

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 5 月 14 日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/068415 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) C08K 5/24 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062268
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 7 日(07.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-232138 2013 年 11 月 8 日(08.11.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋ゴム工業株式会社(TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 箕内 則夫(MINOUCHI, Norio); 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3 - 9 新大阪 M T ビル 1 号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a production method for a rubber composition with which tear-resistance performance and low heat-generation performance of a vulcanized rubber can be improved; and a pneumatic tire which has, employed as a starting material thereof, said rubber composition, and which exhibits excellent durability. Accordingly, in this production method for a rubber composition, an internal mixer is used to mix and disperse a carbon-black-containing rubber wet masterbatch, a hydrazide compound, an age resister, and sulfur. The timing at which the hydrazide compound is introduced into the internal mixer is set so as to be asynchronous with the age resister, and synchronous with the sulfur.

(57) 要約: 加硫ゴムの低発熱性能および耐引裂性能を向上可能なゴム組成物の製造方法、および該ゴム組成物を原料として使用し、耐久性に優れた空気入りタイヤを提供するために、密閉式混合機を使用し、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチ、ヒドラジド化合物、老化防止剤および硫黄を混合・分散させるゴム組成物の製造方法において、密閉式混合機内へのヒドラジド化合物の投入タイミングを、老化防止剤と同時にではなく、硫黄と同時にする。



WO 2015/068415 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物の製造方法に関し、かかるゴム組成物は低発熱性能および耐引裂性能に優れた加硫ゴムの原料として有用である。

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。

[0003] ところで、タイヤ用途に使用される加硫ゴムについては、耐久性向上の観点から、耐引裂性能などの向上が必要不可欠であり、そのためには補強性充填材であるカーボンブラックとゴムとの相互作用を高め、ゴム中でのカーボンブラックの分散性を高める必要がある。

[0004] ゴム組成物中での補強性充填剤の分散性を高める技術として、下記特許文献1には、原料となるゴム組成物にヒドラジド化合物および補強性充填材を配合する技術が記載されている。

[0005] 下記特許文献2では、ゴム成分、充填材及びゴム薬品を含有するマスターバッチを製造する方法であって、第一混練機で捏和されたゴム成分と充填材

を含むマスターバッチに対して、第二混練機を用いて、さらにゴム薬品を混合する技術が記載されている。

[0006] 下記特許文献3では、加硫剤投入前のゴム混練り工程で、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分100質量部に対して、ヒドラジド化合物を0.1～5質量部と亜鉛華を0.2～5質量部とを同時に投入し、かつ最高温度を130℃～170℃にして混練りする技術が記載されている。

[0007] 下記特許文献4では、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群より選ばれた少なくとも1種のゴム100質量部に対し、充填材20～150質量部とヒドラジド化合物0.05～20質量部を配合する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特公平7-57828号公報

特許文献2：特開2010-65126号公報

特許文献3：特開2001-172435号公報

特許文献4：特開平4-136048号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ただし、本発明者が鋭意検討したところ、上記先行技術には以下の問題があることが判明した。具体的には、上記特許文献1に記載の技術では、ゴム組成物の加工性が悪化する傾向があり、かつ補強性充填材の分散性の向上が不十分であった。また、上記特許文献2に記載の技術ではヒドラジド化合物を配合する記載は存在するものの、老化防止剤とヒドラジド化合物とを同時に投入するため、充填材の分散性が悪化する傾向があった。さらに、上記特許文献3および4に記載の技術では、特定のヒドラジド化合物を配合することに技術的意義が存在するため、老化防止剤との関係で、ヒドラジド化合物

をどの段階で配合するかについて記載も示唆もない。

[0010] 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、加硫ゴムの低発熱性能および耐引裂性能を向上可能なゴム組成物の製造方法を提供することにある。また、本発明は、ゴム組成物を用いて得られた空気入りタイヤに関する。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を備える。即ち本発明は、密閉式混合機を使用し、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチ、ヒドラジド化合物、老化防止剤および硫黄を混合・分散させるゴム組成物の製造方法であって、前記密閉式混合機内への前記ヒドラジド化合物の投入タイミングが、前記老化防止剤と同時ではなく、前記硫黄と同時であることを特徴とするゴム組成物の製造方法、に関する。

[0012] 上記ゴム組成物の製造方法においては、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチを密閉式混合機内で混練する際、ゴムウエットマスターバッチ中のジエン系ゴムがポリマーラジカルを生成する。この段階でヒドラジド化合物が存在すると、ヒドラジド化合物がポリマーラジカルの影響によりジエン系ゴムと反応し、さらにカーボンブラックと反応する。つまり、ヒドラジド化合物を媒介として、ジエン系ゴム中のポリマーとカーボンブラックとの結合が効率良く生成し、その結果、カーボンブラックの分散性が極めて良好なものとなり、得られる加硫ゴムの低発熱性能を向上することができる。

[0013] ただし、ゴムウエットマスターバッチ中のジエン系ゴムに発生したポリマーラジカルがヒドラジド化合物と反応する際、老化防止剤が存在すると、ジエン系ゴムに発生したポリマーラジカルに対し、ヒドラジド化合物および老化防止剤が競争的に反応する。これにより、ヒドラジド化合物がジエン系ゴムと十分に反応せず、ジエン系ゴム中のポリマーとカーボンブラックとの結合形成が不十分となる。その結果、カーボンブラックの分散性が悪化し、得られる加硫ゴムの低発熱性能が向上しない。一方、本発明においては、ゴム

