

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年6月11日 (11.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/072413 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/22 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08C 1/00 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071315
- (22) 国際出願日: 2008年11月25日 (25.11.2008)
- (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2007-312686 2007年12月3日 (03.12.2007) JP
特願2008-030347 2008年2月12日 (12.02.2008) 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): 山田 浩 (YAMADA, Hiroshi) [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). 中山 敦 (NAKAYAMA, Atsushi) [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). 浦田 智裕 (URATA, Tomohiro) [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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NATURAL RUBBER MASTERBATCH, NATURAL RUBBER MASTERBATCH, RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称: 天然ゴムマスターバッチの製造方法、天然ゴムマスターバッチ、ゴム組成物、タイヤ

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a natural rubber masterbatch, which comprises a step for mixing a natural rubber latex with an aqueous dispersion slurry in which a carbon black is dispersed. In this method, 10-100 parts by mass of the carbon black is mixed per 100 parts by mass of the natural rubber component, and the carbon black satisfies the following conditions: (1) 120 < CTAB adsorption specific surface area < 160; (2) 50 < 24M4DBP < 100; and (3) 75 < toluene coloring transmittance < 95. Also disclosed are a natural rubber masterbatch obtained by such a production method, a rubber composition using such a natural rubber masterbatch, and a tire using such a rubber composition.

(57) 要約: 天然ゴムラテックスと、カーボンブラックが分散されてなる水分散スラリー溶液とを混合する工程を含み、カーボンブラックの混合量が、天然ゴム成分100質量部に対し10~100質量部であり、かつ、カーボンブラックが、(1) 120 < CTAB吸着比表面積 < 160、(2) 50 < 24M4DBP < 100、(3) 75 < トルエン着色透過度 < 95、で表される関係を満たす天然ゴムマスターバッチの製造方法である。また、当該製造方法により得られる天然ゴムマスターバッチである。さらに、上記天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物、および当該ゴム組成物を用いたタイヤである。



WO 2009/072413 A1

明 細 書

天然ゴムマスターバッチの製造方法、天然ゴムマスターバッチ、ゴム組成物、タイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、天然ゴムマスターバッチおよびその製造方法に関する。また、本発明は、当該天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物およびこのゴム組成物を用いたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、悪路重荷重用タイヤにおいては、耐摩耗性を向上させるため、低ストラクチャーのカーボンブラックが広く使用されているが、ゴムが柔らかく変形し易くなるのを防ぐため高充填とされることが多い。そのため、ゴム中でのカーボンブラックの分散が悪化し、十分な耐摩耗性を得られないだけでなく、高発熱化をも引き起こしてしまうという問題があった。

[0003] 加工性、補強性、耐摩耗性を改良すべく、天然ゴムラテックス中のアミド結合を分解するアミド結合分解工程と、当該アミド結合分解工程後のラテックスと、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等の無機充填材を水中に分散させたスラリー溶液とを混合する工程を含む天然ゴムマスターバッチの製造方法(例えば、特許文献1参照)が知られている。

[0004] しかしながら、特許文献1(特開2004-99625号公報)には、カーボンブラックの分散性向上のための手段については、開示されていない。従って、特許文献1の製造方法により得られた天然ゴムマスターバッチを用いたタイヤでは、低発熱性が得られるかどうかは不明である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、低発熱性を損なうことなく、耐摩耗性の良好なトレッドゴム用組成物を製造することが可能な天然ゴムマスターバッチおよびその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、低発熱性を損なうことなく、耐摩耗性の良好なトレッドゴム

用組成物に適用可能なゴム組成物および該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 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、下記本発明に想到し、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は、天然ゴムラテックスと、水中にカーボンブラックが分散されてなる水分散スラリー溶液とを混合する混合工程を含み、前記カーボンブラックの混合量が、前記天然ゴムラテックス中の天然ゴム成分100質量部に対し10～100質量部であり、かつ、当該カーボンブラックが、(1)セチルトリメチルアンモニウムブロミド(以下、「CTAB」ということがある)吸着比表面積が、 $120 < \text{CTAB吸着比表面積} (\text{m}^2/\text{g}) < 160$ 、(2)圧縮DBP吸油量(以下、「24M4DBP」ということがある)が、 $50 < 24 \text{M4DBP} (\text{ml}/100\text{g}) < 100$ 、(3)トルエン着色透過度が、 $75 < \text{トルエン着色透過度} (\%) < 95$ 、で表される関係を満たす天然ゴムマスターバッチの製造方法である。

[0007] また、本発明は、上記天然ゴムマスターバッチの製造方法により製造された天然ゴムマスターバッチである。さらに、本発明は、上記天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物である。また、本発明は、上記ゴム組成物を用いたタイヤである。

