

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7011460号
(P7011460)

(45)発行日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日 令和4年1月18日(2022.1.18)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 3/22 (2006.01)

C 0 8 J 3/22

C E Q

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

B 6 0 C 1/00

Z

請求項の数 3 (全18頁)

(21)出願番号 特願2017-246469(P2017-246469)

(22)出願日 平成29年12月22日(2017.12.22)

(65)公開番号 特開2019-112523(P2019-112523
A)

(43)公開日 令和1年7月11日(2019.7.11)

審査請求日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(73)特許権者 000003148

T O Y O T I R E 株式会社

兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号

(74)代理人 110000729

特許業務法人 ユニース国際特許事務所

(72)発明者 稲田 陽之助

兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号

東洋ゴム工業株式会社内

審査官 芦原 ゆりか

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マスターバッチの製造方法、ゴム組成物の製造方法およびタイヤの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

充てん剤を含む凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程と、
前記凝固物を脱水する工程とを含み、
前記凝固物を脱水する前記工程は、前記凝固物、または脱水した後の前記凝固物に、ゴム、
充てん剤およびしゃく解剤を含む混合物を添加し、押出機で脱水することを含む、
マスターバッチの製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載のマスターバッチの製造方法で得られたマスターバッチと配合剤とを混練りする工程を含む、ゴム組成物の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載のマスターバッチの製造方法を含む、タイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、マスターバッチの製造方法、ゴム組成物の製造方法およびタイヤの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

天然ゴムにカーボンブラックが分散したウェットマスターバッチは、ドライマスターバッチ

チとくらべて、ムーニー粘度が高い。ウェットマスターバッチは、たとえば、天然ゴムラテックスとカーボンブラックスラリーとを混合し、凝固し、脱水して得ることができる。ドライマスターバッチは、たとえば、バンバリーミキサーのような密閉式混練機で、天然ゴムにカーボンブラックを練り込んだものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2016-22618号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ムーニー粘度を下げるために、バンバリーミキサーのような密閉式混練機で混練りする際に、ウェットマスターバッチにしゃく解剤を添加することが考えられる。

【0005】

しかしながら、仮に、密閉式混練機で混練りする際にしゃく解剤を添加したとすると、低発熱性が悪化する。これは、しゃく解剤が十分に分散する前にゴム分子鎖が切れ、しゃく解剤の分散が悪くなるためだと考えられる。しゃく解剤が十分に分散する前にゴム分子鎖が切れると考えられるのは、密閉式混練機では、混練開始から急激にゴム温度が上昇するためである。

【0006】

本開示の目的は、低発熱性を維持しながらムーニー粘度を下げることで可能なマスターバッチの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示におけるマスターバッチの製造方法は、充てん剤を含む凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程と、凝固物を脱水する工程とを含み、凝固物を脱水する工程は、凝固物、または脱水した後の凝固物に、ゴム、充てん剤およびしゃく解剤を含む混合物を添加し、押出機で脱水することを含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施形態1で使用する押出機の側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法は、充てん剤を含む凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程と、凝固物を脱水する工程とを含み、凝固物を脱水する工程は、凝固物、または脱水した後の凝固物に、ゴム、充てん剤およびしゃく解剤を含む混合物を添加し、押出機で脱水することを含む。本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法は、凝固処理前ゴムラテックスを得るために、充てん剤スラリーとゴムラテックスとを混合する工程を含むことができる。

【0010】

本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法は、低発熱性を維持しながらムーニー粘度を下げることで得ることができる。これは、凝固物に、ゴム、充てん剤およびしゃく解剤を含む混合物を添加し、これを押出機で脱水することによって、ゴムの温度上昇が緩やかな状態でしゃく解剤を分散させることが可能であり、ゴム分子鎖の切断前にしゃく解剤を分散させることができるためだと考えられる。

【0011】

さらに、本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法は、ムーニー粘度を効果的に下げることができる。これは、本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法が、ゴムの温度上昇の緩やかな状態でしゃく解剤を分散させることが可能であるため、しゃく解剤を効果的に分散できるためだと考えられる。よって、本開示における実施形態のマ

10

20

30

40

50

スターバッチの製造方法は、ムーニー粘度を効果的に下げることができる。

【0012】

本開示における実施形態のゴム組成物の製造方法は、本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法を含む。すなわち、本開示における実施形態のゴム組成物の製造方法は、充てん剤を含む凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程と、凝固物を脱水し、マスターバッチを得る工程と、マスターバッチおよび配合剤を混練りする工程とを含む。

【0013】

本開示における実施形態のタイヤの製造方法は、本開示における実施形態のマスターバッチの製造方法を含む。すなわち、本開示における実施形態のタイヤの製造方法は、充てん剤を含む凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程と、凝固物を脱水し、マスターバッチを得る工程とを含む。

10

【0014】

本開示の実施形態において、充てん剤は、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の無機充てん剤であることができる。これらのうち、一つまたは複数を選択して、使用することができる。

