる。

【 0 0 3 0 】

上記第 1 ~ 第 3 の製造方法において、前記充填材が、カーボンブラックであることが好
ましい。また、前記ゴムラテックス溶液が、天然ゴムラテックス溶液であることが好まし
い。これらの場合、充填材の分散度合いをより確実に高め、かつ加硫ゴムとしたときの発
熱性、耐久性およびゴム強度をさらに向上した未加硫ゴム組成物を製造することができ
る。

20

【 0 0 3 1 】

本発明に係る未加硫ゴム組成物は、上記第 1 ~ 第 3 の製造方法により製造されたもの
である。かかる未加硫ゴム組成物は、充填材が均一に分散し、経時的な充填材の分散安定性
に優れているため、発熱性、耐久性およびゴム強度に優れた加硫ゴムの原料となり得る。

【 0 0 3 2 】

上記未加硫ゴム組成物において、ゴム 1 0 0 質量部に対して前記充填材を 4 0 ~ 8 0 質
量部含有することが好ましい。かかる未加硫ゴム組成物は、充填材の分散度合いと、加硫
ゴムとしたときの発熱性、耐久性およびゴム強度とが、バランス良く向上する。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

本発明に係る未加硫ゴム組成物の第 1 の製造方法は、少なくとも充填材、分散溶媒、お
よび天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウ
エットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、前記充填材を前
記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加するこ
とにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する
工程 (I) と、前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴム
ラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程 (I I) と
、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、
ゴムウエットマスターバッチを製造する工程 (I I I - (a)) と、前記ゴムウエットマ
スターバッチと、天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを主成分とするドライゴム
とを乾式混合する工程 (I V) とを有する。

40

【 0 0 3 4 】

本発明において、充填材とは、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、炭酸カル
シウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウムなど、ゴム工業において通常使用される
無機充填材を意味する。上記無機充填材の中でも、本発明においてはカーボンブラックを
特に好適に使用することができる。

50

【0035】

カーボンブラックとしては、例えばSAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなど、通常のゴム工業で使用されるカーボンブラックの他、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの導電性カーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックは、通常のゴム工業において、そのハンドリング性を考慮して造粒された、造粒カーボンブラックであってもよく、未造粒カーボンブラックであってもよい。

【0036】

分散溶媒としては、特に水を使用することが好ましいが、例えば有機溶媒を含有する水であってもよい。

【0037】

ゴムラテックス溶液としては、天然ゴムラテックス溶液および合成ゴムラテックス溶液を使用することができる。

【0038】

天然ゴムラテックス溶液は、植物の代謝作用による天然の生産物であり、特に分散溶媒が水である、天然ゴム/水系のものが好ましい。本発明において使用する天然ゴムラテックス中の天然ゴムの数平均分子量は、200万以上であることが好ましく、250万以上であることがより好ましい。合成ゴムラテックス溶液としては、例えばスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレングムを乳化重合により製造したものがあ

【0039】

以下に、本発明に係る未加硫ゴム組成物の第1の製造方法について具体的に説明する。特に、本実施形態では、充填材としてカーボンブラック、ゴムラテックス溶液として、天然ゴムラテックス溶液を使用した例について説明する。この場合、カーボンブラックの分散度合いが非常に高く、かつ加硫ゴムとしたときの発熱性、耐久性およびゴム強度をさらに向上したゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物を製造することができる。また天然ゴムラテックスについては濃縮ラテックスやフィールドラテックスといわれる新鮮ラテックスなど区別なく使用できる。

【0040】

(1) 工程(I)

工程(I)では、カーボンブラックを分散溶媒中に分散させる際に、天然ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する。天然ゴムラテックス溶液は、あらかじめ分散溶媒と混合した後、カーボンブラックを添加し、分散させても良い。また、分散溶媒中にカーボンブラックを添加し、次いで所定の添加速度で、天然ゴムラテックス溶液を添加しつつ、分散溶媒中でカーボンブラックを分散させても良く、あるいは分散溶媒中にカーボンブラックを添加し、次いで何回かに分けて一定量の天然ゴムラテックス溶液を添加しつつ、分散溶媒中でカーボンブラックを分散させても良い。天然ゴムラテックス溶液が存在する状態で、分散溶媒中にカーボンブラックを分散させることにより、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造することができる。工程(I)における天然ゴムラテックス溶液の添加量としては、使用する天然ゴムラテックス溶液の全量(工程(I)および工程(II)で添加する全量)に対して、0.075~12質量%が例示される。

【0041】

工程(I)では、添加する天然ゴムラテックス溶液の固形分(ゴム)量が、カーボンブラックとの質量比で0.25~15%であることが好ましく、0.5~6%であることが好ましい。また、添加する天然ゴムラテックス溶液中の固形分(ゴム)濃度が、0.2~5質量%であることが好ましく、0.25~1.5質量%であることがより好ましい。これらの場合、天然ゴムラテックス粒子をカーボンブラックに確実に付着させつつ、カーボンブラックの分散度合いを高めたゴムウエットマスターバッチを製造することができる。

【0042】

工程（Ⅰ）において、天然ゴムラテックス溶液存在下でカーボンブラックおよび分散溶媒を混合する方法としては、高せん断ミキサー、ハイシアームキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどの一般的な分散機を使用してカーボンブラックを分散させる方法が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

上記「高せん断ミキサー」とは、ローターとステーターとを備えるミキサーであって、高速回転が可能なローターと、固定されたステーターと、の間に精密なクリアランスを設けた状態でローターが回転することにより、高せん断作用が働くミキサーを意味する。このような高せん断作用を生み出すためには、ローターとステーターとのクリアランスを 0 . 8 mm 以下とし、ローターの周速を 5 m / s 以上とすることが好ましい。このような高せん断ミキサーは、市販品を使用することができ、例えば S I L V E R S O N 社製「ハイシアームキサー」が挙げられる。

