(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3608857号
(P3608857)
(45)発行日　平成17年1月12日(2005.1.12)　(24)登録日　平成16年10月22日(2004.10.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08L 9/00　C08L 9/00
C08K 9/02　C08K 9/02

請求項の数 4　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-277851
(22)出願日　平成7年10月25日(1995.10.25)
(65)公開番号　特開平9-118781
(43)公開日　平成9年5月6日(1997.5.6)
審査請求日　平成14年4月8日(2002.4.8)

(73)特許権者　000006714
横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋５丁目３６番１１号
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也
(72)発明者　川添　真幸
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内
(72)発明者　川面　哲司
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）ジエン系ゴム成分のラテックス１００重量部（固形分として）並びに（ｂ）表面に無定形シリカを付着させたゴム補強用カーボンブラックのスラリー１０～２５０重量部（固形分として）の混合物を凝固剤で凝固せしめて成るゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物。

【請求項２】

無定形シリカ付着前のゴム補強用カーボンブラックがオイルファーネス法により製造されたＧＰＦ乃至ＳＡＦグレードである請求項１に記載のゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物。

【請求項３】

無定形シリカの含有量が表面処理カーボンブラックの０．１～２５重量％である請求項１又は２に記載のゴム組成物。

【請求項４】

（ｉ）ゴム補強用カーボンブラックを水に分散させて水スラリーとし、この水スラリーに珪酸ナトリウム及び酸を撹拌下に添加して、カーボンブラックの表面にシリカを付着せしめ、次に

（ii）（ａ）ジエン系ゴムのラテックス１００重量部（固形分として）と（ｂ）工程（ｉ）で得た表面にシリカを付着させたゴム補強用カーボンブラックのスラリー１０～２５０重量部（固形分として）を混合し、更に

（iii）工程（ii）で得た混合物に凝固剤を添加して凝固せしめる
各工程を含んでなるゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム補強用の表面処理カーボンブラックを含むゴムマスターバッチ組成物に関し、更に詳しくはジエン系ゴムと表面に無定形シリカを付着させたゴム補強用表面処理カーボンブラックとを含むゴムマスターバッチ組成物に関する。前記ゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物はタイヤのキャップトレッドやサイドトレッドなどのタイヤ材料をはじめとしてベルトコンベア、産業用ゴムロール、ホースなどの各種ゴム製品用として使用することができる。

【０００２】

【従来の技術】

タイヤ業界などのゴム業界においては、ゴム補強用として使用されているカーボンブラックを予じめ湿式カーボンブラックマスターバッチ法を用いてゴムと混合して、カーボンブラックのゴムへの混練工程の簡素化やゴム中へのカーボンブラックの分散性の改良が行われて来た（例えば特開昭５９－４９２４７号公報及び特開昭６３－４３９３７号公報参照）。ところで、近年、優れたシランカップリング剤の出現によりシリカをカーボンブラックの代わりに配合することが行われている。シリカは、カーボンブラックに比べて、高温（６０℃付近）でのｔａｎδが低く、低温（０℃付近）でのｔａｎδが高いという特性を持つため、例えばタイヤトレッド用ゴム組成物に用いた場合、低転がり抵抗でかつグリップ力の高いタイヤが製造できるという利点がある。しかしながら、シリカは、カーボンブラックに比べて耐摩耗性に劣り、また電気伝導度が低いために、例えばタイヤ用に使用すると走行中にタイヤが帯電し、ラジオなどの電子機器にノイズを発生させたり、場合によっては誤動作を生じるなどの種々の問題があった。

【０００３】

顔料などの表面にシリカなどを被覆して分散性を改良したり、耐候性を向上させたりすることは、例えば特公昭５０－１４２５４号公報や特公平７－３０２６９号公報などに提案されているが、いずれもゴム補強用としてカーボンブラックの表面にシリカを付着せしめることについては言及していない。

【０００４】

シリカをゴム組成物に配合するに際しては、シリカは混練中の分散が進行しづらく混練加工におおくの労力を必要とするため、カーボンブラックのようなマスターバッチ化が望まれている。ところが、シリカはその凝集ｐＨ（約４～７）がゴムラテックスの凝集ｐＨ域（約２．５～３）と異なる等の理由により、従来、満足な湿式シリカマスターバッチができなかった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、シリカのもつ優れたｔａｎδ温度依存性を備えかつ耐摩耗性が良好で、しかも低電気伝導度に起因する問題のないゴム補強用シリカ表面処理カーボンブラックのゴムマスターバッチ組成物を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、（ａ）ジエン系ゴム成分のラテックス１００重量部（固形分として）並びに（ｂ）表面に無定形シリカを付着させたゴム補強用カーボンブラックのスラリー１０～２５０重量部（固形分として）の混合物を凝固剤で凝固せしめて成るゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物が提供される。かかるゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物は、（ｉ）ゴム補強用カーボンブラックを水に分散させて水スラリーとし、この水スラリーに珪酸ナトリウム及び酸を撹拌下に添加して、カーボンブラックの表面にシリカを付着せしめ、次に（ii）（ａ）ジエン系ゴムのラテックス１００重量部

