

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3992523号
(P3992523)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	7/02	(2006.01)	CO8L 7/02
CO8L	9/06	(2006.01)	CO8L 9/06
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
CO8K	5/548	(2006.01)	CO8K 5/548

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-94587 (P2002-94587)	(73) 特許権者	000006714
(22) 出願日	平成14年3月29日 (2002.3.29)		横浜ゴム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-292675 (P2003-292675A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成15年10月15日 (2003.10.15)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成17年1月17日 (2005.1.17)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100105706
			弁理士 竹内 浩二
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ゴム(NR)原料ラテックスとカーボンブラック(CB)とを水系媒体中にて混合、凝固及び乾燥して得られるCB含有天然ゴムマスターバッチと、ガラス転移温度(Tg)が-50~-20の範囲にある追加原料ゴムである溶液重合及び/又は乳化重合で得られたスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)及びシリカとを密閉式ミキサー内で混合して得られるゴム組成物。

【請求項2】

前記CB含有天然ゴムマスターバッチがNR原料ラテックス(固形分換算)100重量部に対してCB60~100重量部を含む請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

前記CB含有天然ゴムマスターバッチに対して、前記追加原料ゴムの添加量が最終ゴム組成物中での全ゴム重量で100重量部当り、10~60重量部であり、全CB量が30~70重量部となるようにし、添加するシリカの量が全ゴム重量100重量部当り10~40重量部であり、かつ全充填剤量が90重量部以下である請求項1又は2に記載のゴム組成物。

【請求項4】

硫黄含有シランカップリング剤を更に含む請求項1~3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項5】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を用いたゴム部材から構成された空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴム組成物に関し、更に詳しくは天然ゴム（NR）ラテックスとカーボンブラック（CB）とを水系媒体中で混合、凝固、乾燥させたCB含有天然ゴムマスターバッチに特定の高ガラス転移温度（Tg）を有する追加原料ゴム及びシリカを混合して得られる耐摩耗性、転がり抵抗、反発弾性に優れたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、ゴムにカーボンブラックを種々の方法で配合して粘弾性などの物性の改良されたゴム組成物を得ることが種々提案されている。例えば特開平9-67469号公報にはカーボンブラックを末端変性されたTgの低いゴムとTgの高いゴムとに分割添加する方法が開示されている。特開平9-324077号公報にはカーボンブラックと溶液重合SBRとの湿式マスターバッチを用いることが開示されている。特開平10-237230号公報にはカーボンブラックと乳化重合SBRとの湿式マスターバッチを用いる方法が開示されている。特開2000-336208号公報にはカーボンブラックと低粘度低TgのSBRを用いて混合することが開示されている。

【0003】

更にNR系ウェットマスターバッチの作製及びそれを用いたゴム組成物については、特開2000-507892号公報、WO99/16600号などに提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述の従来技術の配合方法に加えて、天然ゴムを用いるゴム配合において、耐摩耗性及び高温側tan（転がり抵抗）の改善された、例えばタイヤトレッド用として好適に用いることができるゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、天然ゴム（NR）原料ラテックスとカーボンブラック（CB）とを水系媒体中にて混合、凝固及び乾燥して得られるCB含有天然ゴムマスターバッチと、ガラス転移温度（Tg）が-50 ~ -20の範囲にある追加原料ゴムである溶液重合及び/又は乳化重合法で得られたスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）及びシリカとを密閉式ミキサー内で混合して得られるゴム組成物が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に従えば、天然ゴム（NR）ラテックスとカーボンブラック（CB）を水系媒体中で混合して得られるマスターバッチに、NRよりも高いTg特にTg-50 ~ -20の追加原料ゴムである溶液重合及び/又は乳化重合法で得られたスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）及びシリカを混合することにより所望のゴム組成物が得られる。このように、CB含有NRマスターバッチにtan温度依存性の優れた高Tgゴム及びシリカを混合することにより、マスターバッチを使用しないで全て機械的に混合したゴム組成物に比べて、カーボンブラックによる高Tgゴムマトリックスへの相互作用を低減することができ、高温側tan（転がり抵抗）や耐摩耗性を改良することができ、更に、機械混合で得られたマスターバッチを使用した場合と比べても耐摩耗性が改善されたゴム組成物を得ることができる。

【0007】

本発明に係るCB含有NRマスターバッチ用カーボンブラックは従来からタイヤ用として一般的に使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が、好ましくは窒素比表面積（N₂SA）が70m²/g以上、好ましくは80m²/g以上のカーボン