10

【 0 0 4 4 】

本発明においては、天然ゴムラテックス溶液存在下でカーボンブラックおよび分散溶媒を混合し、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する際、カーボンブラックの分散性向上のために界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、ゴム業界において公知の界面活性剤を使用することができ、例えば非イオン性界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤などが挙げられる。また、界面活性剤に代えて、あるいは界面活性剤に加えて、エタノールなどのアルコールを使用しても良い。ただし、界面活性剤を使用した場合、最終的な加硫ゴムのゴム物性が低下することが懸念されるため、界面活性剤の配合量は、天然ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量 1 0 0 質量部に対して、2 質量部以下であることが好ましく、1 質量部以下であることがより好ましく、実質的に界面活性剤を使用しないことが好ましい。

20

【 0 0 4 5 】

工程（Ⅰ）において製造されるスラリー溶液中、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックは、9 0 % 体積粒径（ μm ）（「D 9 0」）が、3 1 μm 以上であることが好ましく、3 5 μm 以上であることがより好ましい。この場合、スラリー溶液中のカーボンブラックの分散性に優れ、かつカーボンブラックの再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性に優れると共に、最終的な加硫ゴムの発熱性、耐久性およびゴム強度にも優れる。

30

【 0 0 4 6 】

（ 2 ）工程（ⅠⅠ）

工程（ⅠⅠ）では、スラリー溶液と、残りの天然ゴムラテックス溶液とを混合して、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する。スラリー溶液と、残りの天然ゴムラテックス溶液とを液相で混合する方法は特に限定されるものではなく、スラリー溶液および残りの天然ゴムラテックス溶液とを高せん断ミキサー、ハイシアームキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどの一般的な分散機を使用して混合する方法が挙げられる。必要に応じて、混合の際に分散機などの混合系全体を加温してもよい。

40

【 0 0 4 7 】

残りの天然ゴムラテックス溶液は、次工程（ⅠⅠⅠ - （ a ））での乾燥時間・労力を考慮した場合、工程（Ⅰ）で添加した天然ゴムラテックス溶液よりも固形分（ゴム）濃度が高いことが好ましく、具体的には固形分（ゴム）濃度が 1 0 ~ 6 0 質量% であることが好ましく、2 0 ~ 3 0 質量% であることがより好ましい。

【 0 0 4 8 】

（ 3 ）工程（ⅠⅠⅠ - （ a ））

工程（ⅠⅠⅠ - （ a ））では、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥する。凝固・乾燥方法としては、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液中に凝固剤を含有させて、凝固

50

後に乾燥させる凝固乾燥方法であってもよく、凝固させることなく乾燥させる乾固方法であってもよい。

【0049】

凝固乾燥方法で使用する凝固剤としては、ゴムラテックス溶液の凝固用として通常使用されるギ酸、硫酸などの酸や、塩化ナトリウムなどの塩を使用することができる。

【0050】

カーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液の乾燥方法としては、オープン、真空乾燥機、エアードライヤーなどの各種乾燥装置を使用することができる。

【0051】

本発明においては、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックを含有するスラリー溶液と天然ゴムラテックス溶液とを液相で混合して得られた天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液中に、凝集剤を含有させた後、得られた凝集体を回収し、乾燥させてもよい。凝集剤としては、ゴムラテックス溶液の凝集剤として公知のものを限定なく使用でき、具体的には例えば、カチオン性凝集剤が挙げられる。

10

【0052】

工程(III-(a))後に得られるゴムウエットマスターバッチは、ゴム100質量部に対して充填材を40~80質量部含有することが好ましい。この場合、充填材の分散度合いと、加硫ゴムとしたときの発熱性および耐久性とを、バランス良く向上したゴムウエットマスターバッチを製造することができる。

20

【0053】

工程(III-(a))後に得られる天然ゴムウエットマスターバッチは、含有するカーボンブラックが均一に分散し、経時的なカーボンブラックの分散安定性に優れる。

【0054】

(4)工程(IV)

工程(IV)において、天然ゴムウエットマスターバッチとドライゴムとを、必要に応じて40~160に加熱した状態で乾式混合する。かかる工程(IV)において、天然ゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分の全量をA、ドライゴム中のゴム成分の全量をBとしたとき、 $A:B=90:10\sim70:30$ であることが好ましく、ゴム組成物中のゴム成分の全量を100質量部としたとき、さらにカーボンブラックを0~5質量部を含有することが好ましい。

30

【0055】

工程(IV)において天然ゴムウエットマスターバッチとドライゴムとを乾式混合する際に、必要に応じて硫黄系加硫剤、加硫促進剤、シリカ、シランカップリング剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進助剤、加硫遅延剤、有機過酸化物、老化防止剤、ワックスやオイルなどの軟化剤、加工助剤などの通常ゴム工業で使用される配合剤を配合しても良い。

【0056】

硫黄系加硫剤としての硫黄は通常のゴム用硫黄であればよく、例えば粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などを用いることができる。本発明に係るゴム組成物における硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.3~6.5質量部であることが好ましい。硫黄の含有量が0.3質量部未満であると、加硫ゴムの架橋密度が不足してゴム強度などが低下し、6.5質量部を超えると、特に耐熱性および耐久性の両方が悪化する。加硫ゴムのゴム強度を良好に確保し、耐熱性と耐久性をより向上するためには、硫黄の含有量がゴム成分100質量部に対して1.5~5.5質量部であることがより好ましく、2~4.5質量部であることがさらに好ましい。

40

【0057】

加硫促進剤としては、ゴム加硫用として通常用いられる、スルフェンアミド系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤などの加硫促進剤を単独、または

50

適宜混合して使用しても良い。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して1～5質量部であることがより好ましく、1.5～4質量部であることがさらに好ましい。

【0058】

老化防止剤としては、ゴム用として通常用いられる、芳香族アミン系老化防止剤、アミン-ケトン系老化防止剤、モノフェノール系老化防止剤、ビスフェノール系老化防止剤、ポリフェノール系老化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系老化防止剤、チオウレア系老化防止剤などの老化防止剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。老化防止剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して1～5質量部であることがより好ましく、2～4.5質量部であることがさらに好ましい。

