

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4810085号
(P4810085)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.		F I			
C08J	3/22	(2006.01)	C08J	3/22	CEQ
C08J	3/20	(2006.01)	C08J	3/20	B
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
C08K	3/22	(2006.01)	C08K	3/22	
C08L	51/04	(2006.01)	C08L	51/04	

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-335706 (P2004-335706)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成16年11月19日(2004.11.19)		株式会社ブリヂストン
(65) 公開番号	特開2006-143879 (P2006-143879A)		東京都中央区京橋1丁目10番1号
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成19年10月2日(2007.10.2)		弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作
		(74) 代理人	100101096
			弁理士 徳永 博
		(74) 代理人	100086645
			弁理士 岩佐 義幸
		(74) 代理人	100107227
			弁理士 藤谷 史朗
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志

最終頁に続く

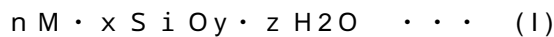
(54) 【発明の名称】 変性天然ゴムマスターバッチ及びその製造方法、並びにゴム組成物及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させてなる、前記極性基含有単量体のグラフト量が前記天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%である変性天然ゴムラテックスと、

シリカ及び下記一般式(1)：



[式中、M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なる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩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]で表される無機化合物からなる群から選択される少なくとも一種の無機充填剤を予め水中に分散させてなるスラリー溶液とを混合する工程を含むことを特徴とする変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項2】

前記スラリー溶液中の無機充填剤は、体積平均粒子径(mv)が25µm以下で且つ90体積%粒径(D90)が30µm以下であり、該スラリー溶液から乾燥回収した無機充填剤の24M4DBP吸油量が、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上を保持していることを特徴とする請求項1に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項 3】

前記極性基含有単量体の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項 4】

前記変性天然ゴムラテックス及び/又は前記スラリー溶液が更に界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

10

【請求項 5】

前記シリカが、湿式シリカ、乾式シリカ及び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 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項 6】

前記一般式(1)で表される無機化合物が、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 [$Al_2(CO_3)_3$]、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 ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ペントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$)、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 [$Zr(CO_3)_2$]、及び結晶性アルミノケイ酸塩からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

20

30

【請求項 7】

前記一般式(1)において、M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、及びそれらの水和物、またはアルミニウムの炭酸塩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 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項 8】

更に、前記変性天然ゴムラテックスと前記スラリー溶液との混合液を凝固させる工程と、得られた凝固物を機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項 9】

前記乾燥を連続混練機を用いて行うことを特徴とする請求項 8 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

40

【請求項 10】

前記連続混練機が二軸混練押出機であることを特徴とする請求項 9 に記載の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法で製造された変性天然ゴムマスターバッチ。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の変性天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とするタイ

50

ヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性天然ゴムマスターバッチ及びその製造方法、並びに該変性天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物及びタイヤに関し、特にゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性を大幅に向上させることが可能な、変性天然ゴムと無機充填剤とを含む変性天然ゴムマスターバッチに関するものである。

【背景技術】

【0002】

昨今、自動車の低燃費化に対する要求が強くなりつつあり、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用するゴム組成物として、tan が低く（以下、低ロス性とする）、低発熱性に優れたゴム組成物が求められている。また、トレッド用のゴム組成物においては、低ロス性に加え、耐摩耗性及び破壊特性に優れることが求められる。これに対して、ゴム成分にシリカ等の無機充填剤を配合することで、ゴム組成物のtan を下げ、低発熱化することができるが、一般に、無機充填剤は、ゴム成分との親和性が低いため、補強性が十分に得られず、ゴム組成物の耐摩耗性及び破壊特性が低下してしまう。

【0003】

これに対して、ゴム組成物中の無機充填剤とゴム成分との親和性を向上させ、無機充填剤による補強効果を向上させるために、末端変性により無機充填剤との親和性を向上させた合成ゴムや、官能基含有単量体を共重合させて無機充填剤との親和性を向上させた合成ゴム等が開発されている。

【0004】

一方、天然ゴムは、その優れた物理特性を生かして多量に使用されているものの、天然ゴム自体を改良して無機充填剤との親和性を向上させ、無機充填剤による補強効果を大幅に向上させる技術はない。