【0015】

実施形態1

ここからは、本開示の実施形態1について説明する。実施形態1は、マスターバッチを作製するための充てん剤としてカーボンブラックを使用する。

20

【0016】

実施形態1におけるタイヤの製造方法は、カーボンブラックスラリーとゴムラテックスとを混合し、凝固処理前ゴムラテックスを得る工程と、凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程と、凝固物を脱水し、マスターバッチを得る工程と、少なくともマスターバッチおよび配合剤を混練りし、ゴム混合物を得る工程と、ゴム混合物に加硫系配合剤を練り込み、ゴム組成物を得る工程と、ゴム組成物で作製した未加硫タイヤを加硫成型する工程とを含む。

【0017】

実施形態1におけるタイヤの製造方法は、カーボンブラックスラリーとゴムラテックスとを混合し、凝固処理前ゴムラテックスを得る工程を含む。カーボンブラックスラリーでは、カーボンブラックが水中に分散している。カーボンブラックスラリーにおけるカーボンブラックの量は、カーボンブラックスラリー100質量%において、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上である。カーボンブラックスラリーにおけるカーボンブラック量の上限は、好ましくは15質量%、より好ましくは10質量%である。カーボンブラックスラリーは、たとえばカーボンブラックと水とを混合することで得ることができる。カーボンブラックとしては、たとえばSAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなどのカーボンブラックのほか、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、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。カーボンブラックと水とは、高せん断ミキサー、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で混合できる。このような方法で得られたカーボンブラックスラリーと混合するためのゴムラテックスでは、ゴム粒子が、コロイド状に水に分散している。ゴムラテックスは、たとえば天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックスなどである。カーボンブラックスラリーと混合するためのゴムラテックスの乾燥ゴム分は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。ゴムラテックスにおける乾燥ゴム分の上限は、たとえば60質量%、好ましくは40質量%、さらに好ましくは30質量%である。カーボンブラックスラリーとゴムラテックスとは、高せん断ミキサー、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で混合できる。凝固処理前ゴムラテックスでは、ゴム粒子、カーボンブラッ

30

40

50

クなどが水中に分散している。凝固処理前ゴムラテックスは、老化防止剤を含んでいてもよい。いっぽう、凝固処理前ゴムラテックスにはしゃく解剤が添加されておらず、凝固処理前ゴムラテックスは、しゃく解剤を含んでいない。

【0018】

凝固処理前ゴムラテックスを凝固し、凝固物を得る工程を、実施形態1におけるタイヤの製造方法はさらに含む。凝固を起こすために、凝固処理前ゴムラテックスに凝固剤を添加できる。凝固剤は、たとえば酸である。酸としてギ酸、硫酸などを挙げることができる。凝固処理前ゴムラテックスを凝固することで得られた凝固物は水を含む。

【0019】

凝固物を脱水し、マスターバッチを得る工程を、実施形態1におけるタイヤの製造方法はさらに含む。この工程は、凝固物に混合物（ゴムとカーボンブラックとしゃく解剤とを含む混合物）を添加し、混合物添加後の凝固物を押出機20（図1参照）で脱水することと、脱水された、混合物添加後の凝固物を成形することとを含む。脱水された、混合物添加後の凝固物の水分量は、好ましくは15%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0020】

この工程（凝固物を脱水し、マスターバッチを得る工程）は、凝固物に混合物を添加し、混合物添加後の凝固物を押出機20（図1参照）で脱水することを含む。混合物は、ゴムとカーボンブラックとしゃく解剤とを含む。混合物では、ゴム中に、カーボンブラックとしゃく解剤とが分散している。ゴムは、たとえば天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレングムなどである。混合物における天然ゴムの量は、混合物中のゴム100質量%において、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。カーボンブラックとしては、たとえばSAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなどのカーボンブラックのほか、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、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。混合物のカーボンブラックは、American Society for Testing and Materials (ASTM)で、凝固物中のカーボンブラックと同じ分類に属していてもよく、異なる分類に属していてもよい。混合物におけるカーボンブラックの量は、混合物中のゴム100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは30質量部以上である。カーボンブラックの量は、混合物中のゴム100質量部に対して、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下である。しゃく解剤は、2,2'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド(DBD)を含有することが好ましい。しゃく解剤は、DBDだけでなく、脂肪酸の金属塩を含有することが好ましい。脂肪酸の金属塩を構成する脂肪酸としては、炭素数6~28の飽和または不飽和脂肪酸であることができ、たとえば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、ネルボン酸などを挙げることができる。なかでも、炭素数14~20の飽和脂肪酸が好ましい。脂肪酸の金属塩を構成する金属としては、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、ニッケル、モリブデンなどを挙げることができる。なかでも亜鉛が好ましい。しゃく解剤におけるDBDの量は、しゃく解剤100質量%において、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。DBD量の上限は、しゃく解剤100質量%において、たとえば30質量%である。しゃく解剤の融点は、50℃~110℃が好ましい。混合物におけるしゃく解剤の量は、混合物中のゴム100質量部に対して、たとえば0.1質量部以上であることができ、0.5質量部以上であることもできる。しゃく解剤の量は、混合物中のゴム100質量部に対して、たとえば150質量部以下であることができ、100質量部以下であることもできる。なお、DBDを含有するしゃく解剤の代わりに、またはDBDを含有するしゃく解剤とともに、ほかのしゃく解剤