【0059】

上述したとおり、工程(III-(a))後に製造されたゴムウエットマスターバッチは、含有する充填材が均一に分散し、経時的な充填材の分散安定性に優れることから、これを用いて製造された未加硫ゴム組成物も、やはり含有する充填材が均一に分散し、経時的な充填材の分散安定性に優れる。特に、この未加硫ゴム組成物を用いて製造された空気入りタイヤ、具体的にはトレッドゴム、サイドゴム、プライもしくはベルトコーティングゴム、またはビードフィラーゴムに本発明に係るゴム組成物を使用した空気入りタイヤは、充填材が良好に分散したゴム部を有することとなるため、例えば転がり抵抗が低減され、かつ発熱性、耐久性およびゴム強度に優れる。

【0060】

次に、本発明に係る未加硫ゴム組成物の第2の製造方法について説明する。第2の製造方法は、少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程(I)と、前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程(II)と、凝固剤として二酸化炭素を用いて、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固することにより、充填材含有ゴムラテックス凝固物を製造する工程(III-(b1))と、前記充填材含有ゴムラテックス凝固物を脱水・乾燥することにより、前記充填材含有ゴムラテックス凝固物中に含まれるアンモニウム塩を除去して、前記ゴムウエットマスターバッチを製造する工程(III-(b2))とを有する。第2の製造方法において、工程(I)および工程(II)は第1の製造方法と同様である。

【0061】

(5)工程(III-(b1))

工程(III-(b1))では、凝固剤として二酸化炭素を用いる。特に入手が容易であり、かつ簡便に取り扱い可能な二酸化炭素としては、二酸化炭素ガス、二酸化炭素含有水、またはドライアイスが挙げられる。ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固するためには、固形分(ゴム成分)を60質量%含有するゴムラテックス溶液1Lに対して、二酸化炭素ガスであれば8L(27、1気圧での体積)以上、二酸化炭素含有水であればガスボリューム(CO₂GV)で2.0以上のものを1L以上、ドライアイスであれば15g以上使用することが好ましい。二酸化炭素ガス、二酸化炭素含有水、およびドライアイスそれぞれの使用量の上限については、特に制限はない。本発明において「ガスボリューム(CO₂GV)」とは、対象となる一定量の水から二酸化炭素ガスを完全に抜き出した場合に発生する二酸化炭素ガス量が、その一定量の水の何倍に相当するかを表す。例えば、2.8ガスボリュームとは、1Lの水に2.8Lの二酸化炭素ガスが含まれることを意味する。

【0062】

ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に凝固剤としての二酸化炭素を添加し、混合しつつ凝固する方法は特に限定されるものではなく、混合液に対し

10

20

30

40

50

て主として推力を与えるプロペラ型などの攪拌羽根を備えたものを用いることができるほか、ブレード型の羽根からなるチョッパーのように、主としてせん断力を与える破碎羽根を備えたものを用いることも可能である。また高せん断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどの一般的な分散機を使用して混合する方法も挙げられる。必要に応じて、混合の際に混合機などの混合系全体を10～100に温調してもよい。

【0063】

(6)工程(III-(b2))

工程(III-(b2))では、工程(III-(b1))で得られた充填材含有ゴムラテックス凝固物を含むラテックス溶液を脱水・乾燥することにより、充填材含有ゴムラテックス凝固物中に含まれるアンモニウム塩を除去して、ゴムウエットマスターバッチを製造する。脱水方法としては、メッシュや遠心分離などを利用した公知の手法により、充填材含有ゴムラテックス凝固物を含むラテックス溶液から、充填材含有ゴムラテックス凝固物と水分とを分離する方法が挙げられる。乾燥方法としては、充填材含有ゴムラテックス凝固物を必要に応じて機械的に攪拌しつつ、加熱する方法が挙げられる。乾燥時の加熱温度としては、充填材含有ゴムラテックス凝固物を未加硫状態に保ちつつ、水分率を十分に低減可能な温度、具体的には100～150が好ましい。乾燥時の加熱により、充填材含有ゴムラテックス凝固物中に含まれる炭酸水素アンモニウム塩(分解温度58)などのアンモニウム塩が分解・揮発する。これにより、ゴムウエットマスターバッチを製造することができる。乾燥後のゴムウエットマスターバッチの水分率は、1.5%以下とすることが好ましい。

【0064】

ゴムウエットマスターバッチの製造工程において得られたゴムウエットマスターバッチは、アンモニウム塩が低減されている。具体的には、ゴムウエットマスターバッチ中の充填材を除いた成分中、アンモニウム塩が0.4質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下に低減されている。したがって、かかるゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物は、接着性、発熱性および補強性が要求される空気入りタイヤ、特にスチール用トッピングゴムの原料として有用である。

【0065】

工程(III-(b2))の後、得られたゴムウエットマスターバッチにおいて、必要に応じて硫黄系加硫剤、加硫促進剤、シリカ、シランカップリング剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤、加硫遅延剤、有機過氧化物、老化防止剤、ワックスやオイルなどの軟化剤、加工助剤などの通常ゴム工業で使用される配合剤を配合することにより、本発明に係る未加硫ゴム組成物を製造することができる。使用可能な硫黄系加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤およびその配合量などは、第1の製造方法と同様である。

【0066】

また、上記各成分の配合方法は特に限定されず、硫黄系加硫剤、および加硫促進剤などの加硫系成分以外の配合成分を予め混練してマスターバッチとし、残りの成分を添加してさらに混練する方法、各成分を任意の順序で添加し混練する方法、全成分を同時に添加して混練する方法などのいずれでもよい。なお、必要に応じて、工程(III-(b2))の後、第1の製造方法における工程(IV)を設けても良い。

【0067】

次に、本発明に係る未加硫ゴム組成物の第3の製造方法について説明する。第3の製造方法は、少なくとも充填材、分散溶媒、および天然ゴムラテックスを主成分とするゴムラテックス溶液を原料として得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の製造方法であって、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程(I)と、前記スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程(II)と、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴ

ムラテックス溶液に微細気泡を添加し、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液に含まれるアンモニアを除去することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、前記ゴムウエットマスターバッチを製造する工程（III - (c)）を有する。第3の製造方法において、工程（I）および工程（II）は第1の製造方法と同様である。

【0068】

（7）工程（III - (c)）

工程（III - (c)）では、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液に微細気泡を添加する。微細気泡を構成する気体としては、空気、二酸化炭素、窒素、アルゴン、酸素、またはヘリウムなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。上記の中でも、空気または二酸化炭素を使用した場合、充填材含有ゴムラテックス凝固物をより確実かつ簡便に製造することができるため好ましい。

10

【0069】

ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に微細気泡を添加する方法としては、当業者に公知の手法により行うことができる。例えば、機械的攪拌を行い、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に渦を発生させることにより微細気泡を発生（添加）する方法、あるいは円周方向に水を送流し発生する旋回流の旋回中心が負圧になることを利用して空気を自吸し気相を引きちぎる旋回液流式、ガイドペーンにより気液2送流を螺旋状に誘導し、管内部に固定されたキノコ状突起により破碎するスタティックミキサー式、気体と液体が共存する状態を乱流にして、気体をせん断するように気泡として分離するエジェクター式、絞り部に気液を同時に流し、液流速の急激な変化により精製した衝撃波で大気泡が破碎されるベンチュリー式、加圧した水中に一旦気体を溶かし、急激に減圧することで発生する加圧溶解式、微細孔を通して圧縮空気を液体中に送り出す細孔法式、ローターを外周部のステーターの中で高速回転させることによりガスを自吸させ発生する回転式、気泡を加振させて水分子が引き離され、空洞発生することにより発生する超音波式、窒素と水蒸気の混合蒸気をノズルで吹き込むことで、水蒸気が凝縮し、凝縮しない窒素の気泡生成する蒸気圧縮式、水の電気分解により酸素と水素の微細気泡発生する電気分解式により、微細気泡を添加する方法などが挙げられる。

20

【0070】

ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に微細気泡を添加する方法としては、市販の微細気泡発生装置を好適に使用することができる。微細気泡発生装置として、具体的には例えば、ニクニ社製マイクロバブルジェネレーターMBG20ND07Z-1HH000型、ルーツ社製Pilot Plantシリーズ9000型、パイ・クリーン社製YJ-07型、オーラテック社製タイプ1, 3などが挙げられる。本発明においては、これらの装置を含む循環系プラントを製造し、例えばゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を40L/min程度で循環させつつ、これらの装置により微細気泡を発生（添加）することが好ましい。

30

【0071】

ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固し、かつ得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の加硫ゴムの接着性、発熱性、および補強性を向上するためには、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に添加する微細気泡の平均気泡径は100 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以下であることがより好ましく、20 μ m以下であることがさらに好ましい。なお、微細気泡の平均気泡径が小さいほど、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固でき、かつ得られたゴムウエットマスターバッチの加硫ゴムの接着性、発熱性、および補強性が向上するため、微細気泡の平均気泡径の下限は特に限定されるものではない。

40

【0072】

さらに、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固し

50

、かつ得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の加硫ゴムの接着性、発熱性、および補強性を向上するためには、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に添加する微細気泡の平均個数は50000個/ml以上であることが好ましく、70000個/ml以上であることがより好ましく、100000個/ml以上であることがさらに好ましい。なお、微細気泡の平均個数が多いほど、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固でき、かつ得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の加硫ゴムの接着性、発熱性、および補強性が向上するため、微細気泡の平均個数の上限は特に限定されるものではない。

【0073】

10

微細気泡の平均気泡径および平均個数の算出方法としては、例えば所定の倍率（例えば10～1000倍）にて微細気泡の写真画像を撮影し、この画像処理により一定面積当りの微細気泡の平均気泡径を算出（あるいは一定面積当りの個数から換算した平均個数を算出）する方法が挙げられる。

【0074】

ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固するためには、固形分（ゴム成分）を60質量%含有するゴムラテックス溶液1Lに対して、微細気泡を25L（27、1気圧での体積）以上使用することが好ましい。なお、微細気泡の使用量が多いほど、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を確実に凝固でき、かつ得られたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物の加硫ゴムの接着性、発熱性、および補強性が向上するため、微細気泡の使用量の上限は特に限定されるものではない。

20

【0075】

本発明に係る第3の製造方法においては、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液中に微細気泡を添加しつつ、必要に応じてゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を混合してもよい。混合方法は特に限定されるものではなく、主として推力を与えるプロペラ型などの攪拌羽根を備えたものを用いることができるほか、ブレード型の羽根からなるチョッパーのように、主としてせん断力を与える破碎羽根を備えたものを用いることも可能である。また高せん断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどの一般的な分散機を使用して混合する方法も挙げられる。必要に応じて、混合の際に分散機などの混合系全体を10～100に温調してもよい。

30

【0076】

凝固工程の後、必要に応じて充填材含有ゴムラテックス凝固物を脱水・乾燥することにより、ゴムウエットマスターバッチを製造する。脱水方法としては、メッシュや遠心分離などを利用した公知の手法により、充填材含有ゴムラテックス凝固物を含むラテックス溶液から、充填材含有ゴムラテックス凝固物と水分とを分離する方法が挙げられる。乾燥方法としては、充填材含有ゴムラテックス凝固物を必要に応じて機械的に攪拌しつつ、加熱する方法が挙げられる。乾燥時の加熱温度としては、充填材含有ゴムラテックス凝固物を未加硫状態に保ちつつ、水分率を十分に低減可能な温度、具体的には100～150が好ましい。乾燥後の充填材含有ゴムラテックス凝固物の水分率は、1.5%以下とすることが好ましい。

