(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3628138号
(P3628138)
(45)発行日　平成17年3月9日(2005.3.9)　(24)登録日　平成16年12月17日(2004.12.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08K 5/09	C08K 5/09
C08K 5/092	C08K 5/092
C08L 7/00	C08L 7/00

請求項の数 8　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-72045
(22)出願日　平成9年3月25日(1997.3.25)
(65)公開番号　特開平10-265611
(43)公開日　平成10年10月6日(1998.10.6)
審査請求日　平成14年7月24日(2002.7.24)

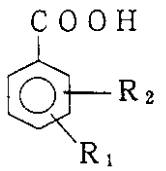
(73)特許権者　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　100112335
弁理士　藤本　英介
(72)発明者　野原　大輔
東京都小平市小川東町３－２－７－３０４

審査官　中川　淳子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】天然ゴム素練り用添加剤、及びその添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、並びにその素練り方法により製造された天然ゴム

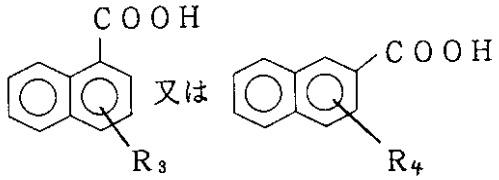
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）で表される安息香酸類、下記一般式（II）で表されるナフトエ酸類及び下記一般式（III）で表されるジカルボン酸類の中から選択される少なくとも一つの化合物からなる天然ゴムのゲル量を低減することを特徴とする天然ゴム素練り用添加剤。
【化１】



……（Ｉ）

（式（Ｉ）中のR_1，R_2は、夫々－Ｈ、－CH_3、－CH_2CH_3、－$C(CH_3)_3$、－NH_2、－ＯＨ、－ＳＨ、－NO_2、－ＳＨ、－NO_2、－ＣＯＰｈ、－Ｂｒ、－Ｃｌ－$CH_2CH_2CH_3$、－$CH(CH_3)_2$、－OCH_3、－OC_2H_5基であり、同一でも異っていてもよい。）

【化２】

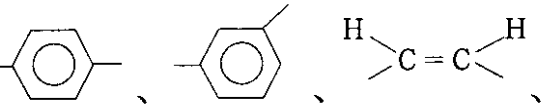
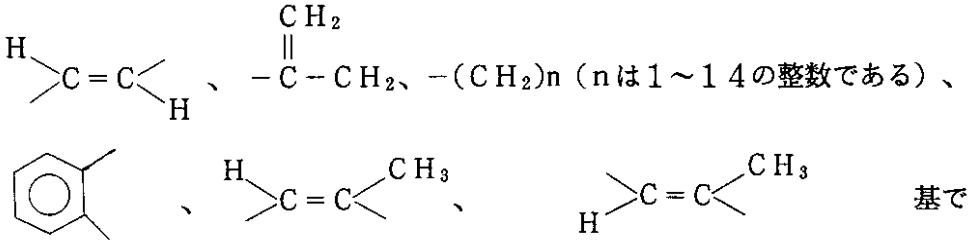


……（Ⅱ）

（式（Ⅱ）中のR_3，R_4は、－H、－OH、$-NH_2$基である。）

【化３】

$HOOC-R_5-COOH$ ……（Ⅲ）

（式（Ⅲ）中のR_5は、、、基である。）

【請求項２】
前記一般式（Ｉ）で表される安息香酸類がｐ－トルイル酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸である請求項１記載の天然ゴム素練り用添加剤。
【請求項３】
前記一般式（III）で表されるジカルボン酸類がテレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、アジピン酸である請求項１記載の天然ゴム素練り用添加剤。
【請求項４】
素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、請求項１～３の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤を０．０１～２０重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減してなる天然ゴムの素練り方法。
【請求項５】
素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、請求項１～３の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤を０．０１～５重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減してなる天然ゴムの素練り方法。
【請求項６】
素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、請求項１～３の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤を０．０１～２重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減してなる天然ゴムの素練り方法。
【請求項７】
請求項４～６の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤に素練り促進剤を併用してなる天然ゴムの素練り方法。
【請求項８】
請求項４～７の何れか一つに記載の天然ゴムの素練り方法により製造された天然ゴム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、天然ゴムの分子量を低下させずゲル量を低減する天然ゴム素練り用添加剤、及