10

20

30

40

50

を使用してもよい。このようなしゃく解剤として、たとえば、２－ベンズアミドチオフェノールの亜鉛塩、キシリルメルカプタン、β－ナフチルメルカプタン、ペンタクロロチオフェノール（ＰＣＴＰ）などを挙げることができる。

【００２１】

混合物は、前述の手順と同様の手順（具体的には、カーボンブラックスラリーとゴムラテックスとを混合し、凝固処理前ゴムラテックスを得る工程と、凝固処理前ゴムラテックスを凝固する工程とを含む手順）で得られた凝固物（以下、「しゃく解剤添加前凝固物」という）を脱水し、これとしゃく解剤とを混練りすることで製造することができる。しゃく解剤添加前凝固物の組成は、前述の凝固物（混合物が添加される凝固物）の組成と同じであっても、異なってもよい。しゃく解剤添加前凝固物を脱水するために、たとえば、押出機２０を使用することができる。しゃく解剤と、しゃく解剤添加前凝固物とを混練りするために混練機を使用できる。混練機として密閉式混練機、オープンロールなどを挙げることができる。密閉式混練機としてバンバリーミキサー、ニーダーなどを挙げることができる。

10

【００２２】

図１に示すように、混合物添加後の凝固物を脱水するための押出機２０は、単軸押出機であり、スクリュウ２３と外筒２７とを備える。スクリュウ２３の内部には、加熱流体用の流路（図示せず）が設けられている。すなわち、スクリュウ２３は、加熱流体用の流路を備える。加熱流体としては、たとえば蒸気を挙げることができる。加熱流体の温度は、たとえば１００℃～２３０℃であることが好ましい。押出機２０は、スクリュウ２３の回転だけでなく加熱流体で、混合物添加後の凝固物を加熱することができる。外筒２７は、第一外筒２５と第二外筒２６とを含む。第二外筒２６は、第一外筒２５の下流に位置する。第一外筒２５には、スリット２４が設けられている。第一外筒２５は、押出機２０の第一領域２１を構成する。第二外筒２６は、押出機２０の第二領域２２を構成する。押出機２０は、ジャケット２８をさらに備えることができる。押出機２０は、供給口２９を有する。押出機２０に、凝固物と混合物とを別個に投入してもよく、凝固物と混合物とを合わせ、これを押出機２０に投入してもよい。混合物添加後の凝固物は、第一領域２１と第二領域２２とで脱水され、排出口３０から排出される。このように、押出機２０は、熱による水分除去と圧搾による水分除去とで、混合物添加後の凝固物を脱水できる。

20

【００２３】

押出機２０で脱水された、混合物添加後の凝固物を成形することを、この工程（凝固物を脱水し、マスターバッチを得る工程）は含むことができる。このようにして得られたマスターバッチは、ゴム、カーボンブラックおよびしゃく解剤を含む。

30

【００２４】

マスターバッチはゴムを含む。ゴムは、たとえば天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどである。マスターバッチにおける天然ゴムの量は、ゴム１００質量％において、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは１００質量％である。

【００２５】

マスターバッチは、混合物に由来するゴムを含む。混合物に由来するゴムの量は、マスターバッチ中のゴム１００質量％に対して、たとえば４０質量％以下であることができ、３０質量％以下であることもでき、２０質量％以下であることもでき、１０質量％以下であることもできる。ただし、混合物に由来するゴムの量が多すぎると、低発熱性が悪化する傾向がある。これは、混合物に由来するゴムが、混練りによって熱とせん断とを受けているためである。いっぽう、混合物に由来するゴムの量は、マスターバッチ中のゴム１００質量％に対して、たとえば１質量％以上であることができ、５質量％以上であることもできる。

40

【００２６】

マスターバッチはカーボンブラックをさらに含む。カーボンブラックの量は、マスターバ

50

ッチ中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以上、より好ましくは 20 質量部以上、さらに好ましくは 30 質量部以上である。カーボンブラックの量は、マスターバッチ中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 80 質量部以下、より好ましくは 60 質量部以下である。

【0027】

マスターバッチはしゃく解剤をさらに含む。しゃく解剤の量は、マスターバッチ中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.05 質量部以上、さらに好ましくは 0.1 質量部以上である。いっぽう、しゃく解剤の量は、マスターバッチ中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 15 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下である。

10

【0028】

マスターバッチと配合剤とを混練りし、ゴム混合物を得る工程を、実施形態 1 におけるタイヤの製造方法は含む。配合剤としては、充てん剤、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤、シランカップリング剤など挙げることができる。これらのうち、一つまたは複数を選択して、マスターバッチと混練することができる。この工程でマスターバッチに添加する配合剤はしゃく解剤を含んでいない。充てん剤として、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を挙げることができる。なかでもシリカが好ましい。老化防止剤として、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を挙げることができる。この混練りの工程では、マスターバッチおよび配合剤とともに、ほかのゴムを混練りすることができる。混練り時にマスターバッチに追加するゴムとして、たとえば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどを挙げることができる。混練りは、混練機でおこなうことができる。混練機として密閉式混練機、オープンロールなどを挙げることができる。密閉式混練機としてバンバリーミキサー、ニーダーなどを挙げることができる。