[0008] 本発明によれば、低発熱性を損なうことなく、耐摩耗性の良好なトレッドゴム用組成物を製造することが可能な天然ゴムマスターバッチおよびその製造方法を提供することができる。また、低発熱性を損なうことなく、耐摩耗性の良好なトレッドゴム用組成物に適用可能なゴム組成物およ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。

発明を実施するための最良の形態

[0009] [1. 天然ゴムマスターバッチおよびその製造方法]

本発明の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と、水中にカーボンブラックが分散されてなる水分散スラリー溶液とを混合する混合工程を含む。混合工程の前には、アミド結合分解工程を含むことが好ましく、混合工程の後には、凝固工程および乾燥工程を含むことが好ましい。以下、各工程について説明する。

[0010] (混合工程)

天然ゴムラテックスと水分散スラリー溶液とを混合する際のカーボンブラックの混合量は、天然ゴムラテックス中の天然ゴム成分100質量部に対し10～100質量部とする。10質量部未満では、十分な耐摩耗性が得られず、100質量部を超えると低発熱性が低下する。カーボンブラックの混合量は、20～80質量部であることが好ましく、30～60質量部であることがより好ましい。

[0011] 本発明においては、カーボンブラックのセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)吸着比表面積(m^2/g)を、 $120 < \text{CTAB} < 160$ の範囲内とする。CTAB比表面積が120以下であると十分な耐摩耗性が確保されず、160以上であると発熱性が大幅に悪化する。

[0012] また、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は、 $50 < 24\text{M4DBP}(\text{ml}/100\text{g}) < 100$ とする。50以下であると耐摩耗性の改良効果が得られず、100以上であると耐摩耗性が低下する。24M4DBPは、55～90であることが好ましく、65～85であることがより好ましい。

[0013] トルエン着色透過度は、 $75 < \text{トルエン着色透過度}(\%) < 95$ とする。マスターバッチは、水系にカーボンブラックを分散させスラリーとするが、カーボンブラックは水に不溶であるため、混ざりにくい。しかし、トルエン着色透過度が上記範囲にある、いわゆる低トルエンカーボンブラックは、官能基が多いことを意味し、官能基の中でも含酸素基は極性を上げるため、その数が多いとカーボンブラックの水への分散性が向上する。また、ポリマーとの反応点が多いことをも意味する。従って、含酸素基が多いカーボンブラック(低トルエンカーボンブラック)をマスターバッチに適用することにより、水系での分散性を上げ、かつ、ポリマーとの反応性を向上させることにより、ポリマーとの補強性を向上させて耐摩耗性を向上させることができる。トルエン着色透過度は、80～93であることが好ましく、83～93であることがより好ましい。上述の本発明に用いられるカーボンブラックは、例えば、市販品を使用することもできる。

[0014] また、水分散スラリー溶液中のカーボンブラックの粒度分布は、体積平均粒子径(mv)が $25\ \mu\text{m}$ 以下、90体積%粒径(D90)が $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。体積平均粒子径(mv)が $25\ \mu\text{m}$ 以下であり、90体積%粒径(D90)が $30\ \mu\text{m}$ 以下であ

ると、ゴム中のカーボンブラック分散がさらに良好となり、補強性、耐摩耗性がさらに向上する。

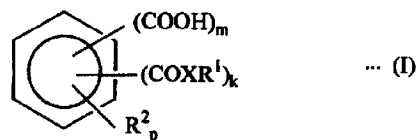
- [0015] カーボンブラックの粒度を小さくするために、スラリーに過度のせん断力をかけると、カーボンブラックのストラクチャーが破壊され、補強性の低下を引き起こすので、水分散スラリー溶液から乾燥回収したカーボンブラックの24M4DBP吸油量は、水中に分散させる前の24M4DBP吸油量の93%以上、さらに好ましくは96%以上保持するように混合することが好ましい。
- [0016] 混合工程においては、予め、水中にカーボンブラックが分散したスラリー溶液を製造しておくことが必要であるが、このスラリー溶液の製造方法は公知の方法を用いることができ、特に限定されない。
- [0017] カーボンブラックの水分散スラリー溶液の製造には、ローター・ステータータイプのハイシアーマキサー、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、ホモミキサー等が用いられる。例えば、ホモミキサーに所定量のカーボンブラックと水を入れ、一定時間攪拌することで、当該スラリー溶液を調製することができる。
- [0018] なお、スラリー溶液中のカーボンブラックの濃度は、スラリーに対して0.5重量%～30重量%が好ましく、特に好ましい範囲は1重量%～15重量%である。
- [0019] 以上のような混合工程を経て、天然ゴムウェットマスターバッチが得られる。この天然ゴムウェットマスターバッチに対し、種々の処理を施すことで、本発明の天然ゴムマスターバッチが得られるが、本発明では既述のように、混合工程の前後に種々の工程を設けることが好ましい。
- [0020] (アミド結合分解工程)
- 混合工程に用いられる天然ゴムラテックスは、ラテックス中のアミド結合を分解する工程を経てもよい。アミド結合を予め分解しておけば、アミド結合の水素結合性によって分子同士が絡み合い、ゴムの粘度上昇をもたらすという欠点を軽減し、加工性を改善できる。
- [0021] かかるアミド結合分解工程において、プロテアーゼおよび／または芳香族ポリカルボン酸誘導体を用いることが好ましい。ここで、プロテアーゼとは、天然ゴムラテックス粒子の表面層成分中に存在するアミド結合を加水分解する性質を有するものであり