【0005】

例えば、天然ゴムをエポキシ化する技術が提案されているが、該技術では天然ゴムと無機充填剤との親和性を十分に向上させることができないため、無機充填剤による補強効果を十分に向上させることができない。また、天然ゴムラテックスにビニル系単量体を添加してグラフト重合する技術（特許文献1～6参照）が知られており、該技術で得られたグラフト化天然ゴムは、接着剤用途等で実用化されている。しかしながら、該グラフト化天然ゴムは、天然ゴム自身の特性を変えるために単量体として多量（20～50質量%）のビニル化合物をグラフト化しているため、無機充填剤と配合すると、大幅な粘度上昇を招き、加工性が低下する。また、多量のビニル化合物が天然ゴム分子鎖に導入されているため、天然ゴム本来の優れた物理特性（粘弾性、引張試験等における応力-歪曲線）が損なわれてしまう。

【0006】

一方、天然ゴムに対するシリカ等の無機充填剤の分散性を改良する技術として、天然ゴムラテックスと、無機充填剤を予め水中に分散させたスラリー溶液とを混合して天然ゴムマスターバッチを作製する方法が知られているが、該天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物は、補強性の面で充分でなく、耐摩耗性及び破壊特性の面で依然として改良の余地がある。

【0007】

【特許文献1】特開平5 - 287121号公報

【特許文献2】特開平6 - 329702号公報

【特許文献3】特開平9 - 25468号公報

【特許文献4】特開2000 - 319339号公報

【特許文献5】特開2002 - 138266号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2002-348559号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を大幅に向上させることが可能なゴムマスターバッチと、該マスターバッチの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかるマスターバッチを用いた、ゴム成分と無機充填剤との親和性、補強性が高く、低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性に優れたゴム組成物と、該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

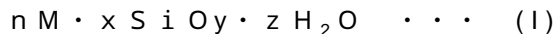
【0009】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の変性天然ゴムラテックスと、無機充填剤のスラリー溶液とを混合する工程を経て得た変性天然ゴムマスターバッチを用いることで、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法は、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させてなる、前記極性基含有単量体のグラフト量が前記天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%である変性天然ゴムラテックスと、

シリカ及び下記一般式(1)：



[式中、M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なる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩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]で表される無機化合物からなる群から選択される少なくとも一種の無機充填剤を予め水中に分散させてなるスラリー溶液とを混合する工程を含むことを特徴とする。

【0011】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法の好適例においては、前記スラリー溶液中の無機充填剤は、体積平均粒子径(mv)が25µm以下で且つ90体積%粒径(D90)が30µm以下であり、該スラリー溶液から乾燥回収した無機充填剤の24M4DBP吸油量が、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上を保持している。

【0012】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法の他の好適例においては、前記極性基含有単量体の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つである。

【0013】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法の他の好適例においては、前記極性基含有単量体のグラフト量が、前記天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%である。

【0014】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法の他の好適例においては、前記変性天然ゴムラテックス及び/又は前記スラリー溶液が更に界面活性剤を含む。

【0015】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法において、前記シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカ及びコロイダルシリカが好ましく、一方、前記一般式(1)で表される

10

20

30

40

50

無機化合物としては、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 [$Al_2(CO_3)_3$]、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 ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、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_2SiO_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 [$Zr(CO_3)_2$]、及び結晶性アルミノケイ酸塩が好ましい。また、前記一般式(1)において、Mは、アルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

10

【0016】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法は、更に、前記変性天然ゴムラテックスと前記スラリー溶液との混合液を凝固させる工程と、得られた凝固物を機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程とを含むことが好ましい。ここで、前記乾燥を連続混練機を用いて行うことが好ましく、該連続混練機としては、二軸混練押出機が好ましい。

20

【0017】

また、本発明の変性天然ゴムマスターバッチは、上記の方法で製造されたものであることを特徴とし、本発明のゴム組成物は、該変性天然ゴムマスターバッチを用いたことを特徴とし、本発明のタイヤは、該ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、特定の変性天然ゴムラテックスと、無機充填剤のスラリー溶液とを混合することで、変性天然ゴムに対する無機充填剤の分散性が向上した変性天然ゴムマスターバッチを提供することができる。また、該変性天然ゴムマスターバッチを用いることで、低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性に優れたゴム組成物及び該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の変性天然ゴムマスターバッチの製造方法は、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させてなる変性天然ゴムラテックスと、シリカ及び上記一般式(1)で表される無機化合物からなる群から選択される少なくとも一種の無機充填剤を予め水中に分散させてなるスラリー溶液とを混合する工程を含むことを特徴とし、また、本発明の変性天然ゴムマスターバッチは、該方法で製造されたものであることを特徴とする。