20

【0029】

ゴム混合物に加硫系配合剤を練り込み、ゴム組成物を得る工程を、実施形態 1 におけるタイヤの製造方法はさらに含む。加硫系配合剤として硫黄、有機過酸化物などの加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤などを挙げることができる。硫黄として粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などを挙げることができる。加硫促進剤として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を挙げることができる。

30

【0030】

ゴム組成物は、マスターバッチに由来するゴムを含む。マスターバッチに由来するゴムの量は、ゴム組成物中のゴム 100 質量%に対して、たとえば、40 質量%以上であることができ、60 質量%以上であることができ、80 質量%以上であることができ、100 質量%であることもできる。

【0031】

ゴム組成物はカーボンブラックを含む。カーボンブラックの量は、ゴム組成物中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以上、より好ましくは 20 質量部以上、さらに好ましくは 30 質量部以上である。カーボンブラックの量は、ゴム組成物中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 80 質量部以下、より好ましくは 60 質量部以下である。

40

【0032】

ゴム組成物はしゃく解剤を含む。しゃく解剤の量は、ゴム組成物中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.05 質量部以上、さらに好ましくは 0.1 質量部以上である。いっぽう、しゃく解剤の量は、ゴム組成物中のゴム 100 質量部に対して、好ましくは 15 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下である。

【0033】

50

ゴム組成物は、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤、硫黄、加硫促進剤などをさらに含むことができる。硫黄の量は、ゴム組成物中のゴム100質量部に対して、硫黄分換算で好ましくは0.5質量部～5質量部である。加硫促進剤の量は、ゴム組成物中のゴム100質量部に対して、好ましくは0.1質量部～5質量部である。

【0034】

ゴム組成物は、タイヤの作製に使用できる。具体的には、タイヤを構成するタイヤ部材の作製に使用可能である。たとえば、トレッドゴム、サイドウォールゴム、チェーハーゴム、ビードフィラーゴムなどの作製にゴム組成物を使用できる。

【0035】

ゴム組成物で作製した未加硫タイヤを加硫成型する工程を、実施形態1におけるタイヤの製造方法は含む。未加硫タイヤは、ゴム組成物で作製したタイヤ部材を備える。すなわち、未加硫タイヤが、ゴム組成物を含むタイヤ部材を備える。実施形態1の方法で得られたタイヤは、たとえば空気入りタイヤであることができる。

10

【0036】

ここまで説明したように、実施形態1におけるマスターバッチの製造方法は、低発熱性を維持しながらムーニー粘度を下げるることができる。これは、凝固物に、ゴム、カーボンブラックおよびしゃく解剤を含有する混合物を添加し、これを押出機20で脱水することによって、ゴムの温度上昇が緩やかな状態でしゃく解剤を分散させることが可能であり、ゴム分子鎖の切断前にしゃく解剤を分散させることができるためだと考えられる。

【0037】

20

変形例1

実施形態1では、押出機20で脱水する前の凝固物に混合物を添加し、これを押出機20で脱水するものの、実施形態1の変形例1では、押出機20で凝固物を、一回または複数回脱水し、混合物を添加し、これを押出機20で脱水する。変形例1では、混合物添加前の脱水のために、押出機20に代えて、真空乾燥機、エアドライヤーなどを使用してもよい。変形例1では、混合物が添加される時点で、凝固物の水分が低減されているため、混合物添加後の凝固物に熱とせん断とを効率よく与えることができる。

【0038】

変形例2

実施形態1では、押出機20で脱水する前の凝固物に混合物を添加し、これを、押出機20で一回脱水し、成形するものの、実施形態1の変形例2では、押出機20で脱水する前の凝固物に混合物を添加し、これを、押出機20で複数回（たとえば二回）脱水し、成形する。変形例2では、このさらなる脱水、すなわち2回目以降の脱水のために、押出機20に代えて、真空乾燥機、エアドライヤーなどを使用してもよい。

30

【0039】

変形例3

実施形態1では、混合物を作製するために、湿式（具体的には、カーボンブラックスラリーとゴムラテックスとを混合し、凝固処理前ゴムラテックスを得る工程と、凝固処理前ゴムラテックスを凝固する工程とを含む方式）で、しゃく解剤添加前凝固物を作製し、これとしゃく解剤とを混練りするものの、実施形態1の変形例3では、混合物を作製するために、ゴムに、カーボンブラックとしゃく解剤とを添加し、混練りする。

40

【0040】

変形例4

実施形態1では、マスターバッチ混練り時に添加する配合剤がしゃく解剤を含んでいないものの、実施形態1における変形例4では、マスターバッチ混練り時に添加する配合剤がしゃく解剤を含んでいる。すなわち、変形例4では、凝固物に混合物（ゴムとカーボンブラックとしゃく解剤とを含む混合物）を添加することで、しゃく解剤を加えるものの、さらに、マスターバッチ混練り時にしゃく解剤を添加する。