40

【0077】

工程（III - (c)）後に得られたゴムウエットマスターバッチは、アンモニウム塩が殆ど残存しない。具体的には、ゴムウエットマスターバッチ中、アンモニウム塩が0.4質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下に低減されている。したがって、かかるゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物は、接着性、発熱性および補強性が要求される空気入りタイヤ、特にスチール用トップピングゴムの原料として有用である。

【0078】

50

工程（ I I I - (c) ）の後、得られたゴムウエットマスターバッチにおいて、必要に応じて硫黄系加硫剤、加硫促進剤、シリカ、シランカップリング剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進助剤、加硫遅延剤、有機過酸化物、老化防止剤、ワックスやオイルなどの軟化剤、加工助剤などの通常ゴム工業で使用される配合剤を配合することにより、本発明に係る未加硫ゴム組成物を製造することができる。使用可能な硫黄系加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤およびその配合量などは、第 1 の製造方法と同様である。

【 0 0 7 9 】

また、上記各成分の配合方法は特に限定されず、硫黄系加硫剤、および加硫促進剤などの加硫系成分以外の配合成分を予め混練してマスターバッチとし、残りの成分を添加してさらに混練する方法、各成分を任意の順序で添加し混練する方法、全成分を同時に添加して混練する方法などのいずれでもよい。なお、必要に応じて、工程（ I I I - (c) ）の後、第 1 の製造方法における工程（ I V ）を設けても良い。

10

【実施例】

【 0 0 8 0 】

以下に、この発明の第 1 の製造方法～第 3 の製造方法の実施例を記載してより具体的に説明する。

【 0 0 8 1 】

(A) 第 1 の製造方法

(使用原料)

a) カーボンブラック

20

カーボンブラック「 N 3 3 0 」；「シースト 3」（東海カーボン社製）

b) 分散溶媒 水

c) 天然ゴムラテックス溶液

天然ゴムフィールドラテックス； Golden Hope 社製（ D R C = 3 0 . 5 % ）を蒸留水で希釈した 2 5 % 濃度溶液

d) 凝固剤 ギ酸（一級 8 5 %、1 0 % 溶液を希釈して、p H 1 . 2 に調整したもの）、
「ナカライテスク社製」

e) ドライゴム

天然ゴム 「 R S S # 3 」 (タイ産)

f) 酸化亜鉛 3 号亜鉛華（三井金属社製）

30

g) ステアリン酸 「工業用ステアリン酸」

h) ワックス 「マイクロクリスタリンワックス」、

i) 老化防止剤

(A) 芳香族アミン系老化防止剤 N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン（「アンテージ 6 C」、川口化学工業社製）

(B) 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキノリン重合体（「ノンフレックス R D」、精工化学社製）

j) 硫黄 「 5 % オイル処理硫黄 」

k) 加硫促進剤

(A) 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 「サンセラ C M」（三新化学工業社製）

40

(B) 1 , 3 - ジフェニルグアニジン 「ノクセラ D」（大内新興化学社製）

【 0 0 8 2 】

実施例 1

0 . 5 質量%に調整した希薄ラテックス水溶液に、表 1 に記載の配合量となるようにカーボンブラックを添加し、これに P R I M I X 社製口ボミックスを使用してカーボンブラックを分散させることにより（該口ボミックスの条件：9 0 0 0 r p m、3 0 分）、表 1 に記載の天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 B を製造した（工程（ I ））。工程（ I ）で製造した天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液の D 9 0 は 4 5 μ m であり、工程（ I ）でのゴムラテックス溶

50

液の固形分（ゴム）量（カーボンブラックとの質量比）は1%であった。

【0083】

【表1】

天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液の種類	カーボンブラックの種類	カーボンブラック量 (対ゴム100質量部)	工程(I)でのゴムラテックス溶液の固形分(ゴム)濃度 添加せず	工程(I)でのゴムラテックス溶液の固形分(ゴム)量 (カーボンブラックとの質量比) 添加せず	ゴムラテックス粒子が付着した充填材のD90(μm)
A	N330	50	添加せず	1	8
B	N330	50	0.5	5	45
C	N330	50	2.5		79

【0084】

次に、工程(I)で製造された天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液Bに、残りの天然ゴムラテックス溶液（固形分（ゴム）濃度25質量%となるように水を添加して調整されたもの）を、工程(I)で使用した天然ゴムラテックス溶液と合わせて、固形分（ゴム）量で90質量部となるように添加し、次いでSANYO社製家庭用ミキサーSM-L56型を使用して混合し（ミキサー条件11300rpm、30分）、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液を製造した（工程(II)）。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

工程 (I I) で製造された天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液に、凝固剤としての蟻酸を 3 質量部添加し、凝固物をスエヒロ E P M 社製スクリュプレス V - 0 1 型で水分率 1 . 5 % 以下まで乾燥することにより、天然ゴムウエットマスターバッチを製造した (工程 (I I I - (a))) 。

【 0 0 8 6 】

得られた天然ゴムウエットマスターバッチ 9 0 質量部とドライゴム (天然ゴム) 1 0 質量部とを、表 2 に記載のカーボンブラックおよび各種添加剤と共に、バンバリーミキサーを用いて乾式混合することにより、実施例 1 に係るゴム組成物を製造した (工程 (I V)) 。

10

【 0 0 8 7 】

実施例 2

2 . 5 質量 % に調整した希薄ラテックス水溶液に、表 1 に記載の配合量となるようにカーボンブラックを添加し、これに P R I M I X 社製口ボミックスを使用してカーボンブラックを分散させることにより (該口ボミックスの条件 : 9 0 0 0 r p m 、 3 0 分) 、表 1 に記載の天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 C を製造した (工程 (I)) 。工程 (I) で製造した天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液の D 9 0 は 7 9 μ m であり、工程 (I) でのゴムラテックス溶液の固形分 (ゴム) 量 (カーボンブラックとの質量比) は 5 % であった。

【 0 0 8 8 】

天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 C を使用し、得られた天然ゴムウエットマスターバッチとドライゴム (天然ゴム) との配合比を表 2 に記載の比率に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、ゴム組成物を製造した (工程 (I I) ~ 工程 (I V)) 。