40

【0020】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチにおいては、無機充填剤がゴム成分(即ち、変性天然ゴムラテックス中の変性天然ゴム)とマスターバッチ化されているため、無機充填剤のゴム成分への分散性が改良されている。また、上記極性基含有単量体の極性基は、無機充填剤に対する親和性に優れるため、上記変性天然ゴムラテックス中の変性天然ゴムは、未変性の天然ゴムに比べて無機充填剤に対する親和性が高い。そして、本発明の変性天然ゴムマスターバッチにおいては、ゴム成分と無機充填剤とをマスターバッチ化する効果と、上記変性天然ゴムラテックスを使用する効果との相乗効果により、ゴム成分に対する無

50

機充填剤の分散性が大幅に向上している。そのため、本発明の変性天然ゴムマスターバッチは、無機充填剤の補強効果が十分に発揮されて耐摩耗性及び耐破壊性に著しく優れると共に、低発熱性（低ロス性）も大幅に向上している。また、本発明の変性天然ゴムマスターバッチを用いることで、ゴム組成物の耐破壊性、耐摩耗性及び低ロス性を大幅に向上させることができ、更に、該ゴム組成物をタイヤ、特にタイヤのトレッドに用いることで、転がり抵抗を大幅に低減しつつ、耐破壊性及び耐摩耗性を著しく改善することができる。

【0021】

上記変性天然ゴムラテックスに用いる天然ゴムラテックスとしては、特に限定されず、例えば、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱タンパク質ラテックス、及びこれらを組み合わせたもの等を用いることができる。

10

【0022】

上記天然ゴムラテックスに添加される極性基含有単量体は、分子内に少なくとも一つの極性基を有し、天然ゴム分子とグラフト重合できる限り特に制限されるものでない。ここで、該極性基含有単量体は、天然ゴム分子とグラフト重合するために、分子内に炭素-炭素二重結合を有することが好ましく、極性基含有ビニル系単量体であることが好ましい。上記極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドロゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基及びアル

20

【0023】

上記アミノ基を含有する単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも一つのアミノ基を含有する重合性単量体が挙げられる。該アミノ基を有する重合性単量体の中でも、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等の第3級アミノ基含有単量体が特に好ましい。これらアミノ基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

ここで、第1級アミノ基含有単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ピニルアニリン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【0025】

また、第2級アミノ基含有単量体としては、(1) アニリノスチレン、*p*-フェニル-*p*-アニリノスチレン、*p*-シアノ-*p*-アニリノスチレン、*p*-シアノ-*p*-メチル-*p*-アニリノスチレン、*p*-クロロ-*p*-アニリノスチレン、*p*-カルボキシ-*p*-アニリノスチレン、*p*-メトキシカルボニル-*p*-アニリノスチレン、(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-*p*-アニリノスチレン、*p*-ホルミル-*p*-アニリノスチレン、*p*-ホルミル-*p*-メチル-*p*-アニリノスチレン、*p*-カルボキシ-*p*-カルボキシ-*p*-フェニル-*p*-アニリノスチレン等のアニリノスチレン類、(2) 1-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン等のアニリノフェニルブタジエン類、(3) *N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド等の*N*-モノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

40

【0026】

更に、第3級アミノ基含有単量体としては、*N,N*-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリ

50

レート及びN,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0027】

上記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアクリル酸又はメタクリル酸のエステル等が挙げられる。これらの中でも、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が特に好ましい。

10

【0028】

また、上記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が特に好ましい。

20

30

【0029】

上記ニトリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらニトリル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】

上記ヒドロキシル基を含有する単量体としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級及び第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。かかる単量体としては、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルエーテル系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルケトン系単量体等が挙げられる。ここで、ヒドロキシル基含有単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は、例えば、2~23である)のモノ(メタ)アクリレート類；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- -メチルスチレン、p-ヒドロ

40

50

キシ- -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物類等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物が好ましく、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体が特に好ましい。ここで、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等のエステルが特に好ましい。これらヒドロキシル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0031】