、酸性プロテアーゼ、中性プロテアーゼ、アルカリ性プロテアーゼなどが挙げられる。本発明においては、特にアルカリ性プロテアーゼが効果の点から好ましい。

[0022] プロテアーゼによってアミド結合の分解を行う場合は、混合する酵素に適した条件で行えばよく、例えば天然ゴムラテックスにノボザイムズ製アルカラーゼ2.5LタイプD Xを混合する場合には、通常20～80℃の範囲で、処理することが望ましい。この際のpHは、通常6.0～12.0の範囲で行われる。また、プロテアーゼの添加量は、天然ゴムラテックスに対して、通常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.02重量%～1重量%の範囲である。

[0023] また、芳香族ポリカルボン酸誘導体を用いる方法において、芳香族ポリカルボン酸誘導体とは、下記一般式(I)で示される化合物をいう。

[0024] [化1]



[0025] [式(I)中、mおよびkはそれぞれ1～3の整数、pは1～4の整数で、m+k+p=6であり、m≥2の場合、カルボキシル基の一部または全部が分子内で無水化されていてもよい。Xは、酸素、NR³(R³は水素または炭素数1～24のアルキル基)または—O(R⁴O) (R⁴は炭素数1～4のアルキレン基、qは1～5の整数)。R¹は、炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基または炭素数6～24のアリール基、R²は、水素、—OH、アルキル基、アルケニル基またはアリール基であり、R¹およびR²は共に一部または全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。]

[0026] 本発明においては、上記一般式(I)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体のうち、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびその無水物のいずれかの誘導体が好ましく、具体的には、フタル酸モノステアリル、フタル酸モノデシル、フタル酸モノオクチルアミド、フタル酸ポリオキシエチレンラウリルエステル、トリメリット酸モノデシル、トリメリット酸モノステアリル、ピロメリット酸モノステアリル、ピロメリット酸ジステアリル等が挙げられる。なお、芳香族ポリカルボン酸誘導体を、天然ゴムラテックスに混合する場合の条件は、天然ゴムラテックスの種類、また使用する芳香族ポリカルボン酸の種類に

応じて適宜選択して行えばよい。

[0027] 芳香族ポリカルボン酸誘導体の添加量は、天然ゴムラテックスに対して、0.01～30重量%配合することが好ましい。添加量が0.01重量%未満ではムーニー粘度を十分に低下できないことがあり、一方、30重量%を超えると、その増量に見合った効果が得られないばかりではなく、加硫ゴムの破壊特性などに悪影響を生じることがある。使用する天然ゴムラテックスの種類、グレードなどにより、その添加量は上記配合範囲内で変動するものであるが、コスト、物性などの面から、0.05～20重量%の範囲が望ましい。

[0028] また、アミド結合分解工程においては、さらに、ラテックスの安定性を向上させる目的で、界面活性剤を加えることが望ましい。界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性界面活性剤を使用できるが、特にアニオン系、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、天然ゴムラテックスの性状に応じて適宜調整しうるが、通常天然ゴムラテックスに対して、0.01重量%～2重量%、好ましくは0.02重量%～1重量%である。なお、界面活性剤の添加は、アミド結合分解工程で行うことが好ましいが、少なくとも、混合工程における混合前あれば特に限定されない。

[0029] (凝固工程)

混合工程を経て得られる天然ゴムウエットマスターバッチに対しては、この凝固工程において、凝固させることが好ましい。

[0030] マスターバッチの凝固方法としては、通常と同様、蟻酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩の凝固剤を用いて行われる。また、本工程においては、凝固剤を添加せず、天然ゴムラテックスと前記スラリーとを混合することによって、凝固がなされる場合もある。

[0031] (乾燥工程)