組成物中でのカーボンブラックの分散性を向上するため、密閉式混合機内へのヒドラジド化合物の投入タイミングを、老化防止剤と同時ではなく、硫黄と同時にする。これにより、本発明においては、ゴム組成物中でのカーボンブラックの分散性が向上し、加硫ゴムの低発熱性能および耐引裂性能が向上する。

[0014] 上記ゴム組成物の製造方法において、前記ゴムウエットマスターバッチが、少なくとも前記カーボンブラック、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として使用し、少なくとも前記カーボンブラックを前記分散溶媒中に分散させてカーボンブラック含有スラリー溶液を製造する工程（ α ）、前記カーボンブラック含有スラリー溶液と前記ゴムラテックス溶液とを混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ β ）、および前記カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥させる工程（ γ ）を経由して得られるものであり、前記工程（ α ）が、前記カーボンブラック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カーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する工程（ $\alpha - (a)$ ）であり、前記工程（ β ）が、ゴムラテックス粒子が付着した前記カーボンブラックを含有するスラリー溶液と、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カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ $\beta - (a)$ ）であることが好ましい。

[0015] 上記製造方法によれば、カーボンブラック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カーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する（工程（ α ） - （ a ））。これにより、カーボンブラック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（ $\beta - (a)$ ）において残りのゴムラテックス溶液と混合する際、カーボンブラックの再凝集を防止することができる。その結果、カーボンブラックが均一に分散し、経時的にもカーボンブラックの分散安定性に優れ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。かかるウエットマスターバッチはカーボンブラックが均一に分散し、かつ経時的な分散材の再凝集も抑制されているため、これを含有するゴム組成物を原料として得られる加硫ゴムでは、低発熱性能および耐引裂性能が著しく向上する。

[0016] なお、上記製造方法では、単にカーボンブラック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も優れるという効果も奏する。

[0017] 上記ゴム組成物の製造方法において、少なくとも前記ゴムウエットマスターバッチおよび前記老化防止剤を混練することによって混合後、前記ゴムウエットマスターバッチおよび前記老化防止剤を含有する混合物を前記密閉式混合機から排出する工程（Ⅰ）と、前記密閉式混合機内で、再度、前記混合物を混練することによって、前記混合物中の前記カーボンブラックの再凝集塊を破碎する工程（ⅠⅠ）と、前記工程（ⅠⅠ）の後、前記ヒドラジド化合物および前記硫黄を前記密閉式混合機内に同時に投入し、前記混合物、前記ヒドラジド化合物および前記硫黄を混練することによって混合する工程（ⅠⅠⅠ）を有することが好ましい。

[0018] 上記製造方法においては、少なくともゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を混練することによって混合後、ゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を含有する混合物を密閉式混合機から排出する工程（Ⅰ）を有する。工程（Ⅰ）により、ゴム組成物中でのカーボンブラックの分散性が高まるため、後で実施される工程（ⅠⅠⅠ）において、カーボンブラック表面全体に対し、均一にヒドラジド化合物を反応させることができる。なお、上記製造方法においては、ヒドラジド化合物をゴム組成物中に混合する際、ゴム温度をできるだけ低く保つため、工程（Ⅰ）において、少なくともゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を含有する混合物を、一旦、密閉式混合機から排出する。この場合、排出されたゴム組成物では、冷却されるに伴い、ゴム組成物中でカーボンブラックが再凝集する傾向がある。したが

って、このようなカーボンブラックの分散性の悪い状態でヒドラジド化合物を混合しても、ゴム組成物中にヒドラジド化合物を配合することに起因した、カーボンブラックの分散性向上の効果は得られない。

[0019] 一方、上記製造方法においては、工程（１）の後、密閉式混合機内で、再度、混合物を混練することによって、混合物中のカーボンブラックの再凝集塊を破碎し（工程（１１））、工程（１１）の後、ヒドラジド化合物および硫黄を密閉式混合機内に投入し、混合物およびヒドラジド化合物を混練することによって混合する（工程（１１１））。これにより、ゴム組成物中でのカーボンブラックの再凝集塊を破碎し、分散性を高めた状態で、ヒドラジド化合物とカーボンブラックとを反応させることができるため、最終的な加硫ゴムとしたときでも、カーボンブラックの分散性を高めることができる。その結果、上記製造方法により得られたゴム組成物の加硫ゴムでは、カーボンブラックの分散性が向上し、低発熱性能および耐引裂性能が向上する。さらに、ゴム組成物中でのカーボンブラックの分散性が向上するため、ゴム組成物の粘度上昇を抑制することができる。その結果、上記構成を備える製造方法では、ゴム組成物の加工性が向上する。

[0020] 上記ゴム組成物の製造方法において、前記工程（１１）における混練時間が少なくとも１５秒以上であり、かつ前記密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度が、３５ｒｐｍ以上であり、前記工程（１１１）における混練時間が少なくとも４０秒以上であり、かつ前記密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度が、１５～２５ｒｐｍ以上であることが好ましい。かかる構成によれば、ゴム組成物中でのカーボンブラックの再凝集を防止しつつ、ヒドラジド化合物とカーボンブラックとの反応時間を十分に長く確保することができる。このため、ゴム組成物中でのカーボンブラックの分散性をさらにより高めて、加硫ゴムの低発熱性能および耐引裂性能を特に向上することができる。