【0041】

変形例5

50

実施形態1では、カーボンブラックスラリーを得るために、カーボンブラックと水とを混合するものの、実施形態1の変形例5では、この操作に代えて、カーボンブラックスラリーを得るために、カーボンブラックとゴムラテックス（以下、カーボンブラックと混合するためのゴムラテックスを「希薄ゴムラテックス」という。）とを混合する。カーボンブラックと希薄ゴムラテックスとを混合することによって、カーボンブラックの再凝集を防止できる。カーボンブラックの表面の一部または全部に極薄いラテックス相が生成し、ラテックス相がカーボンブラックの再凝集を抑制すると考えられるからである。希薄ゴムラテックスでは、ゴム粒子が、コロイド状に水に分散している。希薄ゴムラテックスは、たとえば天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックスなどである。天然ゴムラテックス中の天然ゴムの数平均分子量は、たとえば200万以上である。合成ゴムラテックスは、たとえばスチレン-ブタジエンゴムラテックス、ブタジエンゴムラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックスである。希薄ゴムラテックスの乾燥ゴム分は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上である。乾燥ゴム分の上限は、たとえば5質量%、好ましくは2質量%、さらに好ましくは1質量%である。

【0042】

これらの変形例から、一つまたは複数を選択して、実施形態1に、組み合わせることはもちろん可能である。

【実施例】

【0043】

以下に、本開示の実施例を説明する。

【0044】

原料・薬品を次に示す。

天然ゴムラテックス（乾燥ゴム分=31.2% Mw=23.2万） Golden Hope社製

凝固剤 ギ酸（一級85%）ナカライテスク社製（10%溶液を希釈し、pH1.2に調整し、使用した）

N234カーボンブラック 東海カーボン社製

N134カーボンブラック 東海カーボン社製

N339カーボンブラック 東海カーボン社製

しゃく解剤A 「ノクタイザーSD」（DBDとステアリン酸との混合物 DBD含有量25質量% 融点54℃以上）大内新興化学工業社製

しゃく解剤B 「Aktiplast MS」（DBDと脂肪酸亜鉛との混合物 DBD含有量10質量% 融点90℃~100℃）Rhein Chemie Rheinau社製

しゃく解剤C 「ストラクトールA89」（DBD含有量40質量% 融点55℃）エスアンドエスジャパン社製

亜鉛華 「1号亜鉛華」三井金属社製

ステアリン酸 「ルナックS-20」花王社製

老化防止剤A 「ノクラック6C」大内新興化学工業社製

老化防止剤B 「RD」大内新興化学工業社製

硫黄 「粉末硫黄」鶴見化学工業社製

加硫促進剤A 「サンセラーCM」三新化学工業社製

加硫促進剤B 「ノクセラーD」大内新興化学社製

シリカ 「ニップシールAQ」東ソーシリカ工業社製

シランカップリング剤 「Si69」エボニック社製

【0045】

混合物Aの作製

Golden Hope社製の天然ゴムラテックスに25℃で水を加え、乾燥ゴム分を25質量%に調整した。いっぽう、カーボンブラックを水に添加し、攪拌し、カーボンブラックスラリーを得た。カーボンブラックスラリーを、乾燥ゴム分25質量%の天然ゴムラ

10

20

30

40

50

テックスに表 1 にしたがって加え、攪拌し、凝固剤を pH 4 になるまで添加し、凝固物を得た。凝固物を、スクイザー式 1 軸押出脱水機（スエヒロ EPM 社製スクリュープレス V-02 型）で脱水した。脱水後の凝固物に、表 1 にしたがってしゃく解剤 A を添加し、神戸製鋼社製の B 型バンバリーミキサーで混練りし、混合物 A を得た。

【0046】

混合物 B の作製

混合物 A における凝固物の作製と同じ手順で凝固物を得た。凝固物を、スクイザー式 1 軸押出脱水機で脱水した。脱水後の凝固物を、神戸製鋼社製の B 型バンバリーミキサーで練り、混合物 B を得た。

【0047】

【表 1】

		混合物 A	混合物 B
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10
	N234カーボンブラック	5	5
	しゃく解剤 A	0.2	-

【0048】

実施例 1 におけるマスターバッチの作製

Golden Hope 社製の天然ゴムラテックスに 25℃で水を加え、乾燥ゴム分を 25 質量%に調整した。いっぽう、カーボンブラックを水に添加し、攪拌し、カーボンブラックスラリーを得た。カーボンブラックスラリーと老化防止剤 A とを、乾燥ゴム分 25 質量%の天然ゴムラテックスに表 2 にしたがって加え、攪拌し、凝固剤を pH 4 になるまで添加し、凝固物を得た。凝固物をスクイザー式 1 軸押出脱水機で一次脱水した。一次脱水後の凝固物に、表 2 にしたがって混合物 A を添加し、これをスクイザー式 1 軸押出脱水機で二次脱水し、マスターバッチを得た。

【0049】

実施例 2 におけるマスターバッチの作製

実施例 1 と同じ手順で作製した凝固物に、表 2 にしたがって混合物 A を添加し、これをスクイザー式 1 軸押出脱水機で一次脱水した。これを、スクイザー式 1 軸押出脱水機で二次脱水し、マスターバッチを得た。

