

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5065663号
(P5065663)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J	3/20	(2006.01)	CO8J	3/20	CEQB
CO8L	7/00	(2006.01)	CO8L	7/00	
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K	3/04	
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K	3/36	

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-330536 (P2006-330536)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成18年12月7日(2006.12.7)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-143972 (P2008-143972A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)	(74) 代理人	100059225
審査請求日	平成21年11月30日(2009.11.30)		弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314
			弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612
			弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623
			弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	島 英樹
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ゴム組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ゴム100重量部に対してカーボンブラック及び/又はシリカを、その合計量で20～120重量部含むゴム組成物を製造するための天然ゴム組成物の製造方法であって、
第1の混練工程において、天然ゴム100重量部に対して前記カーボンブラック及び/又はシリカの15～30重量部と酸化亜鉛2～20重量部を添加した配合物を混練し、
第2の混練工程において、前記第1工程で得たゴム混合物に残余のカーボンブラック及び/又はシリカと、加硫系以外の配合剤を添加混練し、
第3の混練工程において、前記第2工程で得たゴム混合物を再度混練し、
第4の混練工程において、前記第3工程で得たゴム混合物に加硫系配合剤を添加し混練する

ことを特徴とする天然ゴム組成物の製造方法。

【請求項2】

前記第3の混練工程を省略した

ことを特徴とする請求項1に記載の天然ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気入りタイヤなどのゴム製品に使用される天然ゴム組成物の製造方法に関し、詳しくは、混練工程数を増すことなくゴム組成物に所望のムーニー粘度を付与し加工

性を向上し、さらにカーボンブラックやシリカの分散性を改善することができる天然ゴム組成物の製造方法、その製造方法により得られた天然ゴム組成物、及びその天然ゴム組成物を使用した空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

天然ゴムは、空気入りタイヤや防振ゴム、免震ゴム、各種工業用や家庭用ゴム製品などのゴム材料として応範囲に使用されている。このような天然ゴムは、カーボンブラックやシリカなどの補強剤、各種配合剤を添加したゴム配合物が、混練機により混練され得られたゴム組成物が圧延などの加工工程を経て成形工程や加硫工程に供される。

【0003】

従来、天然ゴムは合成ゴムよりもゴム分子量が大きく各種配合剤が合成ゴムよりも均一に混練し難いことから、その混練工程の第1工程として素練促進剤と共に混練する、いわゆる素練りによってゴム分子量を適度に調整しゴム粘度を下げるが行われている。この素練りでは、カーボンブラックなどの補強剤を一部添加し混練するカーボン素練りを行うこともある。第2の混練工程では、残りのカーボンブラックなどの補強剤と加硫系以外の配合剤を添加し混練し、最終工程で硫黄、加硫促進剤などの加硫系配合剤を添加し混練してゴム組成物を得ている。

【0004】

ところで、ゴム組成物のカーボンブラックやシリカの配合量が20重量部以上であるような天然ゴム配合では、第1工程で素練促進剤を用いても素練り後の粘度低下が十分でない、最終混練工程後のゴム組成物に所望するゴム粘度が得られず、またカーボンブラックやシリカ、各種配合剤の分散が不十分になるという不具合も生じる。このゴム粘度を調整するため、第2の混練工程終了後のゴム混合物を1～数回の再練りを行う場合があり、混練工程が長時間化し生産性に影響する。また、素練促進剤は高価であり、その多量使用はゴム組成物のコストアップ、ゴム物性の低下を伴うという問題がある。

【0005】

下記特許文献1には、天然ゴムのゲル量を低減し加工性を向上するため、素練促進剤に代えて芳香族多価カルボン酸とポリオキシアルキレン誘導体とのエステルを天然ゴムに添加し素練りする方法が記載されている。また、特許文献2には、天然ゴムラテックスのアミド結合分解工程を有する天然ゴムマスターバッチが提案され、天然ゴム組成物の加工性や補強性が改良されることが記載されている。