20

【 0 0 8 9 】

比較例 1 ~ 2

比較例 1 では、天然ゴムウエットマスターバッチに代えて、ドライゴムのみを使用してゴム組成物とした。また、比較例 2 では、工程 (I) および工程 (I I) において、あらかじめ天然ゴムラテックス溶液の少なくとも一部と分散溶媒とを混合した後、カーボンブラックを添加することに代えて、カーボンブラックをあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液を製造し、これに天然ゴムラテックスを全量添加することにより、カーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液を製造した天然ゴムウエットマスターバッチを使用してゴム組成物とした。

30

【 0 0 9 0 】

(評価)

評価は、各ゴム組成物を所定の金型を使用して、150 で 30 分間加熱、加硫して得られたゴムについて行った。

【 0 0 9 1 】

(加硫ゴムの発熱性)

J I S K 6 2 6 5 に準じて、製造した加硫ゴムの発熱性を、損失正接 \tan により評価した。なお、 \tan は、U B M 社製レオスペクトロメーター E 4 0 0 0 を使用し、5 0 H z 、 8 0 、動的歪 2 % の状態で測定し、その測定値を指標化した。評価は、比較例 2 を 1 0 0 としたときの指数評価で示し、数値が小さいほど発熱性が低く、良好であることを意味する。

40

【 0 0 9 2 】

(加硫ゴムのゴム強度 (T B))

J I S 3 号ダンベルを使用して作製したサンプルを J I S - K 6 2 5 1 に準拠して、引張強さ (T B (M P a)) を測定した。評価は、比較例 2 の T B の測定値を 1 0 0 として指標化した。T B の数値が大きいほど、ゴム強度が高く、良好であることを意味する。

【 0 0 9 3 】

50

(加硫ゴムの耐疲労性)

製造した加硫ゴムの耐疲労性を、JIS K 6260に準拠して評価した。評価は、比較例2を100としたときの指数評価で示し、数値が大きいほど良好な耐疲労性を示す。

【0094】

【表2】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
フィールドラテックス(ゴム成分として)		-	100	90	80
天然ゴム(ドライゴム)		100	-	10	20
凝固法	蟻酸(10質量%ギ酸)	-	3	3	3
カーボンブラック	N330(最終配合物フィラー量)	50	(50)	(50)	(50)
	フィラーズラー種	(-)	A	B	C
酸化亜鉛		3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2
ワックス		2	2	2	2
老化防止剤	(A)	2	2	2	2
	(B)	1	1	1	1
硫黄		2	2	2	2
加硫促進剤	(A)	1.5	1.5	1.5	1.5
	(B)	0.5	0.5	0.5	0.5
(ゴムラテックス粒子が付着した)充填材のD90(μm)		(-)	8	45	79
発熱性($\tan \delta$)		125	100	85	80
ゴム強度(TB)		92	100	99	101
耐疲労性		69	100	100	98

【0095】

表2の結果から、比較例1および比較例2に比べて、実施例1および実施例2では、発熱性、耐久性およびゴム強度、特に発熱性に優れた加硫ゴムが得られることがわかる。

【0096】

(B)第2の製造方法

(使用原料)

a)カーボンブラック

カーボンブラック「N330」；「シースト3」(東海カーボン社製)

b)分散溶媒 水

c)天然ゴムラテックス溶液

天然ゴムフィールドラテックス；Golden Hope社製(DRC=30.5%)を蒸留水で希釈した25%濃度溶液

d)酸化亜鉛 3号亜鉛華(三井金属社製)

e)ステアリン酸 「工業用ステアリン酸」

f)ワックス 「マイクロクリスタリンワックス」

g)老化防止剤

(A)芳香族アミン系老化防止剤 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(「アンテージ6C」、川口化学工業社製)

(B)2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体(「ノンフレックスRD」、精工化学社製)

h)硫黄 「5%オイル処理硫黄」

i)加硫促進剤

(A)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「サンセラ-CM」(三新化学工業社製)

(B)1,3-ジフェニルグアニジン「ノクセラ-D」(大内新興化学社製)

j)凝固剤

二酸化炭素含有水 0-1気圧の二酸化炭素ガス(大陽日酸社製)を圧力容器(196kPa耐圧タンク)中で2.0ガスボリュームまたは4.5ガスボリューム溶解した水

【 0 0 9 7 】

実施例 3 ~ 4

0.5 質量%に調整した希薄ラテックス水溶液に、表 1 に記載の配合量となるようにカーボンブラックを添加し、これに P R I M I X 社製口ボミックスを使用してカーボンブラックを分散させることにより（該口ボミックスの条件：9000rpm、30分）、表 1 に記載の天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 B を製造した（工程（I））。工程（I）で製造した天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液の D90 は 45 μm であり、工程（I）でのゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量（カーボンブラックとの質量比）は 1%であった。

【 0 0 9 8 】

次に、工程（I）で製造された天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 B に、残りの天然ゴムラテックス溶液（固形分（ゴム）濃度 25 質量%となるように水を添加して調整されたもの）を、工程（I）で使用した天然ゴムラテックス溶液と合わせて、固形分（ゴム）量で 100 質量部となるように添加し、次いで S A N Y O 社製家庭用ミキサー S M - L 5 6 型を使用して混合し（ミキサー条件 11300rpm、30分）、カーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液を製造した（工程（II））。

【 0 0 9 9 】

カーボンブラック含有天然ゴムラテックスを S A N Y O 社製家庭用ミキサー S M - L 5 6 型を用いて攪拌（11300rpm）した状態で、天然ゴムラテックスの固形分（ゴム成分）100 質量部に対し、凝固剤として二酸化炭素を表 3 に記載の比率で添加し、添加終了後 3 分間攪拌を続けることにより、カーボンブラック含有ゴムラテックス凝固物を製造した（工程（III）-（b1））。