（固形分として）と（ｂ）工程（ｉ）で得た表面にシリカを付着させたゴム補強用カーボンブラックのスラリー１０～２５０重量部（固形分として）を混合し、更に（iii）工程（ii）で得た混合物に凝固剤を添加して凝固せしめることによって製造することができる。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記したように、シリカのもつ優れたｔａｎδ温度依存性を備えかつ耐摩耗性が良好で、しかも低電気伝導度に起因する問題のない、全く新規なゴム補強用表面処理カーボンブラックをジエン系ゴムラテックスと共に凝固させることにより、湿式法でシリカ含有ゴムマスターバッチ組成物を得ることに成功した。

【０００８】

本発明において使用するゴム補強用シリカ表面処理カーボンブラックの製造用原料物質として使用されるゴム補強用カーボンブラックとしては、従来からタイヤ用その他のゴム補強用カーボンとして汎用されている任意のカーボンブラックを用いることができる。好ましいカーボンブラックはオイルファーネス法によって製造されたＧＰＦ～ＳＡＦグレードのゴム補強用カーボンブラックで、ゴム組成物の用途により、使い分け、または２種類以上をブレンド使用することができる。

【０００９】

本発明に従ったシリカ表面処理カーボンブラックは例えば以下のようにして製造することができる。即ちゴム補強用カーボンブラックを先ず水に分散させる。カーボンブラックの分散性をよくするために、適当な分散剤（例えばメタノール、各種界面活性剤）を添加して均一なスラリーとする。次に得られたカーボンブラックの水スラリーにカーボンブラックの表面に付着させんとするシリカの量に相当する珪酸ナトリウムを、例えば水溶液の形で攪拌下に添加する。なお、カーボンブラック表面に付着させるシリカの量には特に限定はないが、好ましくは、シリカ表面処理カーボンブラック重量当り０．１～２５重量％である。シリカ付着量が多すぎるとゴムラテックスとの凝固が困難となる傾向がある。一方、珪酸ナトリウム水溶液と同時に添加珪酸ナトリウムを中和する目的で酸（例えば硫酸、塩酸、硝酸など）を攪拌下に添加する。酸水溶液の添加と珪酸ナトリウムの添加とは同時にほぼ同量づつ行うのが好ましい。好ましい珪酸ナトリウムの供給速度はカーボンブラック１００重量部に対し、シリカ量として０．００１～０．１１０ｇ／ｍｉｎ　である。

【００１０】

上記表面処理反応段階における反応系のｐＨは６～１２であり、反応温度は実用的観点から５０～９５℃であるのが好ましい。上記表面処理反応段階において、カーボンブラックの表面に無定形シリカを付着させた後、系のｐＨを７以下に調整し、温度５０～９５℃で攪拌下に放置して熟成させることによって所望のシリカ表面処理カーボンブラックのスラリーを得ることができる。

【００１１】

本発明に係るシリカ表面処理ゴム補強用のカーボンブラックはジエン系ゴム成分に配合して耐摩耗性、グリップ性能、転がり抵抗などに優れたゴム組成物を得ることができる。そのような架橋可能なゴムとしては例えば、天然ゴム（ＮＲ）、各種ブタジエンゴム（ＢＲ）、各種スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、ポリイソプレンゴム（ＩＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、アクリロニトリロブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン－プロピレン共重合体ゴム、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン－ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどを用いることができ、これらは単独又はブレンドとして用いることができ、ブレンドを用いる場合にはそのブレンド比には特に制限はない。

【００１２】

本発明において使用するシリカ表面処理カーボンブラックは、ゴム成分１００重量部に対

しシリカ表面処理カーボンブラックを１０～２５０重量部、更に好ましくは１５～２００重量部配合するのが好ましい。この配合量が少な過ぎると種々のゴム製品として使用する際に、シリカ表面処理カーボンを通常必要とされる量（１０部以上）配合できない。逆に多過ぎると硬度が高くなり過ぎ加工性が低下する等、マスターバッチとしての実用性が乏しくなるおそれがあるので好ましくない。前記ゴム組成物には前記シリカ表面処理カーボンブラックの他に通常ゴム組成物に配合される任意のカーボンブラック又は／及びシリカを併用することができる。

【００１３】

前記ゴム組成物には、前記ゴム、シリカを表面に付着させたカーボンブラックなどに加えて、ゴム工業で通常使用される任意の配合剤、例えば硫黄、有機過酸化物、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤、充填剤、可塑剤、シランカップリング剤等を必要に応じて、通常の配合量の範囲で適宜配合することができる。