【0006】

また、天然ゴムの素練り時に発生するアンモニア、ブチルアルデヒドなどの悪臭問題、環境の悪化を解決するため、素練り時に天然ゴムに酸化亜鉛を添加し素練りする方法が開示されている(特許文献3、4)。

【特許文献1】特開2002-69235号公報

【特許文献2】特開2004-99625号公報

【特許文献3】特開平11-222502号公報

【特許文献4】特開2006-257237号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の素練り方法は、芳香族多価カルボン酸とポリオキシアルキレン誘導体とのエステルといった特定の配合剤を必要とし、また、特許文献2に記載の技術では、天然ゴムラテックスのアミド結合分解工程を有し、この工程にはプロテアーゼや芳香族ポリカルボン酸誘導体を使用する必要があり、工程の煩雑さやコストアップを伴うという問題が考えられる。

【0008】

また、特許文献3、4には、天然ゴム素練り時の悪臭の低減には効果はあるが、酸化亜鉛の添加によりゴム組成物の粘度調整や分散性の向上に関しては一切触れられていない。

10

20

30

40

50

【0009】

そこで、本発明の目的は、以上のような実情に鑑み、カーボンブラック及び/又はシリカをその合計量で20重量部以上含む混練性に上記問題を伴いがちな天然ゴム組成物において、混練工程数を増すことなく、かつ簡便な混練方法により天然ゴム組成物の粘度を適度に調整し、加工性や補強性などに影響するカーボンブラックやシリカ、各種配合剤の分散性を向上することができる天然ゴム組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ゴム組成物に一般的に添加される酸化亜鉛を、天然ゴム混練時の第1工程(素練り工程)において適量のカーボンブラックやシリカと共に混練することで、酸化亜鉛が天然ゴムの分子間結合を切断する作用により天然ゴム組成物のゴム粘度を適度に低減させることを見出し本発明に到達したものである。

10

【0011】

すなわち、本発明は、天然ゴム100重量部に対してカーボンブラック及び/又はシリカを、その合計量で20~120重量部含むゴム組成物を製造するための天然ゴム組成物の製造方法であって、第1の混練工程において、天然ゴム100重量部に対して前記カーボンブラック及び/又はシリカの15~30重量部と酸化亜鉛2~20重量部を添加した配合物を混練し、第2の混練工程において、前記第1工程で得たゴム混合物に残余のカーボンブラック及び/又はシリカと、加硫系以外の配合剤を添加混練し、第3の混練工程において、前記第2工程で得たゴム混合物を再度混練し、第4の混練工程において、前記第3工程で得たゴム混合物に加硫系配合剤を添加し混練することを特徴とする天然ゴム組成物の製造方法である。

20

【0012】

本発明の天然ゴム組成物の製造方法においては 前記第3の混練工程を省略することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明の天然ゴム組成物の製造方法によれば、比較的少量のカーボンブラックやシリカを含む天然ゴム組成物においても、第1混練工程(素練り工程)において、酸化亜鉛をカーボンブラック、シリカと共に混練するという簡便な方法により、ゴム粘度を適度に低下させることができ、混練工程数を増すことなくゴム組成物に所望のゴム粘度を付与して加工性を向上し、さらにカーボンブラックやシリカ、各種配合剤の分散性を改善しゴム特性を向上することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0017】

本発明に係る天然ゴム組成物は、天然ゴム100重量部に対してカーボンブラック及び/又はシリカをその合計量で20~120重量部を含むものである。天然ゴムとしては、リブドスモークドシート(RSS#1~#4)、技術的格付けゴム(TSR)等が挙げられる。

40

【0018】

本発明において、用いられる混練機としては、密閉式のバンバリーミキサー、加圧式のニーダー、オープンロールなどのゴム工業で通常用いられるゴム混練用の設備が挙げられ、タイヤ業界などでの大量生産用にはバンバリーミキサーが好適である。

