

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月10日 (10.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/082840 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/22 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301642
- (22) 国際出願日: 2006年2月1日 (01.02.2006)
- (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2005-027802 2005年2月3日 (03.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳澤 和宏 (YANAGISAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 真崎 孝二 (MASAKI, Kouji) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 染野 和明 (SOMENO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RUBBER-FILLER MASTER BATCH

(54) 発明の名称: ゴム充填材マスターバッチの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a rubber-filler master batch wherein a rubber solution obtained by dissolving a diene rubber in an organic solvent is mixed into a slurry solution, which is obtained in advance by dispersing carbon black, silica and/or at least one inorganic filler represented by the following general formula (I): $nM_1 \cdot xSiO_2 \cdot zH_2O$ (I) [wherein M_1 represents at least one selected from the group consisting of aluminum, magnesium, titanium, calcium and zirconium, oxides and hydroxides of such metals, hydrates thereof and carbonates of such metals, n, x, y and z respectively represent an integer of 1-5, an integer of 0-10, an integer of 2-5, and an integer of 0-10] in water, for forming a rubber-filler master batch.

(57) 要約:

本発明は、カーボンブラック、シリカ及び/又は一般式 (I)
 $nM_1 \cdot xSiO_2 \cdot zH_2O$ (I)

[式中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、それらの水和物、及びこれらの金属の炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、n、x、y及びzは、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数、及び0~10の整数である] で表わされる無機充填材の少なくとも1種をあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液に、ジエン系ゴムが有機溶媒に溶解されているゴム溶液を混入して、ゴム充填材マスターバッチを製造する方法を提供する。

WO 2006/082840 A1

明 細 書

ゴム-充填材マスターバッチの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ゴム-充填材マスターバッチの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、良好な充填材分散性及び優れた加硫ゴム物性を有するゴム-充填材マスターバッチの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来より、ゴム組成物分野では、充填材の分散改良としてウェットマスターバッチ製法が知られている。

このウェットマスターバッチ製法として、ゴムの水分散ラテックスと充填材スラリーとを混合凝固して製造する方法が一般的である。(特許文献1参照)

- [0003] また、ゴム分子構造を自由に選択するため、溶液重合等により製造されたポリマーの有機溶媒溶液とスラリーとを混合する方法も開示されている。例えば、溶液重合法で製造されたポリマーが有機溶剤に溶解されているゴム溶液を、攪拌下に、その有機溶剤の沸点にほぼ等しい温度にまで加熱したカーボンブラック懸濁液中に導入し、平行して、大気圧下に又は真空中で溶剤を留去し、この際、熱エネルギー供給により反応混合物の温度を溶剤が蒸発できる程度に保持し、水性カーボンブラック懸濁液中へのゴムの移行及びゴム/充填剤-複合体の形成を有機相の蒸留除去により水中で行った後、脱水、乾燥する事を特徴とするゴム/カーボンブラック-複合体である自由流動性の微粒子状ゴム粉末の製造方法が知られている。(特許文献2参照)

- [0004] しかし、この方法では、カーボンブラック懸濁液中のカーボンブラックの粒度分布について考慮されていないので、充填材の分散性が凝固条件によって左右され、安定して良好な分散状態を得ることは困難であった。

- [0005] 特許文献1:特開2004-99625号公報

特許文献2:特開2003-26816号公報

発明の開示

- [0006] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、充填材が安定して良好

な分散状態を得ることにより、優れたゴム物性を奏するゴム-充填材マスターバッチの製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の粒度分布を有する水分散スラリーを用い、さらに、乾燥工程で機械的せん断力を加えながら乾燥することにより、非常に良好な分散性、優れたゴム物性を有するゴム-充填材マスターバッチを製造し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、カーボンブラック、シリカ及び／又は一般式(I)



[式中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、それらの水和物、及びこれらの金属の炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]で表わされる無機充填材の少なくとも1種をあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液に、ジエン系ゴムが有機溶媒に溶解されているゴム溶液を混入して、ゴム-充填材マスターバッチを製造する工程であって、(1) (i) 水分散スラリー溶液中の充填材の粒度分布が、体積平均粒子径(mv)が $25 \mu m$ 以下、90体積%粒径(D90)が $30 \mu m$ 以下であり、かつ(ii) 水分散スラリー溶液から乾燥回収した充填材の24M4DBP吸油量が、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上を保持しており、(2) 水分散スラリー溶液とゴム溶液を攪拌しながら混合し、(3) 混合液を共沸点以上に加熱し、有機溶媒を除去しながらゴムを水中で凝固させ、(4) 脱水後、機械的せん断をかけながら乾燥させることを特徴とするゴム-充填材マスターバッチの製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明における、充填材を水中に分散させたスラリー溶液に、ジエン系ゴムを有機溶媒に溶解させてなるゴム溶液を混入する混合工程において、水分散スラリー溶液中の充填材の粒度分布は、体積平均粒子径(mv)が $25 \mu m$ 以下、好ましくは、 $20 \mu m$ 以下であり、90体積%粒径(D90)が $30 \mu m$ 以下、好ましくは $25 \mu m$ 以下であるの