【0050】

実施例 3 におけるマスターバッチの作製

実施例 1 と同じ手順で作製した凝固物に、表 2 にしたがって混合物 A を添加し、これをスクイザー式 1 軸押出脱水機で脱水し、マスターバッチを得た。

【0051】

比較例 1 におけるマスターバッチの作製

実施例 1 と同じ手順で作製した凝固物を、スクイザー式 1 軸押出脱水機で一次脱水した。一次脱水後の凝固物に、表 2 にしたがって混合物 B を添加し、これを、スクイザー式 1 軸押出脱水機で二次脱水し、マスターバッチを得た。

【0052】

比較例 2 におけるマスターバッチの作製

実施例 1 と同じ手順で作製した凝固物を、スクイザー式 1 軸押出脱水機で一次脱水した。一次脱水後の凝固物に、表 2 にしたがってしゃく解剤 A を添加し、これをスクイザー式 1 軸押出脱水機で二次脱水し、マスターバッチを得た。

【0053】

比較例 3 におけるマスターバッチの作製

実施例 1 と同じ手順で作製した凝固物を、スクイザー式 1 軸押出脱水機で脱水し、マスターバッチを得た。

【0054】

10

20

30

40

50

【表 2】

マスターバッチ

			比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	100	90	90	90	100
		N234カーボンブラック	40	45	40	40	40	45
		老化防止剤A	3	3	3	3	3	3
	一次脱水で投入	混合物A	－	－	－	15.2	15.2	－
	二次脱水で投入	混合物A	－	－	15.2	－	－	－
		混合物B	15.0	－	－	－	－	－
しゃく解剤A		－	0.2	－	－	－	－	
備考	脱水回数		2	2	2	2	1	1
	一次脱水の温調温度 ℃		120	120	120	120	200	200
	二次脱水の温調温度 ℃		180	180	180	180	－	－

10

【0055】

各例における未加硫ゴムの作製

マスターバッチに、硫黄と加硫促進剤とを除く配合剤を表3にしたがって添加し、神戸製鋼社製のB型バンバリーミキサーで混練りし、ゴム混合物を排出した。ゴム混合物と硫黄と加硫促進剤とをB型バンバリーミキサーで混練りし、未加硫ゴムを得た。

【0056】

損失正接 $\tan \delta$

未加硫ゴムを150°Cで30分間加硫し、加硫ゴムの発熱性を、JIS K-6394に準じて $\tan \delta$ で評価した。 $\tan \delta$ は、UBM社製レオスペクトロメーターE4000を使用し、50Hz、80°C、動的歪2%の試験で求めた。比較例1の $\tan \delta$ を100とした指数で、各例の $\tan \delta$ を表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。

20

【0057】

ムーニー粘度

JIS K6300に準じて、東洋精機製作所製のロータレスムーニー測定機を用い、ゴム混合物を100°Cで1分間予熱した後にローターを回転させ、回転開始から4分後のトルク値をムーニー単位で記録した。比較例1のムーニー粘度を100とした指数で、各例のムーニー粘度を表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【0058】

【表 3】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3
質量部	マスターバッチ	148.0	148.2	148.2	148.2	148.2	148.0
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤B	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	しゃく解剤A	—	—	—	—	—	0.2
評価	$\tan \delta$	100	101	103	102	101	109
	ムーニー粘度	100	90	81	88	88	85

30

40

【0059】

実施例1における加硫ゴムの $\tan \delta$ と、比較例1のそれとの差はわずか3ポイントであったものの、実施例1におけるゴム混合物のムーニー粘度は、比較例1のそれにくらべて、19ポイント優れていた。

【0060】

実施例1におけるゴム混合物のムーニー粘度は、比較例2のそれにくらべて、9ポイント優れていた。

【0061】

50

実施例3における加硫ゴムの $\tan \delta$ は、比較例3のそれに比べて、8ポイント優れていた。

【0062】

表4～6にしたがって、未加硫ゴムを作製した。すなわち、表4にしたがって、混合物Cと混合物Dと混合物Eとを作製し、表5にしたがって各例のマスターバッチを作製し、表6にしたがって各例の未加硫ゴムを作製した。

【0063】

$\tan \delta$ とムーニー粘度とを、すでに説明した方法で測定した。各例の $\tan \delta$ は、実施例Aの $\tan \delta$ を100とした指数で表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。いっぽう、各例のムーニー粘度は、実施例Aのムーニー粘度を100とした指数で表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【0064】

【表4】

		混合物C	混合物D	混合物E
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10	10
	N234カーボンブラック	5	5	5
	しゃく解剤A	0.05	0.10	10

【0065】

【表5】

マスターバッチ

			実施例A	実施例4	実施例5
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	90	90
		N234カーボンブラック	40	40	40
		老化防止剤A	3	3	3
	二次脱水で投入	混合物C	15.05	—	—
		混合物D	—	15.10	—
		混合物E	—	—	25
備考	脱水回数		2	2	2
	一次脱水の温調温度 °C		120	120	120
	二次脱水の温調温度 °C		180	180	180