びその添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、並びにその素練り方法により製造された天然ゴムに関する。

【０００２】

【従来の技術】

一般に、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品は、加硫剤、補強剤等の種々の配合剤が混合されているが、この混合作業やゴム製品の成型作業性を容易にするため、まず生ゴムの素練り工程が不可欠である。

この素練りは、単なる機械的な素練りによっても生ゴムの分子切断による分子量低下が生じてゴムが可塑化されるが、このような機械的な素練りは非常に大きな電力、労力、時間を要している。

従って、ゴム業界では、素練り促進剤が使用されることは一般に良く知られているところである。

【０００３】

従来、素練り促進剤として芳香族環に置換されているチオフェノールやジスルフィド等が使用されている。

しかしながら、この素練り促進剤を使用すると可塑化が進み、ゴムの粘度は低下するが、それと同時に分子鎖を切断し、そのゴムを加硫して得られた加硫ゴムの破壊物性が低下してしまうという課題がある。

【０００４】

一方、天然ゴム中には分子鎖の絡み合い、天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるゲルが存在し、このゲル分が生ゴムの粘度上昇（貯蔵硬化等）あるいはゴム配合剤の分散不良を引き起こす原因となっている。

通常の素練りにより、このゲル分は若干減少するが、同時に分子鎖を切断するために、前記同様の課題が起こっているのが現状である。

【０００５】

このように天然ゴムの分子量を低下させずに選択的にゲル量を低減する技術は今まで存在しないのである。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の課題に鑑み、これを解消することであり、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減する天然ゴム素練り用添加剤、及びその添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、並びにその素練り方法により製造された天然ゴムを提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

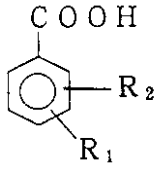
本発明者は、上記従来の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の化合物に天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減する効果があることが判明し、さらに研究を続けた結果、目的の天然ゴム素練り用添加剤、及びその添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、並びにその素練り方法により製造された天然ゴムを得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

【０００８】

すなわち、本発明は、次の(1)～(8)に存する。

(1) 下記一般式（Ｉ）で表される安息香酸類、下記一般式（II）で表されるナフトエ酸類及び下記一般式（III）で表されるジカルボン酸類の中から選択される少なくとも一つの化合物からなる天然ゴムのゲル量を低減することを特徴とする天然ゴム素練り用添加剤。

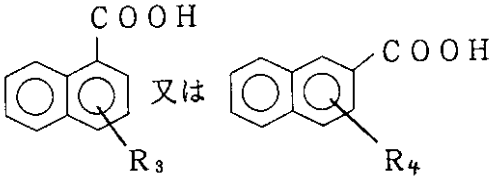
【化４】



……（Ⅰ）

（式（Ⅰ）中のR_1，R_2は、夫々－H、－CH_3、－CH_2CH_3、－$C(CH_3)_3$、－NH_2、－OH、－SH、－NO_2、－SH、－NO_2、－COPh、－Br、－Cl、－$CH_2CH_2CH_3$、－$CH(CH_3)_2$、－OCH_3、－OC_2H_5基であり、同一でも異っていてもよい。）

【化５】

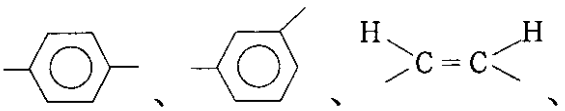


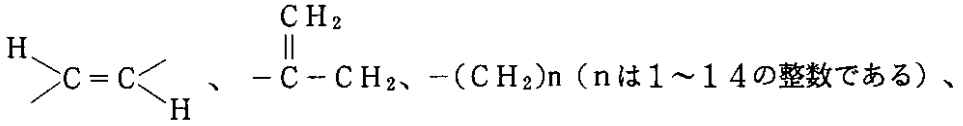
……（Ⅱ）

（式（Ⅱ）中のR_3，R_4は、－H、－OH、－NH_2基である。）

【化６】

$HOOC-R_5-COOH$ ……（Ⅲ）

（式（Ⅲ）中のR_5は、、

、

基である。）

(2) 前記一般式（Ⅰ）で表される安息香酸類がｐ－トルイル酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸である上記(1)記載の天然ゴム素練り用添加剤。