は、粒度が大きすぎるとゴム中の充填材分散が悪化し、補強性、耐摩耗性が悪化することがあるからである。

[0009] 他方、粒度を小さくするためにスラリーに過度のせん断力をかけると、充填材のストラクチャーが破壊され、補強性の低下を引き起こすので、水分散スラリー溶液から乾燥回収した充填剤の24M4DBP吸油量が、スラリーに投入する前の充填材の24M4DBP吸油量の93%以上、好ましくは96%以上であることが重要である。

[0010] 上記混合工程において、混合液を共沸点以上に加熱するのは、ゴム溶液の有機溶媒を迅速に留去するためである。この場合、予め加熱した水分散スラリー溶液をゴム溶液に加えても良い。加熱温度は、100℃以下とするのが好ましい。

[0011] 本発明におけるゴム-充填材マスターバッチ製造の乾燥工程として、充填材の分散性をさらに向上させるために、機械的せん断力をかけながら乾燥を行うことが肝要である。これにより、加硫後のゴム物性を著しく改良できる。この機械的せん断力をかけながら乾燥を行う手法として、工業的生産性の観点から、連続混練機を用いることが好ましい。さらには、充填材の分散性改良のために、同方向回転、あるいは異方向回転の多軸混練押出機を用いることがより好ましい。

尚、上記のせん断力をかけながら乾燥を行う工程においては、乾燥工程前のマスターバッチ中の水分は10%以上であることが好ましい。この水分が10%未満であると、乾燥工程での充填材分散の改良幅が小さくなってしまうことがある。

[0012] 本発明においては、シリカが、湿式シリカ、乾式シリカ又はコロイダルシリカのいずれかであることが好ましい。

[0013] また、上述の一般式(I)で表わされる無機充填材が、アルミナ(Al_2O_3)、アルミナ-水和物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、炭酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2]$ 、水酸化マグネシウム $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタパルジャイト($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、酸化アルミニウムマグネシウム($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、

ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム ($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム [$Zr(CO_3)_2$]、結晶性アルミノケイ酸塩からなる群から選ばれることが好ましい。

- [0014] さらに、上述の一般式(I)において、 M_1 がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、それらの水和物及びアルミニウムの炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが補強性向上の観点から好ましい。
- [0015] 本発明に用いられるジエン系ゴムとしては、特に限定されないが、溶液重合スチレン-ブタジエン-ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、ブチル-及びハロゲン化ブチルゴム並びにエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム(EPDM)等が好ましい。
- [0016] また、ゴム-充填材マスターバッチには、所望に応じて、カーボンブラック、シリカ及び/又は前記一般式(I)で表される無機充填材以外に、界面活性剤、加硫剤、老化防止剤、着色剤、分散剤等の薬品など種々の添加剤を加えることができる。
- [0017] 本発明の製法により製造されたゴム-充填材マスターバッチは、さらに、乾式混合を経て多様なゴム組成物に加工される。これらのゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、などを添加することができる。
- [0018] 上述の本発明のゴム組成物は、各種タイヤ、工業用各種ゴム製品、例えば、コンベアベルト、ホース類等に用いられる。

実施例

- [0019] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。
- 尚、各実施例、比較例における各種測定は下記により行なった。
- [0020] (1)スラリー溶液中の充填材の粒度分布測定(体積平均粒子径(mv)、90体積%粒子径(D90))

レーザー回折型粒度分布計(MICROTRAC FRA型)を使用し、水溶媒(屈折率1.33)を用いて測定した。粒子屈折率(Particle refractive index)は全ての測

定において1.57を用いた。また、充填材の再凝集を防ぐため、分散後直ちに測定を行った。

(2) 24M4DBP吸油量

ISO 6894に準拠して測定した。

(3) 充填材分散

米国Tech pro社製DISPERGRADER1000を用いて測定した。RCBメソッドのX値を指標とした。数値が大きい程充填材の分散性が良好である。

(4) 破壊強力(引張試験)