[0021] 本発明は、前記いずれかに記載の製造方法により得られたゴム組成物、さらに前記記載のゴム組成物を用いて得られたプライトッピングゴム、トレッドキャップゴム、および／またはトレッドベースゴムを備える空気入りタイ

や、に関する。前記ゴム組成物を原料として得られる加硫ゴムは、低発熱性能および耐引裂性能が優れるため、特にかかる加硫ゴムをゴム部として備える空気入りタイヤは、燃費性能および／または耐久性が極めて向上する。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明に係るゴム組成物の製造方法は、密閉式混合機を使用し、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチ、ヒドラジド化合物、老化防止剤および硫黄を混合・分散させる。

[0023] 本発明に係るゴム組成物の製造方法では、密閉式混合機を使用して行う。かかる密閉式混合機としては、噛合式バンバリーミキサー、接線式バンバリーミキサー、ニーダーなどが使用可能であるが、特に噛合式バンバリーミキサーが好適に使用可能である。

[0024] 以下に、本発明において原料として使用する、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチについて説明する。カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチは、少なくとも充填材、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として得られる。

[0025] カーボンブラックとしては、例えばS A F、I S A F、H A F、F E F、G P F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。

[0026] なお、本発明においては、2種類以上のカーボンブラックを使用する場合、特に、窒素比表面積の異なる2種類以上のカーボンブラックを使用すると、加硫ゴムの耐引裂性能が向上するため好ましい。より具体的には、窒素吸着比表面積($N_2 S A - (A)$)が $130 m^2/g$ 以下であるカーボンブラックAと、前記 $N_2 S A - (A)$ よりも $20 m^2/g$ 以上低い $N_2 S A - (B)$ を示すカーボンブラックBとを使用することが好ましい。

[0027] カーボンブラックAは、窒素吸着比表面積($N_2 S A$)が $130 m^2/g$ 以

下であれば、特に限定なく使用可能であり、例えばASTM D1765に規定されたN220 (N_2SA ; $119\text{ m}^2/\text{g}$)、N234 (N_2SA ; $126\text{ m}^2/\text{g}$)、N330 (N_2SA ; $79\text{ m}^2/\text{g}$)、N339 (N_2SA ; $93\text{ m}^2/\text{g}$)、N550 (N_2SA ; $42\text{ m}^2/\text{g}$)、N774 (N_2SA ; $27\text{ m}^2/\text{g}$)が挙げられる。一方、カーボンブラックBは、カーボンブラックAの N_2SA -(A)よりも $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上高い N_2SA -(B)を示すものであればよく、この関係を満たす範囲で、前記例示したカーボンブラックを任意に選択可能である。

[0028] 加硫ゴムの低発熱性能を効果的に高めるために、カーボンブラックAの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、7～68質量部が好ましく、12～48質量部がより好ましい。また、加硫ゴムの耐疲労性能を効果的に高めるために、カーボンブラックBの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、8～78質量部が好ましく、12～58質量部がより好ましい。

[0029] ゴムウエットマスターバッチ中のカーボンブラックの総含有量としては、ジエン系ゴム100質量部に対し、カーボンブラックを20～80質量部混合することが好ましく、30～60質量部混合することがより好ましい。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。天然ゴムラテックス溶液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。合成ゴムラテックス溶液としては、例えばスチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムを乳化重合により製造したものがある。

[0033] 以下に、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチの製造方法について説明する。かかる製造方法は、前記カーボンブラックを前記分

分散溶媒中に分散させてカーボンブラック含有スラリー溶液を製造する工程（ α ）、前記カーボンブラック含有スラリー溶液と前記ゴムラテックス溶液とを混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ β ）、前記カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥させる工程（ γ ）を有する。

[0034] 特に、本発明においては、前記工程（ α ）が、前記カーボンブラック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カーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する工程（ $\alpha - (a)$ ）であり、前記工程（ β ）が、ゴムラテックス粒子が付着した前記カーボンブラックを含有するスラリー溶液と、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カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ $\beta - (a)$ ）であることが好ましい。以下に、工程（ $\alpha - (a)$ ）および工程（ $\beta - (a)$ ）について説明する。

[0035] （１）工程（ $\alpha - (a)$ ）

工程（ $\alpha - (a)$ ）では、カーボンブラック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カーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する。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、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。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、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（ $\alpha - (a)$ ）におけるゴムラテックス溶液の添加量としては、使用するゴムラテックス溶液の全量（工程

($\alpha - (a)$) および工程 ($\beta - (a)$) で添加する全量) に対して、0.075 ~ 1.2 質量%が例示される。

[0036] 工程 ($\alpha - (a)$) では、添加する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 ~ 1.5%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、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。

[0037] 工程 ($\alpha - (a)$) において、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カーボンブラックを分散させる方法が挙げられる。

[0038] 上記「高せん断ミキサー」とは、ロータ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SILVERSON社製「ハイシアーミキサー」が挙げられる。

[0039] 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、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、ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量 100 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。