10

20

30

40

50

ブラックを、天然ゴム原料ラテックス（固形分換算）100重量部に対し、好ましくは60～100重量部、更に好ましくは70～100重量部のカーボンブラックを水系媒体中で機械的に混合することによりCB含有NRマスターバッチを得ることができる。このCB含有NRマスターバッチに更に必要に応じてプロセスオイル、可塑剤、老化防止剤などを配合することができる。CB含有NRマスターバッチの具体的な作製方法としては特開昭48-96636号公報、特開昭58-152031号公報、特表2000-507892号公報などに開示されている方法が挙げられる。

【0008】

本発明に従えば、前記CB含有NRマスターバッチに、追加の原料ゴムを最終合成ゴム組成物中の全ゴム重量100重量部中、好ましくは10～60重量部、更に好ましくは30～60重量部配合する。この追加原料ゴムの配合量が少な過ぎるとtan δ 温度依存性の優れた高T g ゴムの効果が無くなる傾向にあり、高温側tan δ が十分低くないおそれがある。逆に多過ぎるとNRの量が大幅に減少することになり、破壊特性が悪化する。

10

【0010】

本発明に従えば、追加原料ゴムの補強性と低エネルギーロス性の両立の目的で、上記CB含有NRマスターバッチにシリカを好ましくは全ゴム100重量部当り、好ましくは10～40重量部配合する。シリカとしては従来からゴム組成物、特に空気入りタイヤ用に一般的に配合されている任意のシリカを配合することができるが、好ましくはN₂SAが80m²/g以上の湿式法シリカであり、更に好ましくは、N₂SAが120m²/g以上である。

20

【0011】

本発明に従えば、上記CB含有NRマスターバッチに更に前記のものと同じ又は異なったカーボンブラックを配合することができるが、この配合量は最終ゴム組成物におけるゴム100重量部に対して最大20重量部であるのが好ましい。本発明に従えば、更にカーボンブラック及びシリカなどの充填剤の全配合量を全ゴム100重量部当り90重量部以下にするのが好ましい。この配合量が多過ぎるとゴム加工性が悪化する傾向にある。

【0012】

本発明に従ったゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、老化防止剤、ワックス、その他の一般的にゴム用添加剤などの汎用成分を用いることができ、その使用量は従来通りとすることができる。

30

【0013】

【実施例】

以下、実施例によって本発明の内容及び効果を更に具体的に説明するが、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いうまでもない。

【0014】

実施例1、標準例及び比較例1～3

表IIに示す配合（重量部）のゴム組成物を調製し、その物性を評価した。なお、実施例の配合に用いたCB含有NRマスターバッチの配合は以下の通りである。

【0015】

本マスターバッチの作製方法は以下に述べた方法のみに限定されない。

40

本マスターバッチはCabot Corporationより入手可能な市販等級N339のカーボンブラックから成る70phr充填剤とマレーシア産の標準的な天然ゴムフィールドラテックスより作製した。

【0016】

完全な化合物配合を下記表Iに示す。また代表例としては加硫中の加硫もどりに優れた抵抗性を有することが知られている市販のトラック用トレッドタイヤがある。

【0017】

表 I : マスターバッチ組成

成 分	重量部	
ゴム	100	
カーボンブラック	70	
老化防止剤 6C	0.7	
芳香族プロセスオイル	10	10

【0018】

マスターバッチの調整の詳細を以下に示す。

1. カーボンブラックスラリーの調整。攪拌器を備えた容量 1 リットルのフラスコ中でカーボンブラックを純水と混合する。攪拌器によりペレットは断片化され、12.5 重量%のカーボンブラックを有するスラリーが形成される。

【0019】

2. ラテックス供給。ラテックスは容量 1 リットルのフラスコ中に注入された。注入するまえにラテックスには老化防止乳剤を加えた。老化防止剤は、老化防止剤 100 に対して 3 の割合にオレイン酸カリウムを加え、水酸化カリウムで pH をおよそ 10 に備えた 15 重量%乳剤として調整した。また、ゴム 100 重量部に対して 10 重量部増量油を石鹼で乳化して加えた。

【0020】

3. カーボンブラックとラテックス混合。カーボンブラックスラリーを攪拌器装備 3 リットル容量の凝固ゴム反応用フラスコに移し、カーボンブラックスラリーに対するラテックス混合物供給速度比を適切に維持して、ラテックスをカーボンブラックスラリー内に加えて攪拌器にて混合した。ゴム 100 重量部に対して、所望されるカーボンブラック配合量 70 重量部を得た。