【 0 1 0 0 】

工程（III）-（b1）で得られたカーボンブラック含有ゴムラテックス凝固物を含むラテックス溶液を、130 に加熱しつつ、スエヒロ E P M 社製スクリュプレス V - 0 1 型を使用して水分率が 1.5%以下となるまで脱水・乾燥することにより、実施例 3 ~ 4 に係る天然ゴムウエットマスターバッチを製造した（工程（III）-（b2））。

【 0 1 0 1 】

得られた天然ゴムウエットマスターバッチと各種添加剤とを、表 3 に記載の配合比にて、パンバリーミキサーを用いて乾式混合することにより、未加硫ゴム組成物を製造した。

【 0 1 0 2 】

比較例 1 ~ 2

比較例 1 では、天然ゴムウエットマスターバッチに代えて、ドライゴムのみを使用してゴム組成物とした。また、比較例 2 では、工程（I）および工程（II）において、あらかじめ天然ゴムラテックス溶液の少なくとも一部と分散溶媒とを混合した後、カーボンブラックを添加することに代えて、カーボンブラックをあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液を製造し、これに天然ゴムラテックスを全量添加することにより、カーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液を製造した天然ゴムウエットマスターバッチを使用してゴム組成物とした。

【 0 1 0 3 】

（評価）

評価は、各ゴム組成物を所定の金型を使用して、150 で 30 分間加熱、加硫して得られたゴムについて行った。

【 0 1 0 4 】

（加硫ゴムの発熱性）

J I S K 6 2 6 5 に準じて、製造した加硫ゴムの発熱性を、損失正接 \tan により評価した。なお、 \tan は、U B M 社製レオスペクトロメーター E 4 0 0 0 を使用し、50Hz、80、動的歪 2% の状態で測定し、その測定値を指標化した。評価は、比較例 2 を 100 としたときの指数評価で示し、数値が小さいほど発熱性が低く、良好である

10

20

30

40

50

ことを意味する。

【0105】

(加硫ゴムのゴム強度(TB))

JIS 3号ダンベルを使用して作製したサンプルをJIS-K 6251に準拠して、引張強さ(TB(MPa))を測定した。評価は、比較例2のTBの測定値を100として指標化した。TBの数値が大きいほど、ゴム強度が高く、良好であることを意味する。

【0106】

(加硫ゴムの耐疲労性)

製造した加硫ゴムの耐疲労性を、JIS K 6260に準拠して評価した。評価は、比較例2を100としたときの指数評価で示し、数値が大きいほど良好な耐疲労性を示す。

【0107】

【表3】

		比較例1	比較例2	実施例3	実施例4
フィールドラテックス(ゴム成分として)		-	100	100	100
天然ゴム(ドライゴム)		100	-	-	-
凝固法	蟻酸(10質量%ギ酸)	-	3	-	-
	2 CO ₂ GV	-	-	1	-
	4.5 CO ₂ GV	-	-	-	0.5
カーボンブラック	N330(最終配合物フィラー量)	50	(50)	(50)	(50)
	フィラーズラー種	(-)	A	B	B
酸化亜鉛		3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2
ワックス		2	2	2	2
老化防止剤	(A)	2	2	2	2
	(B)	1	1	1	1
硫黄		2	2	2	2
加硫促進剤	(A)	1.5	1.5	1.5	1.5
	(B)	0.5	0.5	0.5	0.5
(ゴムラテックス粒子が付着した)充填材のD90(μm)		(-)	8	45	45
発熱性(tan δ)		125	100	88	86
ゴム強度(TB)		92	100	106	110
耐疲労性		69	100	105	103

【0108】

表3の結果から、比較例1および比較例2に比べて、実施例3および実施例4では、発熱性、耐久性およびゴム強度に優れた加硫ゴムが得られることがわかる。

【0109】

(C) 第3の製造方法

(使用原料)

a) カーボンブラック

カーボンブラック「N330」; 「シート3」(東海カーボン社製)

b) 分散溶媒 水

c) 天然ゴムラテックス溶液

天然ゴムフィールドラテックス; Golden Hope社製(DRC=30.5%)を蒸留水で希釈した25%濃度溶液

d) 酸化亜鉛 3号亜鉛華(三井金属社製)

e) ステアリン酸 「工業用ステアリン酸」

f) ワックス 「マイクロクリスタリンワックス」

g) 老化防止剤

(A) 芳香族アミン系老化防止剤 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(「アンテージ6C」、川口化学工業社製)

(B) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体(「ノンフレッ

10

20

30

40

50

クスRD」、精工化学社製)

h) 硫黄 「5%オイル処理硫黄」

i) 加硫促進剤

(A) 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 「サンセラーCM」(三新化学工業社製)

(B) 1,3-ジフェニルグアニジン 「ノクセラーD」(大内新興化学社製)

j) 微細気泡を構成する気体

大気ガス(空気)

二酸化炭素ガス(太陽日酸社製)

【0110】

10

実施例5

0.5質量%に調整した希薄ラテックス水溶液に、表1に記載の配合量となるようにカーボンブラックを添加し、これにPRIMIX社製口ボミックスを使用してカーボンブラックを分散させることにより(該口ボミックスの条件:9000rpm、30分)、表1に記載の天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液Bを製造した(工程(I))。工程(I)で製造した天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液のD90は45 μ mであり、工程(I)でのゴムラテックス溶液の固形分(ゴム)量(カーボンブラックとの質量比)は1%であった。

【0111】

次に、工程(I)で製造された天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液Bに、残りの天然ゴムラテックス溶液(固形分(ゴム)濃度25質量%となるように水を添加して調整されたもの)を、工程(I)で使用した天然ゴムラテックス溶液と合わせて、固形分(ゴム)量で100質量部となるように添加し、次いでSANYO社製家庭用ミキサーSM-L56型を使用して混合し(ミキサー条件11300rpm、30分)、カーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液を製造した(工程(II))。