【００１４】

本発明のゴム補強用シリカ表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物は通常の湿式カーボンブラックマスターバッチ法と同じ方法で製造することができる。前述のような方法で表面にシリカを付着させたカーボンブラックのスラリーを製造し、これとジエン系ゴムラテックス（例えばＳＢＲラテックス）を適当な比率で混合する。次いで、これらに従来からカーボンブラックマスターバッチの製造等に一般的に使用されている凝固剤（例えば、高分子凝集剤、ＮａＣｌなど）を加え凝固させる。凝固したゴム組成物を水相と分別し、例えば熱風乾燥により水分を除去し目的のゴムマスターバッチ組成物を得る。なお上記工程中にて老化防止剤プロセス油やシランカップリング剤などの添加剤を必要に応じて添加することができる。

【００１５】

本発明に使用されるゴム補強用表面処理カーボンブラックは、前述の如く、例えばカーボンブラックスラリー中に珪酸ナトリウムおよび硫酸などの反応により無定形シリカをカーボンブラック表面に付着させることによって製造されるため、この表面処理カーボンブラックはスラリー状で存在する。従ってこのスラリーを直接ゴムラテックスと混合することによっても本発明のゴム組成物を製造することができる。これによってシリカのゴムとの混練加工の労力を省略できると共に、ゴム中へのシリカの分散が良好となることに加えて、表面処理カーボンブラックをスラリーから回収し乾燥する工程がはぶけ、製造費の削減に更に寄与できる。

【００１６】

本発明のゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物は、芳香族プロセス油及び／又は高粘度油をジエン系ゴムラテックス１００重量部（固形分として）当り５～１５０重量部を更に含むことができる。本発明の好ましい態様ではジエン系ゴムラテックスとシリカを表面に付着させたカーボンブラックのスラリーとの前記湿式混合の際に、従来からゴムの配合に一般的に使用される（アロマ系オイル）、パラフィン系オイル、ナフテン系オイルなどのプロセスオイル及び／又は合成可塑剤、液状ゴムなどの液状物をジエン系ゴム１００重量部当り１０～２００重量部配合することができる。

【００１７】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【００１８】

実施例１～５及び比較例１～３

シリカ表面処理カーボンブラックの調製

カーボンブラックとして表Ｉに示したゴム補強用カーボンブラックを使用し、これにカーボンブラック分散剤（メタノール）の１０重量％水溶液２００ｇをカーボンブラック（ＣＢ）１００ｇによくなじませ、さらに１．８リットルの水を攪拌しながら加え均一なカーボンブラックスラリーを得た。次に、このカーボンブラックの表面に付着させるシリカの

量、ここでは付着量１０重量％を目標値としたので、それに相当する珪酸ナトリウム３３．３ｇを計り取り水０．２リットルで希釈した。

【００１９】

上で得たカーボンブラックスラリーを９０℃に加熱し、またｐＨを９に調製した。これに十分に攪拌しながら上で得た珪酸ナトリウム水溶液を０．０６０ｇ／ｍｉｎ　の速度で滴下し、同時に２．０重量％硫酸水溶液を添加して系のｐＨを９に調製した。

【００２０】

珪酸ナトリウム水溶液の添加が終了した後、ｐＨ１０及び温度９０℃を保ちながら攪拌下に約３０分間放置し（熟成）、目的の表面処理カーボンブラックを含むスラリー状物質（固形分含量４．０重量％）を得た。

【００２１】

表面処理カーボンブラックのシリカ含量の測定

表面処理カーボンブラック試料を電気炉中で６００℃で灰化し、その灰分をフッ化処理しその減量をシリカ分としてもとの表面処理カーボンに対する重量分率として示した。結果を表Ｉに示す。

【００２２】

【表１】

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
フィラー種類	表面処理カーボンブラック*1	カーボンブラック*2	シリカ	カーボンブラック／シリカ
フィラー量（phr）	50	50	50	25／25
ポリマー種	SBR1502	SBR1502	SBR1502	SBR1502
凝固状態	○*3	○*3	シリカ／ゴム分離*4	シリカ／ゴム分離*4
シリカ量（重量%）	3.27	0.0	—	—

*1 表面処理カーボンブラック：カーボンブラックとしてN339（シーストKH：東海カーボン株式会社製）の表面に無定形シリカを10重量%付着させた。
*2 カーボンブラックN339（シーストKH：東海カーボン株式会社製）
*3 フィラーとゴムが一体化しておりゴム中にフィラーが均一に分散。
*4 フィラーとゴムが分離して存在している。一部ゴムに取り込まれたフィラーもゴム中に均一に分散していない。