【0019】

本発明において、用いられるカーボンブラックとしては特に限定されることはなく、各種のコロイダル特性、粒径などを有するカーボンブラックが使用できる。具体的には、SAF、ISAF、HAF、FEF、GPF、SRF、MTなど各種グレードのカーボンブ

50

ラックが挙げられ、ゴム組成物の用途によりそれらの単独又は複数を混合し使用できる。

【0020】

また、本発明の天然ゴム組成物は、シリカを配合し用いることができ、シリカ単独配合でも、上記カーボンブラックとの併用配合でもよい。シリカとしては、湿式法による沈降シリカや乾式シリカが挙げられ、そのグレードは特に制限されず、東ソーシリカ(株)のニプシールAQ、VN3、デグサ社のウルトラジルVN3などの市販品が使用できる。

【0021】

本発明における天然ゴム組成物のカーボンブラック及び/又はシリカの配合量は、天然ゴム成分100重量部に対しその合計量で20~120重量部配合される。カーボンブラックやシリカの配合量が、20重量部未満では十分な補強効果が得られず、ゴム組成物の強度、弾性率、耐摩耗性などの特性が十分発現されず、120重量部を超えるとゴム粘度が増加し混練性や加工性が劣るとともに、カーボンブラックの分散性も悪化して期待されるゴム特性が発揮できない。

【0022】

本発明に係る天然ゴム組成物は、ゴム成分として天然ゴム以外に合成ゴムを含んでいてもよい。この場合、天然ゴムはゴム組成物中に50重量%以上で含まれ、好ましくは60重量%以上である。天然ゴム成分が50重量%未満ではゴム強度や耐摩耗性など天然ゴム特有の特性が得られなくなる。

【0023】

天然ゴム以外のゴム成分としては、イソプレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、ニトリルゴム(NBR)などのジエン系合成ゴム、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレン系ゴム(EPDM)などのオレフィン系合成ゴムが挙げられ、これらの群から選ばれた1種類以上を選択し天然ゴムにブレンド使用することができる。これらの合成ゴムは、第1の混練工程で得られた天然ゴム混合物に、第2の混練工程以降の混練工程で添加され、混練される。

【0024】

本発明の天然ゴム組成物の製造方法は、第1の混練工程(素練り)において、前記天然ゴム100重量部に対して、前記ゴム組成物に配合される全カーボンブラックとシリカの合計量の内の15~30重量部と酸化亜鉛2~20重量部を添加した配合物をバンバリーミキサーなどの混練機に投入し混練される。

【0025】

第1工程でのカーボンブラックやシリカ量が15重量部未満では、混合物のゴム粘度が低下しすぎて混練後のロール作業などでロールへの過粘着など加工性が低下し、30重量部を超えるとカーボンブラックが分散不良となりやすく、最終混合ゴムの分散性に悪影響する。

【0026】

また、第1工程での酸化亜鉛の添加量は、上記2~20重量部の範囲であれば、該ゴム組成物に配合される全量を添加してもよく、また一部の酸化亜鉛を分割し添加してもよい。酸化亜鉛が2重量部未満では、天然ゴムの分子間結合の切断数が不足しゴム粘度低下の効果が発現されず、逆に20重量部を超えると粘度低下の効果が過剰となって混練後のロール作業などでロールに過粘着など加工性が低下してしまう。

【0027】

なお、第1工程においては、従来の素練り工程にて使用されていた素練促進剤(しゃく解剤)を併用することができるが、従来よりもその添加量は少量に抑えることができ、ゴム組成物のコストダウンに寄与することができる。素練促進剤の添加量は、通常天然ゴム成分100重量部に対し0.2重量部未満であり、本発明においては0.1重量部以下、さらには0.05重量部以下に低減することができる。

【0028】

素練促進剤としては、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジベンズアミドジフェニルジスルフィド、ジベンズアミドジフェニルジスルフィドとステアリン酸との