上記カルボキシル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類；フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステルのような遊離カルボキシル基含有エステル類及びその塩等が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸類が特に好ましい。これらカルボキシル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0032】

上記エポキシ基を含有する単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらエポキシ基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】

上記含窒素複素環基を含有する単量体において、該含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。なお、該含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。ここで、含窒素複素環基としてピリジル基を含有する単量体としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等のピリジル基含有ビニル化合物等が挙げられ、これらの中でも、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が特に好ましい。これら含窒素複素環基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0034】

上記アルコキシシリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベンジロキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらアルコキシシリル基含有単量体は、一種単独で用

10

20

30

40

50

いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】

本発明においては、上記極性基含有単量体の天然ゴム分子へのグラフト重合を、乳化重合で行う。ここで、該乳化重合においては、一般的に、天然ゴムラテックスに水及び必要に応じて乳化剤を加えた溶液中に、上記極性基含有単量体を加え、更に重合開始剤を加えて、所定の温度で攪拌して極性基含有単量体を重合させることが好ましい。なお、上記極性基含有単量体の天然ゴムラテックスへの添加においては、予め天然ゴムラテックス中に乳化剤を加えてもよいし、極性基含有単量体を乳化剤で乳化した後に天然ゴムラテックス中に加えてもよい。なお、天然ゴムラテックス及びノ又は極性基含有単量体の乳化に使用できる乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

10

【0036】

上記重合開始剤としては、特に制限はなく、種々の乳化重合用の重合開始剤を用いることができ、その添加方法についても特に制限はない。一般に用いられる重合開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、重合温度を低下させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いることが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤において、過酸化物と組み合わせる還元剤としては、例えば、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。レドックス系重合開始剤における過酸化物と還元剤との好ましい組み合わせとしては、tert-ブチルハイドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組み合わせ等が挙げられる。

20

【0037】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチを用いて、ゴム組成物の加工性を低下させることなく低ロス性及び耐摩耗性を向上させるには、各天然ゴム分子に上記極性基含有単量体が少量且つ均一に導入されることが重要であるため、上記重合開始剤の添加量は、上記極性基含有単量体に対し1~100mol%の範囲が好ましく、10~100mol%の範囲が更に好ましい。

30

【0038】

上述した各成分を反応容器に仕込み、30~80℃で10分~7時間反応させることで、天然ゴム分子に上記極性基含有単量体がグラフト共重合した変性天然ゴムラテックスが得られる。

【0039】

上記変性天然ゴムラテックスにおいて、上記極性基含有単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%の範囲が好ましく、0.02~3.0質量%の範囲が更に好ましく、0.03~2.0質量%の範囲がより一層好ましい。極性基含有単量体のグラフト量が0.01質量%未満では、ゴム組成物の低ロス性及び耐摩耗性を十分に改良できないことがある。また、極性基含有単量体のグラフト量が5.0質量%を超えると、粘弾性、S-S特性(引張試験機における応力-歪曲線)等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えてしまい、天然ゴム本来の優れた物理特性が損なわれると共に、ゴム組成物の加工性が大幅に悪化するおそれがある。

40

【0040】

本発明の変性天然ゴムマスターバッチに用いるスラリー溶液は、無機充填剤を予め水中に分散させてなる。ここで、スラリー溶液の製造は、公知の方法で行うことができ、例えば、ローター・ステータータイプのハイシアームキサー、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル等の混合機を用いることができる。例えば、コロイドミルに水を入れ、攪拌しながら無機充填剤をゆとり滴下し、その後、ホモジナイザーにて界面

50

活性剤と共に、一定圧力、一定温度で循環させることで、当該スラリー溶液を調製することができる。この場合の圧力は、通常10～1000kPaの範囲であり、好ましくは200～800kPaの範囲である。また、無機充填剤と水を一定の割合で混合し、細長い導管の一端からこれらの混合液を導入し、激しい水力攪拌の条件下で、均質な組成を有するスラリーの連続した流れを生成させることもできる。なお、上記スラリー溶液中の無機充填剤の濃度は、スラリー溶液の0.5～60質量%の範囲が好ましく、1～30質量%の範囲が更に好ましい。