【0066】

【表6】

		実施例A	実施例4	実施例5
質量部	マスターバッチ	148.05	148.10	158
	亜鉛華	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2
	老化防止剤B	1	1	1
	硫黄	2	2	2
	加硫促進剤A	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5
評価	$\tan \delta$	100	100	105
	ムーニー粘度	100	95	77

【0067】

表7～9にしたがって、未加硫ゴムを作製した。すなわち、表7にしたがって、混合物Fと混合物Gとを作製し、表8にしたがって各例のマスターバッチを作製し、表9にしたがって各例の未加硫ゴムを作製した。

【0068】

$\tan \delta$ とムーニー粘度とを、すでに説明した方法で測定した。各例の $\tan \delta$ は、比較例6の $\tan \delta$ を100とした指数で表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。いっぽう、各例のムーニー粘度は、比較例6のムーニー粘度を100とした指数で表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【0069】

【表7】

		混合物F	混合物G
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10
	N134カーボンブラック	4	4
	しゃく解剤A	0.2	-

10

【0070】

【表8】

マスターバッチ

			比較例6	実施例6	実施例7	実施例8	比較例7
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	90	90	90	100
		N134カーボンブラック	36	36	36	36	40
		老化防止剤A	3	3	3	3	3
	一次脱水で投入	混合物F	-	-	14.2	14.2	-
	二次脱水で投入	混合物F	-	14.2	-	-	-
		混合物G	14.0	-	-	-	-
備考	脱水回数		2	2	2	1	1
	一次脱水の温調温度 °C		120	120	120	200	200
	二次脱水の温調温度 °C		180	180	180	-	-

20

【0071】

【表9】

		比較例6	実施例6	実施例7	実施例8	比較例7
質量部	マスターバッチ	143.0	143.2	143.2	143.2	143.0
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2	2	2
	老化防止剤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
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	しゃく解剤A	-	-	-	-	0.2
評価	$\tan \delta$	100	103	103	101	108
	ムーニー粘度	100	78	83	85	85

30

【0072】

表10～12にしたがって、未加硫ゴムを作製した。すなわち、表10にしたがって、混合物Hと混合物Iとを作製し、表11にしたがって各例のマスターバッチを作製し、表12にしたがって各例の未加硫ゴムを作製した。

【0073】

$\tan \delta$ とムーニー粘度とを、すでに説明した方法で測定した。各例の $\tan \delta$ は、比較例8の $\tan \delta$ を100とした指数で表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。いっぽう、各例のムーニー粘度は、比較例8のムーニー粘度を100とした指数で表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【0074】

40

50

【表 10】

		混合物H	混合物I
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10
	N339カーボンブラック	5	5
	しゃく解剤A	0.2	－

【0075】

【表 11】

マスターバッチ

			比較例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例9
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	90	90	90	100
		N339カーボンブラック	45	45	45	45	50
		老化防止剤A	3	3	3	3	3
	一次脱水で投入	混合物H	－	－	15.2	15.2	－
	二次脱水で投入	混合物H	－	15.2	－	－	－
		混合物I	15.0	－	－	－	－
備考	脱水回数		2	2	2	1	1
	一次脱水の温調温度 ℃		120	120	120	200	200
	二次脱水の温調温度 ℃		180	180	180	－	－

【0076】

【表 12】

		比較例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例9
質量部	マスターバッチ	153.0	153.2	153.2	153.2	153.0
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2	2	2
	老化防止剤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
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	しゃく解剤A	－	－	－	－	0.2
評価	tan δ	100	103	103	101	108
	ムーニー粘度	100	82	86	90	87

【0077】

表 13～15 にしたがって、未加硫ゴムを作製した。すなわち、表 13 にしたがって、混合物 J と混合物 K とを作製し、表 14 にしたがって各例のマスターバッチを作製し、表 15 にしたがって各例の未加硫ゴムを作製した。

【0078】

tan δ とムーニー粘度とを、すでに説明した方法で測定した。各例の tan δ は、比較例 10 の tan δ を 100 とした指数で表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。いっぽう、各例のムーニー粘度は、比較例 10 のムーニー粘度を 100 とした指数で表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【0079】

【表 13】

		混合物J	混合物K
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10
	N234カーボンブラック	5	5
	しゃく解剤B	0.2	－

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

【表 1 4】

マスターバッチ

			比較例10	実施例12	実施例13	実施例14	比較例11
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	90	90	90	100
		N234カーボンブラック	40	40	40	40	45
		老化防止剤A	3	3	3	3	3
	一次脱水で投入	混合物J	-	-	15.2	15.2	-
備考	二次脱水で投入	混合物J	-	15.2	-	-	-
		混合物K	15.0	-	-	-	-
	脱水回数		2	2	2	1	1
	一次脱水の温調温度 °C		120	120	120	200	200
	二次脱水の温調温度 °C		180	180	180	-	-

10

【 0 0 8 1 】

【表 1 5】

		比較例10	実施例12	実施例13	実施例14	比較例11
質量部	マスターバッチ	148.0	148.2	148.2	148.2	148.0
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2	2	2
	老化防止剤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
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	しゃく解剤B	-	-	-	-	0.2
評価	$\tan \delta$	100	101	102	101	108
	ムーニー粘度	100	81	86	86	87