【００２３】
【表２】

表　Ｉ（つづき）

	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
フィラー種類	表面処理カーボンブラック*1	表面処理カーボンブラック*2	表面処理カーボンブラック*3	表面処理カーボンブラック*4
フィラー量（phr）	50	50	50	50
ポリマー種	SBR1502	SBR1502	SBR1502	SBR1502
凝固状態	○*5	○*5	○*5	○*5
シリカ量（重量％）	3.27	3.32	3.22	3.35

＊１ 表面処理カーボンブラック：カーボンブラックとして GPF（シーストＶ：東海カーボン株式会社製）の表面に無定形シリカを10重量％付着させた。
＊２ 表面処理カーボンブラック：カーボンブラックとしてFEF（シーストSO：東海カーボン株式会社製）の表面に無定形シリカを10重量％付着させた。
＊３ 表面処理カーボンブラック：カーボンブラックとしてISAF（シースト６：東海カーボン株式会社製）の表面に無定形シリカを10重量％付着させた。
＊４ 表面処理カーボンブラック：カーボンブラックとして SAF（シースト９：東海カーボン株式会社製）の表面に無定形シリカを10重量％付着させた。
＊５ フィラーとゴムが一体化しておりゴム中にフィラーが均一に分散。

【００２４】

表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物の調製

次に上で得た表面処理カーボンブラックをスラリー（濃度１２．５重量％）とし、その２００ｇとＳＢＲ１５０２ラテックス（濃度４１重量％）１２５ｇを混合し、これに凝固剤として食塩水（濃度３重量％）１０００ｇを添加して温度５０℃で０．５時間攪拌してゴム補強用シリカ表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物を得た。

【００２５】

ゴム物性測定法

本発明のゴム組成物である表Ｉの実施例１について、通常のドライブレンド法により混練した例および同様にカーボンブラックを用いた例と比較してゴム物性を調べた。

以下の配合に従って各種ゴム組成物を常法に従ってバンバリーミキサー及びロール機で混練して調製した（加硫条件：１６０℃×３０分）。結果を表ＩＩに示す。

【００２６】

配合表

ジエン系ゴム（ＳＢＲ１５０２）：	１００重量部
補強性充填剤（表Ｉ参照）	５０重量部
シランカップリング剤*1：	３重量部*2
亜鉛華（ＪＩＳ３号）：	３重量部
ステアリン酸：	２重量部
老化防止剤*3：	２重量部
粉末硫黄：	２重量部
加硫促進剤*4：	１重量部

＊１）Si69（Degussa 社製）

＊２）補強性充填剤がカーボンブラックの場合使用せず。

＊３）Santoflex13（Monsant社製）

＊４）SantocureNS（Monsant社製）

【００２７】

【表３】

表 II

	実施例6	比較例4		比較例5	
使用したマスターバッチ	実施例1の組成物	なし、ドライブレンド		なし、ドライブレンド	
補強性充填剤種類	表面処理カーボンブラック*1	カーボンブラック*2		シリカ*3	
混練時間*4	1分	4分	2分	4分	2分	4分
混練状態*4	問題なし	問題なし	カーボン取込不良	問題なし	カーボン取込不良	問題なし
tanδ 60℃*5	0.158	0.160	—	0.186	—	0.159
tanδ 0℃*5	0.310	0.307	—	0.305	—	0.310
耐摩耗性指数*6	99	101	—	100	—	76

*1 表面処理カーボンブラック：カーボンブラックとしてN339（シーストKH：東海カーボン株式会社製）の表面に無定形シリカを10重量%付着させた。
*2 N339シーストKH（東海カーボン社製）
*3 ニップシルAQ（日本シリカ工業製）
*4 1.5lバンバリーミキサーで実施、ゴムおよび配合剤（加硫系除く）を同時投入後、所定時間で放出し状態を観察した。
*5 東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、温度0℃又は60℃、静的歪み10%、動的歪み±2%、周波数20Hzの条件でtanδを測定した。
*6 ランボーン摩耗試験機を用い、室温、スリップ率35%、荷重6kgの条件で測定した。結果はカーボンブラック配合のひとつを100とした指数で示した。数字の大きいほうが耐摩耗性に優れることを示す。

【００２８】
【発明の効果】
表Ｉ、表ＩＩの結果から明らかなように、本発明に係るゴム補強用表面処理カーボンブラック含有ゴム組成物は、通常のカーボンマスターバッチと同じ方法で製造することができ、得られる組成物もカーボンブラックに比較し、高温域（６０℃）でのｔａｎδが低く、かつ耐摩性は低下していない。

フロントページの続き

(72)発明者　伊海　康一
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内
(72)発明者　橋村　嘉章
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開昭６１－０２８５６０（ＪＰ，Ａ）
特許第２７８８２１２（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 7/00- 21/02