【0041】

上記スラリー溶液において、スラリー溶液中の無機充填剤は、体積平均粒子径(mv)が25μm以下で且つ90体積%粒径(D90)が30μm以下であることが好ましく、体積平均粒子径(mv)が20μm以下で且つ90体積%粒径(D90)が25μm以下であることが更に好ましく、スラリー溶液から乾燥回収した無機充填剤の24M4DBP吸油量は、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上を保持していることが好ましく、96%以上保持していることが更に好ましい。ここで、24M4DBP吸油量は、ISO 6894に準拠して測定される値であり、体積平均粒子径及び90体積%粒径は、レーザー回折型粒度分布計を用い、水の屈折率1.33、無機充填剤の屈折率1.57として測定した値である。スラリー溶液中の無機充填剤の粒径(体積平均粒子径及び90体積%粒径)が大きすぎると、変性天然ゴムラテックス及びスラリー溶液の混合液中での無機充填剤の分散性が悪化し、補強性及び耐摩耗性が悪化することがある。また、粒径を小さくするためにスラリー溶液に過度のせん断力をかけると、無機充填剤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ため、スラリー溶液から乾燥回収した無機充填剤の24M4DBP吸油量が、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上を保持していることが好ましい。

【0042】

上記変性天然ゴムラテックス及び/又は上記スラリー溶液は、変性天然ゴムラテックスの安定性を向上させる観点から、更に界面活性剤を含むことが好ましい。ここで、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性界面活性剤が挙げられ、これらの中でも、アニオン系及びノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤の添加量は、変性天然ゴムラテックスに対して、通常0.01～2質量%であり、0.02～1質量%の範囲が好ましい。

【0043】

本発明で用いる無機充填剤は、シリカ及び上記一般式(1)で表される無機化合物からなる群から選択される少なくとも一種であり、式(1)中、Mは、アルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。上記シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカ及びコロイダルシリカ等が好適に挙げられ、一方、式(1)の無機化合物としては、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)；ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)；ギブサイト、パイライト等の水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3]$ ；炭酸アルミニウム $[Al_2(CO_3)_3]$ 、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(MgCO₃)、タルク(3MgO \cdot 4SiO₂ \cdot H₂O)、アタパルジャイト(5MgO \cdot 8SiO₂ \cdot 9H₂O)、チタン白(TiO₂)、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 Al₂O₃)、クレー(Al₂O₃ \cdot 2SiO₂)、カオリン(Al₂O₃ \cdot 2SiO₂ \cdot 2H₂O)、パイロフィライト(Al₂O₃ \cdot 4SiO₂ \cdot H₂O)、ベントナイト(Al₂O₃ \cdot 4SiO₂ \cdot 2H₂O)、ケイ酸アルミニウム(Al₂SiO₅、Al₄ \cdot 3SiO₄ \cdot 5H₂O等)、ケイ酸マグネシウム(Mg₂SiO₄、MgSiO₃等)、ケイ酸カルシウム(Ca₂SiO₄等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム(Al₂O₃ \cdot CaO \cdot 2SiO₂等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO₄)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、水酸化ジルコニウム $[ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O]$ 、炭酸ジルコニウム $[Zr(CO_3)_2]$ 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属

を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。これら無機充填剤は、一種単独で用いてもよし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0044】

上記変性天然ゴムラテックスと上記スラリー溶液との混合方法としては、例えば、ブレンダーミル中にスラリー溶液を入れ、攪拌しながら、上記変性天然ゴムラテックスを滴下する方法や、逆に上記変性天然ゴムラテックスを攪拌しながら、これに上記スラリー溶液を滴下する方法が挙げられる。また、一定の流量比の変性天然ゴムラテックス流とスラリー流とを激しい水力攪拌条件下で混合する方法等でもよい。ここで、上記変性天然ゴムラテックス中の変性天然ゴムと上記スラリー溶液中の無機充填剤との配合割合は、変性天然ゴムラテックス中のゴム成分（即ち、変性天然ゴム）100質量部に対してスラリー溶液中の無機充填剤が5～100質量部の割合になるよう配合されることが好ましく、10～70質量部の割合になるように配合されることが更に好ましい。無機充填剤の配合量が5質量部未満では、十分な補強性が得られない場合があり、100質量部を超えると、加工性が悪化する場合がある。