10

20

30

40

50

混合物、またはベンズアミドチオフェノールの亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-メルカプトベンゾチアゾール、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、およびN-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミンなどが挙げられ、これらから選ばれた1種または2種以上を使用することができる。

【0029】

次の第2の混練工程においては、前記第1工程で得たゴム混合物に残余のカーボンブラックやシリカ、第1工程で全量添加されなかった場合の残りの酸化亜鉛、加硫系以外の各種配合剤、及びゴムブレンド配合する場合の他の合成ゴムを添加し、ゴム温度が所定温度になるまでバンバリーミキサーなどの混練機で混練される。

10

【0030】

次の第3の混練工程では、前記第2工程で得たゴム混合物を所定温度になるまで再度バンバリーミキサーなどの混練機で混練した後、混練機から排出する。この工程は、第1、2工程でのゴム粘度の調整、カーボンブラックなど配合剤の分散性が不十分である場合に行われるもので、ゴム粘度の低下や分散性が十分であれば省略することができ、これにより混練サイクルを短縮し生産性を向上することができる。

【0031】

第4の混練工程は、本発明における最終混練工程となる。第4工程では、前記第3工程で得たゴム混合物(第3工程を省略する場合は第2工程で得たゴム混合物)に、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などの加硫系配合剤を添加し、所定の混練温度でバンバリーミキサーなどの混練機で混練し、天然ゴム組成物を得ることができる。

20

【0032】

本発明に係る天然ゴム組成物には、前記成分に加えて、通常のゴム組成物に使用されるゴム用配合剤を適宜配合することができる。配合剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、クレー、タルク、酸化マグネシウムなどの補強剤、老化防止剤、オイル、ワックスなどの可塑剤、ステアリン酸、石油樹脂類、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などが挙げられる。

【0033】

本発明にかかる天然ゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド、サイドウォール、ビード部などの各部位を始めとして、防振ゴム、免震ゴム、コンベヤベルトなど各種の工業用、家庭用ゴム製品に使用することができる。

30

【実施例】

【0034】

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0035】

表1に記載の第1工程にて、天然ゴム100重量部に、カーボンブラック、酸化亜鉛、素練促進剤をそれぞれ所定量配合した配合物を容量200リットルのバンバリーミキサーに投入し、ゴム温度が所定温度になるまで混練した後、混練機から排出しゴム混合物を得た。このゴム混合物のシート加工性を2軸の20インチロールを用いて評価した。シート加工性に問題がない場合を「○」、シート加工時にロールに粘着しやすい、又はロールに巻き付きにくいなど若干の問題はあるがシート加工が可であった場合を「△」、ロールに過粘着又は巻き付き不可によりシート加工ができなかったものを「×」として表に示した。なお、シート加工性が「×」評価の場合は、以降の工程評価を行わず評価を中止した。

40

【0036】

次に、第2の混練工程では、第1工程で得たゴム混合物をいったん室温に冷却した後、表1に記載の残余のカーボンブラックと酸化亜鉛、加硫系以外の配合剤を添加し、ゴム温度が所定温度になるまで上記バンバリーミキサーにて混練した後排出し、室温に冷却した。

50

【 0 0 3 7 】

次の第3の混練工程では、第2工程で得たゴム混合物を上記バンバリーミキサーにて所定温度になるまで再度混練した後排出し、室温に冷却した。ただし、実施例2、3はこの工程を省略した。

【 0 0 3 8 】

第4の混練工程（最終混練工程）では、第2または3工程で得たゴム混合物に、硫黄と加硫促進剤を添加し上記バンバリーミキサーにて所定温度になるまで混練した後、混練機から排出し天然ゴム組成物を得た。この天然ゴム組成物についてムーニー粘度、カーボンブラック分散性について、下記方法に従い評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 3 9 】

[ムーニー粘度]