JIS K6251-1993に準拠して、加硫ゴム組成物サンプルの引張試験を行い、23℃で測定した時の破断時の強力(Tb)を求めた。結果は実施例1及び比較例1~3では比較例1を、実施例2及び比較例4~6では比較例4をそれぞれ100として指数で表した。数値が大きい程良好であることを示す。

(5) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率40%で摩耗量を測定し、その逆数を、実施例1及び比較例1~3では比較例1を、実施例2及び比較例4~6では比較例4をそれぞれ100とする指数で表示した。値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

[0021] 製造例1 SBR溶液の製造

乾燥し、窒素置換された800mlの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16質量%)、スチレンのシクロヘキサン溶液(21質量%)をブタジエン単量体40g、スチレン単量体10gとなるように注入後、2,2-ジテトラヒドロフルプロパン0.24mmolを注入し、これにn-ブチルリチウム(Buli)0.48mmolを加えた後、50℃に昇温し1.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この後、重合系にさらに2,6-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液0.5mlを添加し、反応を停止させた。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0022] 製造例2 BR溶液の製造

乾燥し、窒素置換された800mlの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16質量%)をブタジエン単量体50gとなるように注入後、2,2-ジテトラヒドロフ

リプロパン0.44mmolを注入し、これにn-ブチルリチウム(Buli)0.48mmolを加えた後、50°Cに昇温し1.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この後、重合系にさらに2,6-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液0.5mlを添加し、反応を停止させた。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0023] [表1]

第1表

	製造例 1	製造例 2
ポリマー種	SBR	BR
スチレン分 (質量%)	20	—
ビニル分 (%)	58	59
分子量分布	1.1	1.1
重量平均分子量	220,000	230,000

[0024] 実施例1

湿式シリカ(日本シリカ株式会社製:ニップシールVN3(商標))を5%スラリーとなるように水を加え、コロイドミル(ローター径50mm)を用いて8000回転で30分間処理し、均一なスラリー溶液を得た。このとき、シリカスラリーのmvは10.6 μ m、D90は21.0 μ m、24M4DBP保持率は97%であった。

このスラリー溶液を、攪拌機を備えた加圧タンクに移し、スチームを用いて80°Cまで加熱し、攪拌しながら、製造例1で調製したSBRのシクロヘキサン溶液を、SBR:シリカ質量比が2:1になるように加え、スチームストリッピングを行い凝固物を得た。この凝固物を水分が約30%になるまで遠心脱水した後、二軸押出機(神戸製鋼製KTX30)中でバレル温度110°Cにて混練乾燥を行い、SBRマスターバッチAを得た。

[0025] 比較例1

蒸留水を攪拌機を備えた加圧タンクに移し、スチームを用いて80°Cまで加熱し、攪拌しながら、製造例1で調製したSBRのシクロヘキサン溶液を加え、スチームストリッ

ピングを行い凝固物を得た後、脱水、真空乾燥して、充填材を含有しないSBRゴムを得た。

[0026] 比較例2

遠心脱水までは、実施例1と同様に行い、機械的せん断をかけることなく、真空乾燥で乾燥したSBRマスターバッチBを得た。

[0027] 比較例3

湿式シリカ(日本シリカ株式会社製:ニップシールVN3(商標))を5%スラリーとなるように水を加え、ホモキサーを用いて4000回転で30分間処理し、均一なスラリー溶液を得た。このとき、シリカスラリーのmvは28.2 μ m、D90は67.7 μ m、24M4DB P保持率は99%であった。

このスラリー溶液を攪拌機を備えた加圧タンクに移し、スチームを用いて80°Cまで加熱し、攪拌しながら、製造例1で調製したSBRのシクロヘキサン溶液を、SBR:シリカ質量比が2:1になるように加え、スチームストリッピングを行い、凝固物を得た。この凝固物を水分が約30%になるまで遠心脱水した後、二軸押出機(神戸製鋼製KTX 30)中でバレル温度110°Cにて混練乾燥を行い、SBRマスターバッチCを得た。

[0028] 上記実施例1及び比較例1~3のSBRマスターバッチA~C及び製造例1で調製したSBRゴムを第2表に示した配合処方によりバンバリーミキサー中で混練後、加硫し、充填材分散、破壊強力及び耐摩耗性を測定した。結果を第2表に示す。

[0029] [表2]

第2表

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
SBRマスターバッチA	150			
SBRマスターバッチB			150	
SBRマスターバッチC				150
製造例1のSBR		100		
シリカ (ニップシールVN3)		50		
シランカップリング剤 (Si69)	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤6C	1	1	1	1
ワックス	1	1	1	1
亜鉛華	4	4	4	4
加硫促進剤DPG	1	1	1	1
加硫促進剤NS	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
充填材分散	8.2	5.5	6.8	6.5
破壊強力	111	100	103	99
耐摩耗性	108	100	101	102