10

【0045】

上記変性天然ゴムマスターバッチは、上記変性天然ゴムラテックス及び上記スラリー溶液を混合した後、通常、凝固させ、更に乾燥させてなる。ここで、上記変性天然ゴムラテックス及び上記スラリー溶液との混合溶液の凝固は、通常、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩等の凝固剤を用いて行われる。但し、凝固剤を添加せずとも、天然ゴムラテックスとスラリー溶液とを混合することによって、凝固がなされる場合もあり、この場合は、凝固剤を用いなくてもよい。

20

【0046】

上記凝固後の混合物の乾燥には、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー、バンドドライヤー等の通常の乾燥機を用いることができるが、無機充填剤の分散性及び均一性を更に向上させる観点から、機械的せん断力をかけながら乾燥を行うことが好ましい。機械的なせん断力をかけながら乾燥を行うことにより、加工性、補強性及び低ロス性に優れた変性天然ゴムマスターバッチを得ることができる。機械的なせん断力をかけながらの乾燥は、一般的な混練機を用いて行うことができるが、工業的生産性の観点から、スクリュウ型連続混練機を用いることが好ましく、同方向回転又は異方向回転の二軸混練押出機を用いることが更に好ましい。上記スクリュウ型連続混練機としては、市販品を利用することができ、例えば、神戸製鋼製二軸混練押出機等を用いることができる。なお、乾燥前の変性天然ゴム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。乾燥前のマスターバッチ中の水分が10%未満であると、乾燥工程での充填剤の分散性の改良幅が小さくなる場合がある。

30

【0047】

上記変性天然ゴムマスターバッチには、上記変性天然ゴムラテックス、スラリー溶液及び界面活性剤の他に、加硫剤、老化防止剤、着色剤、分散剤等の添加剤を加えることができる。

【0048】

本発明のゴム組成物は、上記変性天然ゴムマスターバッチを用いたことを特徴とし、上述のように上記変性天然ゴムマスターバッチは、均一性に優れるため、本発明のゴム組成物は、均一性に優れ、低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性に優れる。なお、本発明のゴム組成物には、上記変性天然ゴムマスターバッチの他に、更に、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤等のゴム工業で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、変性天然ゴムマスターバッチに、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

40

【0049】

また、本発明のタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴

50

とする。ここで、本発明のタイヤにおいては、上記ゴム組成物をトレッドゴムに用いることが特に好ましく、上記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、耐破壊特性及び耐摩耗性が高く、転がり抵抗が低く、低燃費性に優れる。なお、本発明のタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガスが挙げられる。

【0050】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0051】

<変性天然ゴムマスターバッチの製造例>

(変性天然ゴムラテックスの製造例1)

フィールドラテックスをラテックスセパレーター〔斎藤遠心工業製〕を用いて回転数7500rpmで遠心分離して、乾燥ゴム濃度60%の濃縮ラテックスを得た。この濃縮ラテックス1000gを、攪拌機及び温調ジャケットを備えたステンレス製反応容器に投入し、予め10mLの水と90mgの乳化剤〔エマルゲン1108, 花王株式会社製〕をN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gに加えて乳化したものを990mLの水と共に添加し、これらを窒素置換しながら常温で30分間攪拌した。次に、重合開始剤としてtert-ブチルヒドロパーオキシド 1.2gとテトラエチレンペンタミン 1.2gとを加え、40℃で30分間反応させることにより、変性天然ゴムラテックスAを得た。

【0052】

上記のようにして調製した変性天然ゴムラテックスAにギ酸を加えpHを4.7に調整し、変性天然ゴムラテックスAを凝固させた。このようにして得られた固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダーに通してクラム化した後、熱風式乾燥機により110℃で210分間乾燥して変性天然ゴムaを得た。このようにして得られた変性天然ゴムaの質量から、単量体として加えたN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートの転化率が100%であることが確認された。また、該変性天然ゴムaを石油エーテルで抽出し、更にアセトンとメタノールの2:1混合溶媒で抽出することによりホモポリマーの分離を試みたが、抽出物を分析したところホモポリマーは検出されず、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、上記変性天然ゴムaにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.5質量%である。

【0053】

(変性天然ゴムラテックスの製造例2)

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.1gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムラテックスBを得た。また、同様に変性天然ゴムラテックスBから変性天然ゴムbを得、分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、上記変性天然ゴムbにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.35質量%である。