【0021】

4. 脱水。凝固ゴム反応フラスコから放出された湿ったクラムは脱水押し出し器により脱水される。押し出し器内で、湿ったクラムは圧縮されクラムより水が絞り出される。

【0022】

5. 乾燥と冷却。殆ど脱水されたクラムは再度押し出し加熱される。押し出し器の押し出し温度はおよそ 100 で、水分含有量はおよそ 0.5 ~ 1 重量%であった。熱く、乾燥したクラムは、急速に冷却される。得られた乾燥したクラムはおよそ 55.6 重量%の固形ゴムとおよそ 38.9 重量%のカーボンブラックを含んでいた。

【0023】

サンプル調製

表 II に示す第 1 混合工程の各成分を、1.8 リットルのバンパリーミキサーで 3 ~ 5 分間混練し、比較例 3 では第 2 混合工程で S - S B R を更に添加し、 165 ± 5 に達した時に放出した。次に最終混合工程で加硫促進剤と硫黄を 8 インチのオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

【0024】

得られたサンプル組成物を $15 \times 15 \times 0.2$ cm の金型中で 160 で 20 分間プレス加硫して目的とする試験片を調製し、加硫物性を評価した。結果を表 I に示す。

【0025】

各例において得られた組成物の加硫物性の試験方法は以下のとおりである。

1) $\tan \delta$: 東洋精機製作所製粘弾性装置レオログラフソリッドにて 20 Hz、初期伸長 10% 動歪み 2% で測定 (試料幅 5 mm、温度 60) した。

10

20

30

40

50

2) 反撥弾性：リュプケ式反発弾性試験機にて、JIS K6255に準じて、40で測定した。

3) 耐摩耗性：ランボーン型摩耗試験機で測定し、摩耗減量を以下の方法で指数表示した。

耐摩耗性(指数) = [(標準例の試験片での減量) / (各試験片での減量)] × 100
【0026】

【表1】

表II

(重量部)

	標準例	比較例1	実施例1	比較例2	比較例3
<u>第1混合工程</u>					
NR* ¹	100	50	—	50	50
S-SBR* ²	—	50	50	50	—
CB含有NRマスターバッチ	—	—	90.35	—	—
シリカ* ³	—	—	15	15	—
シランカップリング剤* ⁴	—	—	1.5	1.5	—
DEG* ⁵	—	—	0.75	0.75	—
カーボンブラック* ⁶	50	50	—	35	35
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤* ⁷	3.0	3.0	2.65	3.0	3.0
パラフィンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
芳香族プロセスオイル	7.0	7.0	2.0	7.0	7.0
<u>第2混合工程</u>					
S-SBR* ²	—	—	—	—	50
シリカ* ³	—	—	—	—	15
シランカップリング剤* ⁴	—	—	—	—	1.5
DEG* ⁵	—	—	—	—	0.75
<u>最終混合工程</u>					
硫黄* ⁸	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Acc-NS* ⁹	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Acc-DPG* ¹⁰	—	—	0.2	0.2	0.2
<u>加硫物性</u>					
tan δ (60°C) (20Hz, ±2%)	0.190	0.208	0.127	0.159	0.128
反発弾性(40°C)	50	48	58	54	58
耐摩耗性(指数)	100	95	102	94	90

10

20

30

40

50

【0027】

表II脚注

*1:天然ゴムSIR-20

*2:溶液重合SBR(日本ゼオン製Nipol NS116) Tg = -30

*3:日本シリカ製NipsilAQ

*4:デクッサ-ヒュルズ社製Si69

*5:ジエチレングリコール

*6:HAF級カーボンブラック(N339):昭和キャボット製

*7:老化防止剤6C: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

*8:粉末硫黄(5%油処理)

*9:加硫促進剤NS:N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

*10:加硫促進剤DPG:ジフェニルグアニジン

*11:33.3%油展乳化重合SBR(日本ゼオン製Nipol9529) Tg = -21

*12:溶液重合SBR(旭化成製タフデン2000R) Tg = -67

【0028】

表IIは、天然ゴム(NR)及び、それと溶液重合SBR-SBR^{*2}とのブレンドを用いた場合の結果を示したものである。

【0029】

標準例1は全てNRでの例である。比較例1は、標準例1に対して、NRの半分を溶液重合SBR-SBR^{*2}に置換した例である。S-SBR^{*2}に置換することにより、60のtanは上昇し、40の反発弾性は低下する。