[0040] (2) 工程 ($\beta - (a)$)

工程 ($\beta - (a)$) では、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ゴムラテックス溶液とを高せん断ミキサー、ハイシアミキサー、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。

[0041] 残りのゴムラテックス溶液は、工程 (γ) での乾燥時間・労力を考慮した場合、工程 ($\alpha - (a)$) で添加した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 10～60 質量%であることが好ましく、20～30 質量%であることがより好ましい。

[0042] (3) 工程 (γ)

工程 (γ) では、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固させる。凝固方法としては、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添加して凝固物を得る方法が挙げられる。

[0043] 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。

[0044] 本発明に係るゴム組成物の製造方法では、カーボンブラックを含有するゴ

ムウエットマスターバッチ以外に、ヒドラジド化合物、老化防止剤および硫黄を原料として使用する。

[0045] ヒドラジド化合物は、ヒドラジド基 ($-CONHNH_2$) を分子中に 1 つまたは 2 つ有する化合物であり、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、4-メチル安息香酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジドなどが挙げられる。これらの中でも、本発明においては、ジヒドラジド化合物の使用が好ましく、イソフタル酸ジヒドラジドの使用がより好ましい。

[0046] 本発明に係るゴム組成物の製造方法においては、ジエン系ゴム 100 質量部に対し、ヒドラジド化合物を 0.2~4.0 質量部混合することが好ましく、0.2~1 質量部であることがより好ましい。

[0047] 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 0.5~4 質量部であることが好ましく、1~3 質量部であることがより好ましい。

[0048] 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。加硫後のゴム物性や耐久性などを考慮した場合、ゴム成分 100 質量部に対する硫黄の配合量は、硫黄分換算で 0.7~5 質量部であることが好ましく、1~3 質量部であることがより好ましい。

[0049] 本発明においては、充填材として、カーボンブラックに加えてシリカなどの無機充填剤を併用可能である。無機充填剤を併用する場合は、カーボンブ

ラックおよび無機充填剤の含有量が、ジエン系ゴム100質量部に対し、35～80質量部であることが好ましい。

[0050] 本発明に係るゴム組成物の製造方法では、密閉式混合機内へのヒドラジド化合物の投入タイミングが、老化防止剤と同時ではなく、硫黄と同時である点が特徴である。これにより、加硫ゴムの低発熱性能および耐引裂性能を向上可能なゴム組成物を製造することができる。

[0051] 特に、本発明に係るゴム組成物の製造方法では、最初に、少なくともゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を混練することによって混合後、ゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を含有する混合物を密閉式混合機から排出する工程（I）を有することが好ましい。密閉式混合機として嚙合式バンバリーミキサーを使用する場合、工程（I）の混練時間は100～600秒とすることが好ましく、攪拌ロータの回転速度を30～60rpmとすることが好ましい。また、混練温度としては、170℃以下とすることが好ましい。

[0052] 次に、密閉式混合機内で、再度、少なくともゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を含有する混合物を混練することによって、混合物中のカーボンプラックの再凝集塊を破碎する工程（II）を有することが好ましい。密閉式混合機として嚙合式バンバリーミキサーを使用する場合、工程（II）の混練時間は15秒以上とすることが好ましく、攪拌ロータの回転速度を35rpm以上とすることが好ましい。なお、混練時間の上限および攪拌ロータの回転速度の上限は特に限定は無いが、生産性およびゴム焼け防止の観点から、180秒以内・100rpm以内が好ましい。また、混練温度としては、120℃以下とすることが好ましい。

[0053] さらに、工程（II）の後、ヒドラジド化合物および硫黄を密閉式混合機内に同時に投入し、ゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を含有する混合物、ヒドラジド化合物および硫黄を混練することによって混合する工程（III）を有することが好ましい。密閉式混合機として嚙合式バンバリーミキサーを使用する場合、混練時間は40秒以上とすることが好ましく、

攪拌ロータの回転速度を15～25rpmとすることが好ましい。なお、混練時間の上限は特に限定は無いが、生産性およびゴム焼け防止の観点から、500秒以内が好ましい。また、混練温度としては、120℃以下とすることが好ましい。

[0054] 本発明においては、工程(111)をPID制御しつつ実施することが好ましい。具体的には、密閉式混合機の混練室内に設けられた一对の攪拌ロータを回転させるモータを、制御信号に基づいて回転速度を調整し、制御部では、温度センサから送られる混練室内の温度情報に基づき、モータの回転速度の制御を行っても良い。モータは制御部によって回転速度を自在に変化できる構成であれば良く、例えばインバータモータで構成される。

[0055] より具体的には、モータの回転速度は、制御部の内部に設けられるPID演算処理部によって、温度センサが検出する混練室内の実測温度 T_p と目標温度 T_s との偏差から、比例(P)、積分(I)、および微分(D)の演算の実行に基づくPID制御を実行する。即ち、前記PID演算処理部は、温度センサが検出する混練室内の実測温度 T_p と目標温度 T_s との差(偏差 e)に比例して制御量を算出する比例(P)動作、偏差 e を時間軸方向に積分した積分値により制御量を算出する積分(I)動作、および偏差 e の変化の傾きすなわち微分値より制御量を算出する微分(D)動作によって得られる各制御量の合算値により、モータの回転速度を決定する。