【0054】

(変性天然ゴムラテックスの製造例3)

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、4-ビニルピリジン 1.7gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムラテックスCを得た。また、同様に変性天然ゴムラテックスCから変性天然ゴムcを得、分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、上記変性天然ゴムcにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.28質量%である。

【0055】

(変性天然ゴムラテックスの製造例4)

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、メタクリル酸 1.4gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムラテックスDを得た

10

20

30

40

50

。また、同様に変性天然ゴムラテックスDから変性天然ゴムdを得、分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、上記変性天然ゴムdにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.23質量%である。

【0056】

(変性天然ゴムラテックスの製造例5)

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、アクリロニトリル 1.7gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムラテックスEを得た。また、同様に変性天然ゴムラテックスEから変性天然ゴムeを得、分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、上記変性天然ゴムeにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.28質量%である。

10

【0057】

(変性天然ゴムラテックスの製造例6)

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、グリシジルメタクリレート 2.3gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムラテックスFを得た。また、同様に変性天然ゴムラテックスFから変性天然ゴムfを得、分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、上記変性天然ゴムfにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.38質量%である。

20

【0058】

(スラリー溶液の調製例1)

ローター径50mmのコロイドミルに脱イオン水1425g及び湿式シリカ[日本シリカ工業(株)製、ニップシールLP]75gを投入し、ローター・ステーター間隙0.3mm、回転数7000rpmで10分間攪拌し、スラリー1を調製した。なお、使用したシリカの24M4DBP吸油量をISO 6894に準拠して測定したところ、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量が150mL/100gで、スラリー溶液から乾燥回収した後の24M4DBP吸油量が144mL/100g(保持率:96.0%)であった。また、スラリー溶液中のシリカの粒度分布を、分散後直ちにレーザー回折型粒度分布計[MICROTRAC FRA型]を使用し、水の屈折率1.33、粒子屈折率1.57として測定したところ、体積平均粒子径(mv)が13.2μmで且つ90体積%粒径(D90)が24.0μmであった。

30

【0059】

(スラリー溶液の調製例2)

ローター径50mmのコロイドミルに脱イオン水1425g及びギブサイト型水酸化アルミニウム[昭和電気(株)製、ハイジライトH-43M]75gを投入し、ローター・ステーター間隙0.5mm、回転数1500rpmで10分間攪拌し、スラリー2を調製した。なお、使用した水酸化アルミニウムの24M4DBP吸油量を測定したところ、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量が52mL/100gで、スラリー溶液から乾燥回収した後の24M4DBP吸油量が52mL/100g(保持率:100.0%)であった。また、スラリー溶液中の水酸化アルミニウムの粒度分布を、粒子屈折率1.57として同様に測定したところ、体積平均粒子径(mv)が5.1μmで且つ90体積%粒径(D90)が8.8μmであった。

40

【0060】

(凝固及び乾燥工程)

ホモキサナー中に、表1又は表2に示す組み合わせで上記変性天然ゴムラテックスとスラリー溶液とを、ゴム成分100質量部に対してシリカ又は水酸化アルミニウムが50質量部になるように添加し、攪拌しながら、ギ酸をpH=4.7になるまで加え、凝固させた。次に、凝固物を回収及び水洗し、水分が約40%になるまで脱水を行い、更に、神戸製鋼製二軸混練押出機[同方向回転スクリュウ径=30mm, L/D=35, ベントホール3ヶ所]を用い、バレル温度120、回転数100rpmで乾燥し、変性天然ゴムマスターバッチを得た。

【0061】

50

<天然ゴムマスターバッチの製造例>

比較として、上記変性反応工程を経ず、水で希釈するのみで上記ラテックスとゴム分濃度を等しくして、天然ゴムラテックスGを調製し、該天然ゴムラテックスGと、上記スラリー1又はスラリー2を用い、上記変性天然ゴムマスターバッチの製造例と同様にして天然ゴムマスターバッチを得た。

【0062】

(実施例1～12並びに比較例1及び3)

上記ゴムマスターバッチ150質量部に対して、シランカップリング剤[デグッサ製, Si69]4質量部、ステアリン酸2質量部、老化防止剤6C[N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン]1質量部、亜鉛華3質量部、加硫促進剤NS[N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド]1質量部及び硫黄1.2質量部を配合し、プラストミルで混練してゴム組成物を得た。