20

【 0 0 8 2 】

表 1 6 ~ 1 8 にしたがって、未加硫ゴムを作製した。すなわち、表 1 6 にしたがって、混合物 X と混合物 Y とを作製し、表 1 7 にしたがって各例のマスターバッチを作製し、表 1 8 にしたがって各例の未加硫ゴムを作製した。

30

【 0 0 8 3 】

$\tan \delta$ とムーニー粘度とを、すでに説明した方法で測定した。各例の $\tan \delta$ は、比較例 1 2 の $\tan \delta$ を 1 0 0 とした指数で表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。いっぽう、各例のムーニー粘度は、比較例 1 2 のムーニー粘度を 1 0 0 とした指数で表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【 0 0 8 4 】

【表 1 6】

		混合物X	混合物Y
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10
	N234カーボンブラック	5	5
	しゃく解剤A	0.2	-

40

【 0 0 8 5 】

50

【表 17】

マスターバッチ

マスターバッチ			比較例12	比較例A	実施例16	実施例17	実施例18	比較例13
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	100	90	90	90	100
		N234カーボンブラック	35	40	35	35	35	40
		老化防止剤A	3	3	3	3	3	3
	一次脱水で投入	混合物X	—	—	—	15.2	15.2	—
	二次脱水で投入	混合物X	—	—	15.2	—	—	—
		混合物Y	15.0	—	—	—	—	—
しゃく解剤A		—	0.2	—	—	—	—	
備考	脱水回数	2	2	2	2	1	1	
	一次脱水の温調温度 ℃	120	120	120	120	200	200	
	二次脱水の温調温度 ℃	180	180	180	180	—	—	

10

【0086】

【表 18】

		比較例12	比較例A	実施例16	実施例17	実施例18	比較例13
質量部	マスターバッチ	143.0	143.2	143.2	143.2	143.2	143.0
	シリカ	15	15	15	15	15	15
	シランカップリング剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤B	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	しゃく解剤A	—	—	—	—	—	0.2
評価	tan δ	100	103	103	102	101	105
	ムーニー粘度	100	90	80	86	90	90

20

【0087】

表19～21にしたがって、未加硫ゴムを作製した。すなわち、表19にしたがって、混合物Lと混合物Mとを作製し、表20にしたがって各例のマスターバッチを作製し、表21にしたがって各例の未加硫ゴムを作製した。

30

【0088】

tan δとムーニー粘度とを、すでに説明した方法で測定した。各例のtan δは、比較例14のtan δを100とした指数で表示した。指数が小さいほど発熱性が低く、良好である。いっぽう、各例のムーニー粘度は、比較例14のムーニー粘度を100とした指数で表示した。指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れる。

【0089】

【表 19】

		混合物L	混合物M
質量部	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	10	10
	N234カーボンブラック	5	5
	しゃく解剤C	0.2	—

40

【0090】

50

【表 2 0】

マスターバッチ

			比較例14	実施例19	実施例20	実施例21	比較例15
質量部	凝固物	天然ゴムラテックス(乾燥ゴム分)	90	90	90	90	100
		N234カーボンブラック	40	40	40	40	45
		老化防止剤A	3	3	3	3	3
	一次脱水で投入	混合物L	-	-	15.2	15.2	-
備考	二次脱水で投入	混合物L	-	15.2	-	-	-
		混合物M	15.0	-	-	-	-
		脱水回数	2	2	2	1	1
		一次脱水の温調温度 °C	120	120	120	200	200
		二次脱水の温調温度 °C	180	180	180	-	-

10

【0 0 9 1】

【表 2 1】

		比較例14	実施例19	実施例20	実施例21	比較例15
質量部	マスターバッチ	148.0	148.2	148.2	148.2	148.0
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	老化防止剤A	2	2	2	2	2
	老化防止剤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
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	しゃく解剤C	-	-	-	-	0.2
評価	tan δ	100	103	102	101	105
	ムーニー粘度	100	81	84	92	92

20

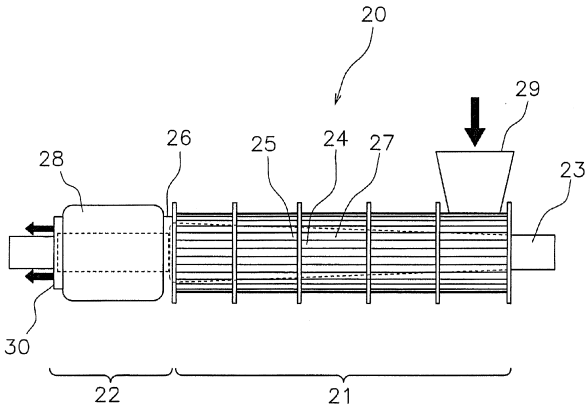
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2016/009576 (WO, A1)
 特開2016-83814 (JP, A)
 国際公開第2016/045960 (WO, A1)
 特表2016-519196 (JP, A)
 国際公開第2018/123114 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C08J 3/00-3/28
 B60C 1/00
 C08C 1/00-3/02
 C08L
 C08K