20

【0112】

工程(II)にて攪拌処理後、引き続きニクニ社製マイクロバブルジェネレーターMGB20ND07Z-1HH000型を通して循環させつつ微細気泡を発生(添加)させることにより、カーボンブラック含有天然ゴムラテックスを凝固させた(工程(III-(c)))。微細気泡を構成する気体として大気ガス(空気)を使用した。なお、表4中の微細気泡の量は、ラテックス1L当りに添加した微細気泡(L)を意味する。

30

【0113】

凝固工程で得られたカーボンブラック含有天然ゴムラテックス凝固物を含むラテックス溶液を、130 に加熱しつつ、スエヒロEPM社製スクリュプレスV-01型を使用して水分率が1.5%以下となるまで脱水・乾燥することにより、天然ゴムウエットマスターバッチを製造した。

【0114】

得られた天然ゴムウエットマスターバッチと各種添加剤とを、表4に記載の配合比にて、パンバリーミキサーを用いて乾式混合することにより、実施例5に係る未加硫ゴム組成物を製造した。

40

【0115】

実施例6~7

2.5質量%に調整した希薄ラテックス水溶液に、表1に記載の配合量となるようにカーボンブラックを添加し、これにPRIMIX社製口ボミックスを使用してカーボンブラックを分散させることにより(該口ボミックスの条件:9000rpm、30分)、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液Cを製造した(工程(I))。工程(I)で製造した天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液のD90は79 μ mであり、工程(I)でのゴムラテックス溶液の固形分(ゴム)量(カーボンブラックとの質量比)は5%であった。

50

【 0 1 1 6 】

天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 C を使用し、大気ガスの平均気泡径および平均個数を表 4 に記載の値に変更したこと以外は、実施例 5 と同様の方法により、実施例 6 に係るゴム組成物を製造した（工程（ I I ）～工程（ I V ））。また、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液 C を使用し、大気ガスに代えて二酸化炭素ガスを使用したこと以外は、実施例 5 と同様の方法により、実施例 7 に係るゴム組成物を製造した（工程（ I I ）～工程（ I V ））。

【 0 1 1 7 】

比較例 1 ～ 2

比較例 1 では、天然ゴムウエットマスターバッチに代えて、ドライゴムのみを使用して 10
ゴム組成物とした。また、比較例 2 では、工程（ I ）および工程（ I I ）において、あらかじめ天然ゴムラテックス溶液の少なくとも一部と分散溶媒とを混合した後、カーボンブラックを添加することに代えて、カーボンブラックをあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液を製造し、これに天然ゴムラテックスを全量添加することにより、カーボンブラック含有天然ゴムラテックス溶液を製造した天然ゴムウエットマスターバッチを使用してゴム組成物とした。

【 0 1 1 8 】

（評価）

評価は、各ゴム組成物を所定の金型を使用して、150 で30分間加熱、加硫して得られたゴムについて行った。 20

【 0 1 1 9 】

（加硫ゴムの発熱性）

J I S K 6 2 6 5 に準じて、製造した加硫ゴムの発熱性を、損失正接 \tan により評価した。なお、 \tan は、UBM社製レオスペクトロメーター E 4 0 0 0 を使用し、50Hz、80、動的歪2%の状態で測定し、その測定値を指標化した。評価は、比較例 2 を 1 0 0 としたときの指数評価で示し、数値が小さいほど発熱性が低く、良好であることを意味する。

【 0 1 2 0 】

（加硫ゴムのゴム強度（ T B ））

J I S 3 号ダンベルを使用して作製したサンプルを J I S - K 6 2 5 1 に準拠して、 30
引張強さ（ T B （ M P a ））を測定した。評価は、比較例 2 の T B の測定値を 1 0 0 とし
て指標化した。 T B の数値が大きいほど、ゴム強度が高く、良好であることを意味する。

【 0 1 2 1 】

（加硫ゴムの耐疲労性）

製造した加硫ゴムの耐疲労性を、 J I S K 6 2 6 0 に準拠して評価した。評価は、比較例 2 を 1 0 0 としたときの指数評価で示し、数値が大きいほど良好な耐疲労性を示す。

【 0 1 2 2 】

【表 4】

フィールドラテックス(ゴム成分として)		比較例1	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7
天然ゴム(ドライゴム)		100	100	100	100	100
凝固法	蟻酸(10質量%ギ酸)	-	3	-	-	-
	大気ガス微細気泡 L/ラテックス1L	-	-	15	15	-
	二酸化炭素ガス	-	-	-	-	10
	平均気泡径: μm	(-)	(-)	(100)	(50)	(50)
	平均個数: 万個/ml	(-)	(-)	(10)	(1000)	(50)
カーボンブラック	N330(最終配合物フィラー量)	50	(50)	(50)	(50)	(50)
	フィラー種	(-)	A	B	C	C
酸化亜鉛		3	3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2	2
ワックス		2	2	2	2	2
老化防止剤	(A)	2	2	2	2	2
	(B)	1	1	1	1	1
硫黄		2	2	2	2	2
加硫促進剤	(A)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(ゴムラテックス粒子が付着した)充填材のD90(μm)		(-)	8	45	79	79
発熱性($\tan \delta$)		125	100	88	81	80
ゴム強度(TB)		92	100	105	103	105
耐疲労性		69	100	104	107	105

10

【0123】

表4の結果から、比較例1および比較例2に比べて、実施例5～実施例7では、発熱性、耐久性およびゴム強度に優れた加硫ゴムが得られることがわかる。

20

【要約】

【課題】充填材が均一に分散し、経時的な充填材の再凝集が抑制されたゴムウエットマスターバッチを含有する未加硫ゴム組成物であって、発熱性、耐久性およびゴム強度に優れた加硫ゴムの原料となる未加硫ゴム組成物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】充填材を分散溶媒中に分散させる際に、ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程と、スラリー溶液と、残りのゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程と、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥して、ゴムウエットマスターバッチを製造する工程と、ゴムウエットマスターバッチと、天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを主成分とするドライゴムとを乾式混合する工程とを有する。

30

【選択図】 なし

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-099625(JP,A)
特開2006-213804(JP,A)
特開2011-016874(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28
C08K 3/00-13/08
C08L 7/00-21/02