J I S K 6 3 0 0 に準じて、1 0 0 でのムーニー粘度（M L 1 + 4 ）を測定した。

【 0 0 4 0 】

[カーボンブラック分散性]

アルファテクノロジー社製の粘弾性測定装置 R P A 2 0 0 0 を使用し、1 5 0 × 3 0 分加硫の加硫ゴムを試料とし、温度 6 0 、周波数 1 . 6 6 7 H z の条件で、歪を 0 . 5 ~ 4 5 % まで変化させた時の最大せん断力から最小せん断力を引いた値（ペイン効果）を従来例を 1 0 0 とする指数で示した。数値が大きいほどカーボンブラック分散性が良好である。

【 0 0 4 1 】

実施例および比較例に用いたゴム成分、配合剤は以下の各材料である。

【 0 0 4 2 】

- ・天然ゴム：タイ製、R S S # 3
- ・カーボンブラック（N 3 2 6 ）：東海カーボン（株）、シースト 3 0 0
- ・素練促進剤：大内新興化学工業（株）、ノクタイザー S D
- ・酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）、亜鉛華 3 号
- ・アロマオイル：（株）ジャパンエナジー、アロマオイル
- ・老化防止剤：川口化学工業（株）、アンテージ 6 C
- ・ステアリン酸：花王（株）、ルナック S - 2 5
- ・硫黄：四国化成（株）、不溶性硫黄
- ・加硫促進剤 D Z ：川口化学工業（株）、アクセル D Z - G

【 0 0 4 3 】

10

20

30

【 表 1 】

	従来例	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
第 1 工 程	天然ゴム カーボンブラック 素練促進剤 酸化亜鉛	100 20 0.05 0	100 20 0.02 10	100 0 0.02 10	100 40 0.02 2	100 20 0.02 2	100 20 0.02 10	100 20 0.02 20
第 2 工 程	カーボンブラック 酸化亜鉛 アロマトイル 老化防止剤 ステアリン酸	40 10 2 2 2	実施せず	実施せず	20 8 2 2 2	40 8 2 2 2	40 0 2 2 2	実施せず
第4工 程	不溶性硫黄 加硫促進剤	6 1	6 1	6 1	6 1	6 1	6 1	6 1
結 果	混練工程数(回) 第1工程後シート加工性 最終工程後シート加工性 ムーニー粘度(ML1+4) カーボンブラック分散性(指数)	4 △ ○ 80 100	— × — — —	— × — — —	4 △ △ 80 90	4 ○ ○ 70 108	3 ○ ○ 80 100	— ○ — — —

結果において、— は評価せずを示す。

【 0 0 4 4 】

表 1 から、本発明に係る実施例 1 はシート加工性を良好にし、ゴム粘度及びカーボンブラック分散性を従来例より向上し、混練工程を 3 回に減じた実施例 2、3 ではシート加工

10

20

30

40

50

性を良好にし、ゴム粘度及びカーボンブラック分散性を従来例と同等に維持することができる。実施例 4 は第 1 工程後のシート加工性が良好であることを確認し、以降の評価を中止した。一方、酸化亜鉛の多すぎる比較例 1 及び第 1 工程でカーボンブラックを添加しなかった比較例 2 はゴム粘度が低下しすぎ第 1 工程後のシート加工性においてロールに過粘着となり、第 1 工程でカーボンブラック量が多い比較例 3 ではゴム粘度を低下させることができずロールへの巻き付きに難があるとともカーボンブラック分散性が劣った。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 5 】

本発明の天然ゴム組成物の製造方法により得られるゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド、サイドウォール、ビード部などの各部位を始めとして、防振ゴム、免震ゴム、コンベヤベルト、ホースなど各種の工業用、家庭用ゴム製品に使用することができる。

フロントページの続き

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開2001-342261(JP,A)
特開2006-257237(JP,A)
特開平11-222502(JP,A)
特開2005-263999(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3/00-28
C08L
C08K