10

【0063】

(比較例2及び4)

ドライ練りにて、上記変性天然ゴムa 100質量部に対して、シリカ[日本シリカ工業(株)製, ニップシールLP]50質量部、シランカップリング剤4質量部、ステアリン酸2質量部、老化防止剤6C 1質量部、亜鉛華3質量部、加硫促進剤NS 1質量部及び硫黄1.2質量部を配合し、プラストミルで混練して比較例2のゴム組成物を得た。また、シリカを水酸化アルミニウム[昭和電工(株)製, ハイジライトH-43M]に代える以外は同様にして、比較例4のゴム組成物を得た。

20

【0064】

<ゴム組成物の物性評価>

上記のようにして得たゴム組成物に対して、下記の方法でムーニー粘度、引張強さ(Tb)、tan及び耐摩耗性を測定・評価した。結果を表1に示す。

【0065】

(1) ムーニー粘度

JIS K 6300-1994に準拠して、130にてゴム組成物のムーニー粘度ML₁₊₄(130)を測定した。

【0066】

(2) 引張強さ

上記ゴム組成物を145で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、JIS K 6301-1995に準拠して引張試験を行い、引張強さ(Tb)を測定した。引張強さが大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

30

【0067】

(3) tan

上記ゴム組成物を145で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、粘弾性測定装置[レオメトリックス社製]を用い、温度50、歪み5%、周波数15Hzで損失正接(tan)を測定した。tanが小さい程、低ロス性に優れることを示す。

【0068】

(4) 耐摩耗性

上記ゴム組成物を145で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、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60%での摩耗量を測定し、表1においては比較例1の摩耗量の逆数を100とし、表2においては比較例3の摩耗量の逆数を100としてそれぞれ指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

40

【0069】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
無機充填剤の混合方法	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	ドライ練り
(変性)天然ゴムラテックス	A	B	C	D	E	F	G	—
スラリー	スラリー-1	スラリー-1	スラリー-1	スラリー-1	スラリー-1	スラリー-1	スラリー-1	—
変性天然ゴム	—	—	—	—	—	—	—	a
ムーニー粘度 $ML_{1+4}(130^{\circ}C)$	84	84	80	81	81	83	82	93
Tb (MPa)	28.1	28.0	27.9	28.0	28.2	28.3	26.2	26.9
tan δ	0.112	0.114	0.109	0.115	0.116	0.113	0.146	0.135
耐摩耗性 (指数)	127	123	128	122	125	123	100	109

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3	比較例4
無機充填剤の混合方法	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	マスター バッチ	ドライ練り
(変性)天然ゴムラテックス	A	B	C	D	E	F	G	—
スラリー	スラリー-2	スラリー-2	スラリー-2	スラリー-2	スラリー-2	スラリー-2	スラリー-2	—
変性天然ゴム	—	—	—	—	—	—	—	a
ムーニー粘度 $ML_{1+4}(130^{\circ}C)$	68	65	64	67	67	69	67	74
Tb (MPa)	24.8	24.5	24.9	24.2	24.5	24.1	22.5	23.0
tan δ	0.108	0.110	0.108	0.115	0.111	0.113	0.138	0.130
耐摩耗性(指数)	124	126	125	124	122	129	100	108

【 0 0 7 1 】

表1の実施例1～6と比較例1との比較、並びに表2の実施例7～12と比較例3との比較から、天然ゴムマスターバッチに代えて変性天然ゴムマスターバッチを用いることで、ゴム組成物の破壊特性、低ロス性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分る。また、表1の実施例1～6と比較例2との比較、並びに表2の実施例7～12と比較例4との比較から、ドライ練りで変性天然ゴムと無機充填剤とを混合するよりも、変性天然ゴムマスターバッチを用いた方が、ゴム組成物の加工性、破壊特性、低ロス性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(72)発明者 近藤 肇

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

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平02-043233(JP,A)
特開平09-151275(JP,A)
特開平10-231381(JP,A)
特開2000-109612(JP,A)
特開2000-026661(JP,A)
特開2004-099625(JP,A)
特開平05-287121(JP,A)
特開平06-329702(JP,A)
特開2004-359717(JP,A)
特開2001-288228(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J
C08K
C08L