[0030] 尚、第2表に用いられた各有機薬品の商品名を下記する。

シランカップリング剤： デグサ社製、商標：Si69

老化防止剤6C： 大内新興化学工業株式会社製、商標：ノクラック6C

ワックス： 大内新興化学工業株式会社製、商標：サンノック

亜鉛華： 白水化学株式会社製、商標：1号亜鉛華

加硫促進剤DPG： 大内新興化学工業株式会社製、商標：ノクセラーD

加硫促進剤NS： 大内新興化学工業株式会社製、商標：ノクセラーNS

硫黄： 軽井沢精錬所株式会社製

[0031] 第2表により明らかごとく、乾式混合によるゴム組成物(比較例1)、機械的せん断をかけることなく、真空乾燥して得たマスターバッチを用いたゴム組成物(比較例2)及びスラリーの分散が充分でないマスターバッチを用いたゴム組成物(比較例3)と比較して、本発明のゴム組成物(実施例1)は優れた充填材分散、破壊強力及び耐摩耗性を有する。

[0032] 実施例2

カーボンブラックN234(東海カーボン株式会社製：シート7HM(商標))を5%ス

ラリーとなるように水を加え、コロイドミル(ローター径50mm)を用いて8000回転で30分間処理し、均一なスラリー溶液を得た。このとき、カーボンブラックスラリーのmvは $12.5\mu\text{m}$ 、D90は $24.2\mu\text{m}$ 、24M4DBP保持率は97%であった。

このスラリー溶液を攪拌機を備えた加圧タンクに移し、スチームを用いて80°Cまで加熱し、攪拌しながら、製造例2で調製したBRのシクロヘキサン溶液を、BR:カーボンブラック質量比が2:1になるように加え、スチームストリッピングを行い、凝固物を得た。この凝固物を水分が約30%になるまで遠心脱水した後、二軸押出機(神戸製鋼製KTX30)中でバレル温度110°Cにて混練乾燥を行い、BRマスターバッチAを得た。

[0033] 比較例4

蒸留水を攪拌機を備えた加圧タンクに移し、スチームを用いて80°Cまで加熱し、攪拌しながら、製造例2で調製したBRのシクロヘキサン溶液を加え、スチームストリッピングを行い凝固物を得た後、脱水、真空乾燥して、充填材を含有しないBRゴムを得た。

[0034] 比較例5

遠心脱水までは、実施例2と同様に行い、機械的せん断をかけることなく、真空乾燥で乾燥したBRマスターバッチBを得た。

[0035] 比較例6

カーボンブラックN234(東海カーボン株式会社製:シースト7HM(商標))を5%スラリーとなるように水を加え、ホモミキサーを用いて4000回転で30分間処理し、均一なスラリー溶液を得た。このとき、カーボンブラックスラリーのmvは $35.3\mu\text{m}$ 、D90は $62.5\mu\text{m}$ 、24M4DBP保持率は99%であった。

このスラリー溶液を攪拌機を備えた加圧タンクに移し、スチームを用いて80°Cまで加熱し、攪拌しながら、製造例2で調製したBRのシクロヘキサン溶液を、BR:カーボンブラック質量比が2:1になるように加え、スチームストリッピングを行い、凝固物を得た。この凝固物を水分が約30%になるまで遠心脱水した後、二軸押出機(神戸製鋼製KTX30)中でバレル温度110°Cにて混練乾燥を行い、BRマスターバッチCを得た。

[0036] 天然ゴムRSS # 3とカーボンブラックN234とを2:1の質量比でバンバリーミキサー内で混練し、天然ゴム100質量部、カーボンブラック50質量部の天然ゴム乾式マスターバッチを調製した。

[0037] 上記実施例2及び比較例4~6のBRマスターバッチA~C、BRゴム及び天然ゴム乾式マスターバッチを第3表に示した配合処方によりバンバリーミキサー内で混練後、加硫し、充填材分散、破壊強力及び耐摩耗性を測定した。結果を第3表に示す。尚、第3表の各有機薬品、無機薬品の商品名は、第2表のものと同様である。

[0038] [表3]

第3表

	実施例2	比較例4	比較例5	比較例6
BRマスターバッチA	60			
BRマスターバッチB			60	
BRマスターバッチC				60
天然ゴム乾式マスターバッチ	90	90	90	90
製造例2のBR		40		
カーボンブラックN234		20		
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤6C	1	1	1	1
ワックス	1	1	1	1
亜鉛華	4	4	4	4
加硫促進剤NS	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
充填材分散	8.8	5.8	6.3	6.6
破壊強力	109	100	98	99
耐摩耗性	115	100	102	102