[0056] 本発明に係るゴム組成物の製造方法では、好ましくは、工程(1)において、加硫系配合剤以外の配合剤を混合・分散させる。加硫系配合剤以外の配合剤としては、シリカ、シランカップリング剤、老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、ワックス、オイルなどの軟化剤、加工助剤、有機酸金属塩、メチレン受容体とメチレン供与体などが挙げられる。

[0057] 有機酸金属塩としては、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ホウ酸コバルト、オレイン酸コバルト、マレイン酸コバルト、ホウ酸三ネオデカン酸コバルトなどが挙げられる。

[0058] メチレン受容体としては、フェノール類化合物、またはフェノール類化合

物をホルムアルデヒドで縮合したフェノール系樹脂が用いられる。かかるフェノール類化合物としては、フェノール、レゾルシンまたはこれらのアルキル誘導体が含まれる。アルキル誘導体には、クレゾール、キシレノールなどのメチル基誘導体、ノニルフェノール、オクチルフェノールなどの長鎖アルキル基による誘導体が含まれる。フェノール類化合物は、アセチル基などのアシル基を置換基に含むものであってもよい。

[0059] また、フェノール類化合物をホルムアルデヒドで縮合したフェノール系樹脂には、レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂（フェノールーホルムアルデヒド樹脂）、クレゾール樹脂（クレゾールーホルムアルデヒド樹脂）など、さらには複数のフェノール類化合物からなるホルムアルデヒド樹脂などが含まれる。これらは、未硬化の樹脂であって、液状または熱流動性を有するものが用いられる。

[0060] これらの中でも、ゴム成分や他の成分との相溶性、硬化後の樹脂の緻密さ、さらには信頼性の見地から、メチレン受容体としてはレゾルシンまたはレゾルシン誘導体が好ましく、特に、レゾルシン、またはレゾルシンーアルキルフェノールーホルマリン樹脂が好ましい。

[0061] 上記メチレン供与体としては、ヘキサメチレントトラミンまたはメラミン樹脂が用いられる。かかるメラミン樹脂としては、例えば、メチロールメラミン、メチロールメラミンの部分エーテル化物、メラミンとホルムアルデヒドとメタノールの縮合物などが用いられ、その中でもヘキサメトキシメチルメラミンが特に好ましい。

[0062] 本発明に係るゴム組成物の製造方法では、好ましくは、工程（１１１）において、さらに硫黄と共に加硫促進剤などの加硫系配合剤を混合・分散させる。本発明では、工程（１）において、少なくともゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を混練することによって混合後、少なくともゴムウエットマスターバッチおよび老化防止剤を含有する混合物を密閉式混合機から排出するため、混合物が冷却される。これにより、工程（１１１）でのゴム組成物の初期温度を低くすることができ、スコーチを防止することができる。

。硫黄以外の加硫系配合剤としては、有機過酸化物などの加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤などが挙げられる。

[0063] 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、または適宜混合して使用しても良い。ゴム成分100質量部に対する加硫促進剤の配合量は、0.5～3質量部が好ましい。

実施例

[0064] 以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

[0065] (ゴム組成物の調製)

表1～4の配合処方に従い、実施例1～20および比較例1～15のゴム組成物を配合し、通常のバンバリーミキサーを用いて混練し、ゴム組成物を調整した。表1～4に記載の各配合剤を以下に示す(表1～4において、各配合剤の配合量を、ゴム成分100質量部に対する質量部数で示す)。また、表1～4において、混合条件におけるrpmは、密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度を示し、混練時間(秒数)を(s)で示す。なお、実施例4～5、15～16では、工程(ⅠⅠ)と工程(ⅠⅠⅠ)において、回転速度は変更せず連続して実施し、記載した混練時間は工程(ⅠⅠ)および工程(ⅠⅠⅠ)の合計時間を示す。

[0066] (使用原料)

a) カーボンブラック(CB)

カーボンブラック「N220」；「シースト6」(東海カーボン社製)($N_2SA \quad 111m^2/g$)

カーボンブラック「N234」；「ショウワブラックN234」(キャボットジャパン社製)($N_2SA \quad 123m^2/g$)

カーボンブラック「N339」；「シーストKH」(東海カーボン社製)($N_2SA \quad 93m^2/g$)

カーボンプラック「N550」；「シーストSO」（東海カーボン社製）
($N_2SA = 42 \text{ m}^2/\text{g}$)

b) 分散溶媒 水

c) ゴムラテックス溶液

天然ゴム濃縮ラテックス溶液；レヂテックス社製（DRC（Dry Rubber Content））=60%のものをゴム濃度が25質量%となるように調整、質量平均分子量 $M_w = 23.6$ 万)