(3) 前記一般式（III）で表されるジカルボン酸類がテレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、アジピン酸である上記(1)記載の天然ゴム素練り用添加剤。

(4) 素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、上記(1)～(3)の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤を０．０１～２０重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減してなる天然ゴムの素練り方法。

(5) 素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、上記(1)～(3)の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤を０．０１～５重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減してなる天然ゴムの素練り方法。

(6) 素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、上記(1)～(3)の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤を０．０１～２重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減してなる天然ゴムの素練り方法。

(7) 上記(4)～(6)の何れか一つに記載の天然ゴム素練り用添加剤に素練り促進剤を併用し

てなる天然ゴムの素練り方法。
(8) 上記(2)～(7)の何れか一つに記載の天然ゴムの素練り方法により製造された天然ゴム。

【０００９】
以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。
本発明の天然ゴム素練り用添加剤は、前記一般式（Ｉ）で表される安息香酸類、前記一般式（II）で表されるナフトエ酸類及び前記一般式（III）で表されるジカルボン酸類の中から選択される少なくとも一つの化合物からなる天然ゴムのゲル量を低減することを特徴とするものである。
本発明の天然ゴム素練り用添加剤は、天然ゴムの素練り工程で添加することにより、天然ゴムのゲル量を低減することができることとなる。

【００１０】
前記一般式（Ｉ）で表される安息香酸類としては、ｐ－トルイル酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸、アントラニル酸、ｐ－アミノ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、ｏ－ベンゾイル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸等が例示される。
また、その中でも本発明の効果が大きく、低コストで、昇華性がない点で、ｐ－トルイル酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸が好ましい。

【００１１】
前記一般式（II）で表されるナフトエ酸類としては、α－ナフトエ酸、β－ナフトエ酸、β－オキシナフトエ酸等が例示される。

【００１２】
また、前記一般式（III）で表されるジカルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、アジピン酸、マレイン酸、シトラコン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が例示される。
更に、その中でも本発明効果が大きく、低コストである点でテレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、アジピン酸が好ましい。

【００１３】
本発明の天然ゴムの素練り方法は、素練り中の天然ゴム１００重量部に対し、前記一般式（Ｉ）で表される安息香酸類、前記一般式（II）で表されるナフトエ酸類及び前記一般式（III）で表されるジカルボン酸類の中から選択される少なくとも一つの化合物を０．０１～２０重量部配合して天然ゴムのゲル量を低減することを特徴とするものである。
各種酸（化合物）の配合量を天然ゴム成分１００重量部に対して、０．０１～２０重量部としたのは、その配合量が０．０１重量部未満では本発明の目的とする所望の効果を得ることができず、一方、２０重量部を越えると、その増量に見合った効果が得られないばかりではなく、加硫ゴムの破壊特性などに悪影響を及ぼし、好ましくない効果をもたらすからである。
使用する天然ゴムの種類・グレード等により上記配合量は、上記配合範囲で変動するものであるが、上記配合範囲の中では、コスト、ハンドリングの面から、好ましくは、０．０１～５重量部、更に好ましくは、０．０１～２重量部が望ましい。

【００１４】
また、本発明の天然ゴムの素練り方法においては、上述の各種酸（化合物）を単独又は２種以上で配合してもよいものである。
このように構成される本発明の天然ゴムの素練り方法により、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減することができる。

【００１５】
更に、本発明の天然ゴムの素練り方法では、通常、素練り促進剤（しゃく解剤）として使用されているチオフェノールやジスルフィド等を本発明の添加剤に置き換えて用いることができる。なお、通常のしゃく解剤の量は、本発明の添加剤の添加量の１０重量％以下とする必要がある。これは１０重量％を越えて添加すると分子鎖切断の悪影響が大きくなるためである。