【0030】

比較例2は、比較例1に対して、カーボンブラック50重量部中3割分の15重量部をシリカに置換した例である。比較例1に比べて、60のtanが低減し、40の反発弾性は向上した。本発明に従った実施例1は、CB含有NRマスターバッチを配合することによって、更に大幅な60のtan低減及び40の反発弾性向上が見受けられた。

【0031】

本発明ではNR側にCBを偏在させる一方で、SBR側にシリカが偏在することで、CBからSBRへの拘束を低減し、高温側tanや反発弾性が改善される。

【0032】

比較例3は本発明におけるNRマスターバッチを使用しないで、機械混合のみで同様の効果を狙ったものである。実施例1と同様、tanや反発弾性が改善されるものの、耐摩耗性が悪化しており、実施例1におけるNRマスターバッチ使用の優位性を示している。表IVは、NRと乳化重合SBR-E-SBR^{*11}のブレンドでの実験例を示したものである。表IIIにおける比較例4,5,7及び実施例2は、表IIにおける比較例1,2,3及び実施例1と同様の関係である。

【0033】

CB含有NRマスターバッチを配合することにより、耐摩耗性等の破壊特性を低下させることなく、大幅なtan、反発弾性の改善が可能となる。

【0034】

又、表IIIにおける、実施例3はNRマスターバッチ以外から、カーボンブラックを供給した場合の例である。同配合とみなせる比較例6と比べて、良好であることが明白である。

【0035】

表IVは、Tgが本発明の範囲外である、溶液重合SBR-S-SBR^{*12}とのブレンドの結果である。

このS-SBR^{*12}を使用した場合、CB含有NRマスターバッチを使用した場合と使

10

20

30

40

50

用しない場合とで加硫物性が殆んど変わらない。つまり、マスターバッチを使用する意味が全くない。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

表Ⅲ

(重量部)

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 2	実施例 3	比較例 7
第 1 混合工程						
NR* ¹	50	50	50	—	—	50
E-SBR* ¹¹	75	75	75	75	75	—
CB含有NRマスターバッチ	—	—	—	90.35	90.35	—
シリカ* ³	—	35	21	35	21	—
シランカップリング剤* ⁴	—	3.5	2.1	3.5	2.1	—
DEG* ⁵	—	1.75	1.05	1.75	1.05	—
カーボンブラック* ⁶	70	35	49	—	14	35
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	—	—	3.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0
老化防止剤* ⁷	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0
パラフィンワックス	2.0	2.0	2.0	2.65	2.65	2.0
芳香族プロセスオイル	5.0	5.0	5.0	2.0	2.0	5.0
第 2 混合工程						
E-SBR* ¹¹	—	—	—	—	—	75
シリカ* ³	—	—	—	—	—	35
シランカップリング剤* ⁴	—	—	—	—	—	3.5
DEG* ⁵	—	—	—	—	—	1.75
最終混合工程						
硫黄* ⁸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Acc-NS* ⁹	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Acc-DPG* ¹⁰	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫物性						
tan δ (60°C) (20Hz, ± 2%)	0.283	0.177	0.211	0.159	0.170	0.161
反発弾性 (40°C)	34	46	41	49	47	48
耐摩耗性 (指数)	100	95	99	104	108	92

10

20

30

40

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

表IV

(重量部)

	比較例 8	比較例 9
<u>第1混合工程</u>		
NR* ¹	50	—
S-SBR* ^{1,2}	50	50
CB含有NRマスターバッチ	—	90.35
シリカ* ³	15	15
シランカップリング剤* ⁴	1.5	1.5
DEG* ⁵	0.75	0.75
カーボンブラック* ⁶	35	—
酸化亜鉛	3.0	—
ステアリン酸	2.0	3.0
老化防止剤* ⁷	3.0	2.0
パラフィンワックス	2.0	2.65
芳香族プロセスオイル	5.0	2.0
<u>第2混合工程</u>		
E-SBR* ^{1,1}	—	—
シリカ* ³	—	—
シランカップリング剤* ⁴	—	—
DEG* ⁵	—	—
<u>最終混合工程</u>		
硫黄* ⁸	2.0	2.0
Acc-NS* ⁹	2.0	2.0
Acc-DPG* ¹⁰	0.5	0.5
<u>加硫物性</u>		
tan δ (60°C) (20Hz, $\pm 2\%$)	0.170	0.172
反発弾性(40°C)	52	52
耐摩耗性(指数)	100	101

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 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 A

(72) 発明者 八柳 史
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 川上 智昭

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 2 3 7 2 3 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L7/00-25/00