天然ゴムラテックス溶液（NRフィールドラテックス）；（Golden Hope社製）（DRC=31.2%のものをゴム濃度が25質量%となるように調整、質量平均分子量 $M_w = 23.2$ 万)

d) 凝固剤 ギ酸（一級85%、10%溶液を希釈して、pH1.2に調整したもの）；「ナカライテスク社製」

e) オイル 「プロセスオイル」；（JOMO社製）

f) 老化防止剤 N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン「6PPD」、（モンサント社製）

g) 亜鉛華 亜鉛華1号；（三井金属社製）

h) ステアリン酸；（日油社製）

i) 硫黄；（鶴見化学工業社製）

j) 加硫促進剤 「ソクシールCZ」；住友化学社製

k) ヒドラジド化合物

(A) サリチル酸ヒドラジド；大塚化学社製

(B) 4-メチル安息香酸ヒドラジド；日本ファインケム社製

(C) イソフタル酸ジヒドラジド；日本ファインケム社製

(E) アジピン酸ジヒドラジド；日本ファインケム社製

l) 天然ゴム；RSS3号

[0067] 実施例1

0.5質量%に調整した希薄ラテックス水溶液にカーボンプラック「N234」50質量部を添加し、PRIMIX社製ロ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（該ロボミックスの条件；9000 rpm、分散処理時間35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を製造した（工程（ α －（a）））。

[0068] 次に、工程（ α －（a））で製造されたカーボンブラック含有スラリー溶液および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を使用して（該ミキサーの条件：11300 rpm、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（ β －（a）））。

[0069] 工程（ β －（a））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、凝固剤としてギ酸10質量%水溶液をpH4に成るまで添加し、90℃に加温した状態で、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凝固させた（工程（111））。

[0070] SUS製パンチングメタル2.0φ、3.5Pを使用して、ろ過分離することにより、凝固物を溶液から分離し、スエヒロEPM社製スクイザー式1軸押出脱水機（V-02型）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（NR-WMB（N234））を製造した（工程（111））。なお、表1に記載の「NR-WMB（N234）」中の（N234）は、使用したカーボンブラックの種類を示す。また、表2に記載の「NR-WMB（N234/N550）」中の（N234/N550）は、N234とN550の2種類のカーボンブラックを併用したことを示す。

[0071] B型バンバリーミキサー（神戸製鋼社製）を使用し、得られた天然ゴムウエットマスターバッチに表1に記載の各種添加剤を配合してゴム組成物とし、その加硫ゴムの物性を測定した。なお、工程（1）では上記で得られた天然ゴムウエットマスターバッチ、オイル、老化防止剤、亜鉛華およびステアリン酸を表1に記載の配合量で配合し（混練時間30秒、密閉式混合機の攪

拌ロータの回転速度 50 rpm)、カーボンブラックの再凝集塊を破砕する工程 (11) を実施後 (混練時間 15 秒、密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度 40 rpm)、工程 (111) において硫黄、加硫促進剤およびイソフタル酸ジヒドラジドを表 1 に記載の配合量で配合した (混練時間 45 秒、密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度 20 rpm)。

[0072] 実施例 2～20 および比較例 1～15

各配合剤種類、配合タイミングを変更したこと以外は、実施例 1 と同じ方法でゴム組成物を製造した。

[0073] (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。

[0074] (低発熱性能)

JIS K6265 に準じて、製造した加硫ゴムの低発熱性能を、損失正接 $\tan \delta$ により評価した。UBM 社製レオスペクトロメーター E4000 を使用し、50 Hz、80℃、動的歪 2% の条件で測定した。評価は実施例 1-11、比較例 1、3-7 は比較例 2 を 100 として指数評価し、実施例 12-16、比較例 8、10-12 は比較例 9 を 100 として指数評価し、実施例 17 は比較例 13 を 100 として指数評価し、実施例 18-19 は比較例 14 を 100 として指数評価し、実施例 20 は比較例 15 を 100 として指数評価した。数値が低いほど低発熱性能に優れることを意味する。結果を表 1～4 に示す。

[0075] (耐引裂性能)

JIS K6252 に準じて、製造した加硫ゴムの耐引裂性能を評価した。評価は実施例 1-11、比較例 1、3-7 は比較例 2 を 100 として指数評価し、実施例 12-16、比較例 8、10-12 は比較例 9 を 100 として指数評価し、実施例 17 は比較例 13 を 100 として指数評価し、実施例 18-19 は比較例 14 を 100 として指数評価し、実施例 20 は比較例 15 を 100 として指数評価した。数値が高いほど耐引裂性能に優れることを

意味する。結果を表 1 ～ 4 に示す。

[0076] [表1]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
工程 (I)	天然ゴム	100	-	100	100	100	-	-	-	-	-
	CB[N234]	50	-	50	50	50	-	-	-	-	-
	NR-WMB (N234)*A	-	150	-	-	-	150	150	150	150	150
	オイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	イソフタル酸ジヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混合条件	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s	50rpm / 30s
	混合条件	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s	40rpm / 15s
工程 (II)	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	サリチル酸ヒドランジド	-	-	0.7	0.7	-	-	-	-	-	-
	4-メチル安息香酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イソフタル酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アジピン酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混合条件	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	20rpm / 45s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s
	混合条件	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	20rpm / 45s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s
	混合条件	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	20rpm / 45s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s
	混合条件	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	15rpm / 45s	20rpm / 45s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s	15rpm / 60s
工程 (III)	加硫ゴム物性	105	100	103	102	103	92	103	90	105	103
	低発熱性能 (tan δ)	97	100	95	96	90	103	95	104	102	96
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐引裂き性能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*1 工程 (II) および工程 (III) 連続で合計60s、40rpm