【００１６】
上記天然ゴムの素練り方法により製造された天然ゴムは、天然ゴム中の分子鎖の絡み合い、並びに、天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるゲルが除去されているので、ゴム配合剤の分散不良を引き起こすこともなく、更に加硫して得られた加硫ゴムの破壊物性も低下することがないものとなる。
【００１７】
【実施例】
以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。
【００１８】
（実施例１～９及び比較例１～４）
下記表１に示す配合内容（重量部）でバンバリーミキサーにて素練り条件をスタート温度８０℃で９０秒間として素練りした。
得られた素練りゴムのゲル量・分子量を下記方法により測定した。これらの結果を下記表１に示す。なお、天然ゴムは、ＲＳＳ３号を使用した。
【００１９】
（素練りゴムのゲル量の測定）
素練りゴムのゲル量は、ゴム０．２ｇをトルエン６０ccに浸漬し、室温で２４時間放置した。
その後、遠心分離器によりゲル分を分離し、減圧乾燥器にて溶媒を揮発させた後、ゲル重量を測定した。
【００２０】
（素練りゴムの分子量の測定）
素練りゴムの分子量は、ゴム０．０３ｇをＴＨＦ３０ccに溶解させ、室温で２４時間放置した後、ＴＯＳＯＨ社製ＧＰＣ（GEL PERMEATION CHROMATOGRAPH）により測定した。
【００２１】
【表１】

	比較例				実施例								
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9
天然ゴム	100*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸の種類	—	—	—	—	I-①	I-②	II-①	III-①	III-②	III-③	I-①	I-②	III-③
配合量(phr)	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5
しゃく解剤種類	—	—	A	B	—	—	—	—	—	—	A	B	—
配合量(phr)			0.88	0.88							0.02	0.02	
ゲル量 (%)	25.0	21.0	10.0	10.5	8.5	8.9	9.5	10.2	9.8	8.0	7.2	7.3	9.5
分子量(Mw)(*10E6)	1.80	1.60	1.10	1.12	1.62	1.58	1.64	1.59	1.65	1.62	1.50	1.50	1.60

上記表中の略号等は、下記のとおりである。
＊1　：素練りなし
I－①：p－トルイル酸
I－②：p－t－ブチル安息香酸
II－①：α－ナフトエ酸
III－①：テレフタル酸
III－②：イソフタル酸
III－③：アジピン酸
A　：ノクタイザーＳＳ(大内新興化学工業株式会社製)
B　：ペンタクロロチオフェノール

【００２２】
（表１の考察）
総論的にみると、本発明範囲となる実施例１～９は、従来技術である比較例１～４に較べて、分子量を低下させずにゲル量を低減することができることが判明した。
個別的にみると、比較例１は、素練りなしの天然ゴムの場合であり、この場合はゲル量が多く、比較例２は、通常の素練りをした天然ゴムの場合であり、この場合もゲル量が多く、分子量も低下することが判る。また、比較例３及び４は、通常のしゃく解剤を添加して素練りをした天然ゴムの場合であり、この場合は、ゲル量が減少するが、分子量も著しく低下することが判る。
これに対し、実施例１～６及び実施例９は、本発明の添加剤を使用して素練りをした天然ゴムの場合であり、この場合は、分子量を低下することなく、ゲル量を著しく減少できることが判明した。
また、実施例７及び８は、本発明の添加剤の一部を素練り促進剤で置換して素練りをした天然ゴムの場合であり、この場合は、天然ゴムの分子量をそれほど低下させずにゲル量を低減することができることが判明した。

【００２３】
【発明の効果】
請求項１～３の発明によれば、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減することができる天然ゴム素練り用添加剤が提供される。
請求項４～６の発明によれば、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減することができる天然ゴムの素練り方法が提供される。
請求項７の発明によれば、本発明の添加剤の一部を素練り促進剤で置換することにより、素練り時間を短縮して天然ゴムの分子量をそれほど低下させずにゲル量を低減することができる天然ゴムの素練り方法が提供される。
請求項８の発明によれば、ゴム配合剤の分散不良を引き起こすこともなく、更に加硫して得られた加硫ゴムの破壊物性も低下することがない天然ゴムが提供される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－３０６２１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１１３０４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１６１５４０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０２３１４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１４９４４６（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－０５１３３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４７－０４３０４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08K 5/09-5/098
C08L 7/00-7/02