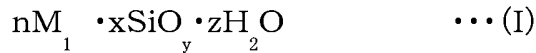
[0039] 第3表により明らかなごとく、乾式混合によるゴム組成物(比較例4)、機械的せん断をかけることなく、真空乾燥して得たマスターバッチを用いたゴム組成物(比較例5)及びスラリーの分散が充分でないマスターバッチを用いたゴム組成物(比較例6)と比較して、本発明のゴム組成物(実施例2)は優れた充填材分散、破壊強力及び耐摩耗性を有する。

産業上の利用可能性

[0040] 本発明の製造方法により、安定して良好な充填材の分散状態を得ることができ、得られたゴム－充填材マスターバッチは、優れた加硫ゴム物性を有するので、各種ゴム組成物として、乗用車用ラジアルタイヤ、トラック・バス用ラジアルタイヤ又は建設車両用ラジアルタイヤ等の各種タイヤのトレッドゴム用、サイドウォールゴム用、ゴムチェフアー用等の各部材に、又はコンベアベルト等の工業用ゴム製品の各部材に好適に用いられる。

請求の範囲

[1] カーボンブラック、シリカ及び／又は一般式(I)



[式中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、それらの水和物、及びこれらの金属の炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]

で表わされる無機充填材の少なくとも1種をあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液に、ジエン系ゴムが有機溶媒に溶解されているゴム溶液を混入して、ゴム充填材マスターバッチを製造する工程であって、

(1) (i) 水分散スラリー溶液中の充填材の粒度分布が、体積平均粒子径(mv)が25 μ m以下、90体積%粒径(D90)が30 μ m以下であり、かつ

(ii) 水分散スラリー溶液から乾燥回収した充填材の24M4DBP吸油量が、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上を保持しており、

(2) 水分散スラリー溶液とゴム溶液を攪拌しながら混合し、

(3) 混合液を共沸点以上に加熱し、有機溶媒を除去しながらゴムを水中で凝固させ、

(4) 脱水後、機械的せん断をかけながら乾燥させることを特徴とするゴム充填材マスターバッチの製造方法。

[2] シリカが、湿式シリカ、乾式シリカ又はコロイダルシリカのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載のゴム充填材マスターバッチの製造方法。

[3] 前記一般式(I)で表わされる無機充填材が、アルミナ(Al_2O_3)、アルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、水酸化アルミニウム[$Al(OH)_3$]、炭酸アルミニウム[$Al_2(CO_3)_2$]、水酸化マグネシウム[$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム[$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト(Al_2

$O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム[$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム[$Zr(CO_3)_2$]、結晶性アルミノケイ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のゴム充填材マスターバッチの製造方法。

- [4] 前記一般式(I)において、 M_1 がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、それらの水和物及びアルミニウムの炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のゴム充填材マスターバッチの製造方法。
- [5] 連続混練機を用いて乾燥を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のゴム充填材マスターバッチの製造方法。
- [6] 連続混練機が多軸混練押出機であることを特徴とする請求項5に記載のゴム充填材マスターバッチの製造方法。
- [7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のゴム充填材マスターバッチの製造方法により製造されてなるゴムマスターバッチ。
- [8] 請求項7に記載のゴムマスターバッチを用いてなるゴム組成物。
- [9] 請求項8に記載のゴム組成物を用いてなるタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/22 (2006.01), **B60C1/00** (2006.01), **C08K3/04** (2006.01),
C08K3/34 (2006.01), **C08L21/00** (2006.01)

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)
C08J3/22, C08L7/00-21/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 2002-363295 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 61-120803 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 June, 1986 (07.06.86), Page 1, lower left column, lines 5 to 8; page 2, lower left column, lines 7 to 17 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2006 (20.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J3/22(2006.01), B60C1/00(2006.01), C08K3/04(2006.01), C08K3/34(2006.01), C08L21/00(2006.01)

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 (IPC))
 Int.Cl. C08J3/22, C08L7/00-21/00

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-363295 A (住友ゴム工業株式会社) 2002.12.18、【請求項1】(ファミリーなし)	1-9
A	JP 61-120803 A (電気化学工業株式会社) 1986.06.07、第1頁左下欄第5-8行、第2頁左下欄第7-17行 (ファミリーなし)	1-9

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 20.02.2006
 国際調査報告の発送日 28.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 森川 聡 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	9268
--	---	-----	------