*2 工程 (II) および工程 (III) 連続で合計60s、20rpm

*3 PID制御を実施。制御温度は110℃で45s混練を行った。PID制御時の攪拌ロータの回転速度は17～23rpmであった。

*A NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して50質量部

[0077]

[表2]

	比較例1	比較例7	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
工程 (I)	天然ゴム	100	-	-	-	-	-	-
	CB[N234]	50	-	-	-	-	-	-
	NR-WMB(N234) *A	-	150	150	150	150	150	150
	オイル	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
	インフタル酸ジヒドラジド	-	0.7	-	-	-	-	-
	混合条件	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s
	混合条件	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s
工程 (II)	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工程 (III)	サリチル酸ヒドラジド	-	-	-	-	-	-	-
	4-メチル安息香酸ヒドラジド	-	-	3	-	-	-	-
	インフタル酸ジヒドラジド	-	-	-	1	2	-	0.7
	アジピン酸ジヒドラジド	-	-	-	-	1	-	-
	混合条件	15rpm /60s	20rpm /45s	20rpm /45s	20rpm /45s	15rpm /60s	20rpm /55s	20rpm /30s
	混合条件	15rpm /60s	20rpm /45s	20rpm /45s	20rpm /45s	15rpm /60s	20rpm /55s	20rpm /30s
加硫ゴム物性								
低発熱性能 (tan δ)								
耐引裂き性能								
		105	97	90	88	94	97	98
		97	90	104	107	108	104	102

*A NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して50質量部

[0078]

[表3]

	比較例8 比較例9 比較例10 比較例11 実施例12 実施例13 実施例14 実施例15 実施例16 比較例12									
	100	-	100	100	-	-	-	-	-	-
工程 (I)	天然ゴム	100	-	100	100	-	-	-	-	-
	CBf/N234I	25	-	25	25	-	-	-	-	-
	CBf/N220I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CBf/N339I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CBf/N550I	25	-	25	25	-	-	-	-	-
	NR-WMB(N234/N550)*A	-	150	-	-	150	150	150	150	150
	NR-WMB(N234/N220)*B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NR-WMB(N234/N339)*C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NR-WMB(N339/N550)*D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	オイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	イソフタル酸ジヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7
工程 (II)	混合条件	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s
	混合条件	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s
工程 (III)	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	サリチル酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4-メチル安息香酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イソフタル酸ジヒドランジド	-	-	0.7	2	0.7	0.3	-	0.7	2
	アジピン酸ジヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混合条件	15rpm /60s	15rpm /60s	15rpm /60s	*3	*3	20rpm /45s	20rpm /45s	*1	*2
加硫ゴム物性	低発熱性能 (tan δ)	103	100	100	99	85	90	80	96	95
	耐引裂き性能	95	100	94	92	110	108	114	102	103

*1 工程 (II) および工程 (III) 連続で合計60s、40rpm

*2 工程 (II) および工程 (III) 連続で合計60s、20rpm

*3 PID制御を実施。制御温度は110℃で45s混練を行った。PID制御時の攪拌ロータの回転速度は17〜23rpmであった。

*A NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して25質量部、N550はゴム成分100質量部に対して25質量部

*B NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して25質量部、N220はゴム成分100質量部に対して25質量部

*C NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して25質量部、N339はゴム成分100質量部に対して25質量部

*D NR-WMB中、N339はゴム成分100質量部に対して35質量部、N550はゴム成分100質量部に対して15質量部

[0079]

[表4]

	比較例13	実施例17	比較例14	実施例18	比較例19	比較例15	実施例20
天然ゴム	-	-	-	-	-	-	-
CB[N234]J	-	-	-	-	-	-	-
CB[N220]J	-	-	-	-	-	-	-
CB[N339]J	-	-	-	-	-	-	-
CB[N550]J	-	-	-	-	-	-	-
NR-WMB(N234/N550)*A	-	-	-	-	-	-	-
NR-WMB(N234/N220)*B	150	150	-	-	-	-	-
NR-WMB(N234/N339)*C	-	-	150	150	150	-	-
NR-WMB(N339/N550)*D	-	-	-	-	-	150	150
オイル	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
イソフタル酸ジヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-
混合条件	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s	50rpm /30s
工程 (I)	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s	40rpm /15s
混合条件	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工程 (II)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	-	-	-	-	-	-	-
加硫促進剤	-	-	-	-	-	-	-
サリチル酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-
4-メチル安息香酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-
イソフタル酸ヒドランジド	-	0.7	-	0.7	0.7	-	0.7
アジピン酸ヒドランジド	-	-	-	-	-	-	-
混合条件	20rpm /45s	20rpm /45s	20rpm /45s	20rpm /45s	*3	20rpm /45s	20rpm /45s
加硫ゴム物性	100	91	100	81	117	100	83
低発熱性能(tan δ)	100	106	100	110	117	100	115
耐引裂き性能							

*3 PID制御を実施。制御温度は110℃で45s混練を行った。PID制御時の撹拌ロータの回転速度は17～23rpmであった。

*A NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して25質量部、N550はゴム成分100質量部に対して25質量部

*B NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して25質量部、N220はゴム成分100質量部に対して25質量部

*C NR-WMB中、N234はゴム成分100質量部に対して25質量部、N339はゴム成分100質量部に対して25質量部

*D NR-WMB中、N339はゴム成分100質量部に対して35質量部、N550はゴム成分100質量部に対して15質量部

[0080] 表1～4の結果から、実施例の製造方法により製造されたゴム組成物の加硫ゴムは、低発熱性能と耐引裂き性能が優れることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 密閉式混合機を使用し、カーボンブラックを含有するゴムウエットマスターバッチ、ヒドラジド化合物、老化防止剤および硫黄を混合・分散させるゴム組成物の製造方法であって、

前記密閉式混合機内への前記ヒドラジド化合物の投入タイミングが、前記老化防止剤と同時ではなく、前記硫黄と同時であることを特徴とするゴム組成物の製造方法。

[請求項2] 前記ゴムウエットマスターバッチが、少なくとも前記カーボンブラック、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として使用し、少なくとも前記カーボンブラックを前記分散溶媒中に分散させてカーボンブラック含有スラリー溶液を製造する工程（ α ）、前記カーボンブラック含有スラリー溶液と前記ゴムラテックス溶液とを混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ β ）、および前記カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥させる工程（ γ ）を経由して得られるものであり、

前記工程（ α ）が、前記カーボンブラック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カーボンブラックを含有するスラリー溶液を製造する工程（ $\alpha - (a)$ ）であり、

前記工程（ β ）が、ゴムラテックス粒子が付着した前記カーボンブラックを含有するスラリー溶液と、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カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ $\beta - (a)$ ）である請求項1に記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項3] 少なくとも前記ゴムウエットマスターバッチおよび前記老化防止剤を混練することによって混合後、前記ゴムウエットマスターバッチおよび前記老化防止剤を含有する混合物を前記密閉式混合機から排出する工程（ l ）と、

前記密閉式混合機内で、再度、前記混合物を混練することによって、前記混合物中の前記カーボンブラックの再凝集塊を破碎する工程（１１）と、

前記工程（１１）の後、前記ヒドラジド化合物および前記硫黄を前記密閉式混合機内に同時に投入し、前記混合物、前記ヒドラジド化合物および前記硫黄を混練することによって混合する工程（１１１）を有する請求項１または２に記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項４] 前記工程（１１）における混練時間が少なくとも１５秒以上であり、かつ前記密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度が、３５ｒｐｍ以上であり、

前記工程（１１１）における混練時間が少なくとも４０秒以上であり、かつ前記密閉式混合機の攪拌ロータの回転速度が、１５～２５ｒｐｍ以上である請求項３に記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項５] 請求項１～４のいずれかに記載の製造方法により得られたゴム組成物。

[請求項６] 請求項５に記載のゴム組成物を用いて得られたプライトッピングゴムを備える空気入りタイヤ。

[請求項７] 請求項５に記載のゴム組成物を用いて得られたトレッドキャップゴムを備える空気入りタイヤ。

[請求項８] 請求項５に記載のゴム組成物を用いて得られたトレッドベースゴムを備える空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/20(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/24(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/00-3/28, C08K3/04, C08K5/24, C08L21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/084821 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN), 28 June 2012 (28.06.2012), page 8, line 23 to page 9, line 3; page 18, line 27 to page 19, line 5; page 21, line 21 to page 22, line 3; page 23, line 13 to page 25, line 22; page 28, line 6 to page 32, line 20; claims & JP 2014-501827 A & US 2013/0289165 A1 & EP 2655495 A & FR 2969165 A1 & CN 103261300 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2014 (17.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4738551 B1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 03 August 2011 (03.08.2011), claims; paragraphs [0001], [0006] to [0017]; examples & JP 2012-144680 A & US 8053496 B1 & EP 2476720 A1 & CN 102153765 A	2
A	JP 2013-144761 A (Bridgestone Corp.), 25 July 2013 (25.07.2013), paragraph [0038]; examples; table 1 & WO 2013/058390 A1	1-8
A	JP 2010-270200 A (Bridgestone Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2010-65126 A (Bridgestone Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; examples (Family: none)	1-8
P, A	JP 2014-5381 A (Bridgestone Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0037] to [0038]; examples; table 3 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/20(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/24(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/00-3/28, C08K3/04, C08K5/24, C08L21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/084821 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 2012.06.28, 第8頁第23行-第9頁第3行, 第18頁第27行-第19頁第5行, 第21頁第21行-第22頁第3行, 第23頁第13行-第25頁第22行, 第28頁第6行-第32頁第20行, 請求の範囲 & JP 2014-501827 A & US 2013/0289165 A1 & EP 2655495 A & FR 2969165 A1 & CN 103261300 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中尾 奈穂子

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

3 9 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4738551 B1 (東洋ゴム工業株式会社) 2011. 08. 03, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0006]-[0017], 実施例 & JP 2012-144680 A & US 8053496 B1 & EP 2476720 A1 & CN 102153765 A	2
A	JP 2013-144761 A (株式会社ブリヂストン) 2013. 07. 25, 段落[0038], 実施例, 表 1 & WO 2013/058390 A1	1-8
A	JP 2010-270200 A (株式会社ブリヂストン) 2010. 12. 02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-65126 A (株式会社ブリヂストン) 2010. 03. 25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2014-5381 A (株式会社ブリヂストン) 2014. 01. 16, 特許請求の範囲, 段落[0037]-[0038], 実施例, 表 3 (ファミリーなし)	1-8