マスターバッチ製造の最終工程として、乾燥処理を行なうことが好ましい。本工程においては、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、さらにカーボンブラックの分散性を向上させるためには、機械的せん断力をかけながら乾燥を行なうことが好ましい。これにより、加工性

、補強性、低燃費性に優れたゴムを得ることができる。この乾燥は、一般的な混練機を用いて行なうことができるが、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、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。

[0032] 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、乾燥工程でのカーボンブラック分散の改良幅が小さくなってしまふことがあるからである。

[0033] 本発明の天然ゴムマスターバッチの製造方法においては、所望に応じて、カーボンブラック以外に、シリカ、その他の無機充填材(アルミナ、アルミナ-水和物、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、クレー、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等)、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各工程中のいずれかに加えることができる。

[0034] 以上のような製造方法により、本発明の天然ゴムマスターバッチが製造される。当該天然ゴムマスターバッチは、所定のカーボンブラックが高い分散性を保っているため、これを使用したゴム組成物は、低発熱性を損なうことなく、加工性、補強性、耐摩耗性が高いレベルでバランスよく釣り合ったものとなる。

[0035] [2. ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、本発明の天然ゴムマスターバッチを用いて得られるが、このゴム組成物には、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。

[0036] 特に、本発明のゴム組成物は、本発明の天然ゴムマスターバッチとシリカとが乾式混合されてなることが好ましい。シリカを混合することで、耐摩耗性がより向上し、悪路重荷重タイヤに好適な悪路外観性を得ることが可能なゴム組成物とすることができる。かかる特性を良好に得るために、混合されるシリカは、天然ゴム成分100質量部に対して1~30質量部であることが好ましく、外観と作業性とのバランスを考慮して、5~25質量部であることがより好ましい。

[0037] [3. タイヤ]

本発明のタイヤ(空気入りタイヤ)は、本発明のゴム組成物を用いてなる。

当該タイヤは、上述のゴム組成物をトレッド部に用いることにより、作業性及び耐熱性に悪影響を及ぼすことなく、広い温度域でのグリップ性能を向上させることができる。なお、本発明のタイヤは、従来公知の構造を採用することが可能で、通常の方法で製造できる。

[0038] タイヤの一例としては、1対のビード部、当該ビード部にトロイド状をなして連なるカーカス、当該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有してなる空気入りタイヤなどが好適に挙げられる。当該タイヤは、ラジアル構造を有していてもよいし、バイアス構造を有していてもよい。

[0039] トレッドの構造としては、特に制限はなく、1層構造であってもよいし、多層構造であってもよく、直接路面に接地する上層のキャップ部と、このキャップ部のタイヤの内側に隣接して配置される下層のベース部とから構成される、いわゆるキャップ・ベース構造を有していてもよい。

[0040] 本発明においては、少なくともキャップ部またはベース部が本発明のゴム組成物で形成されているのが好ましい。このようなタイヤは、その製造方法につき特に制限はないが、例えば、以下のようにして製造することができる。即ち、まず、本発明のゴム組成物を調製し、このゴム組成物を、生空気入りタイヤケースのクラウン部に予め貼り付けられた未加硫のベース部の上に貼り付ける。そして、所定のモールドで所定温度、所定圧力の下で加硫成形することにより製造することができる。

実施例

[0041] 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。なお、各実施例、比較例における各種測定は下記により行った。

[0042] (1)CTAB比表面積

ISO 6810に準拠して測定した。

(2)24M4DBP吸油量

ISO 6894に準拠して測定した。

(3) 24M4DBP吸油量保持率(%)

調製した均一なカーボンスラリー600gをとり、ステンレス製バット上にできるだけ均一に広げて、105°Cのオーブン中で3時間乾燥した。得られたフレーク状の乾燥カーボンの24M4DBPをISO 6894に準拠して測定した。

(4)トルエン着色透過度

JIS K6218(1997)の第8項B法に準拠して、カーボンブラックとトルエン混合物の濾液の透過率パーセントを測定し、純粋なトルエンとの百分率で表示した。

[0043] (5)耐摩耗試験

各供試ゴム組成物をタイヤトレッドに適用してサイズ1000R20 14PRのタイヤを製作し、悪路を6000km走行させた後、かかるタイヤの磨耗1mm当たりの走行距離により、下記の式により耐摩耗性指数を算出した。この値が大きいほど、耐摩耗性が良好である。

[0044] 耐摩耗性指数 = (供試試験タイヤの走行距離 / 磨耗量) / (比較例4のタイヤの走行距離 / 磨耗量)

なお、実施例6~11においては、上記式中の「比較例3のタイヤの走行距離」は、「実施例10のタイヤの走行距離」とする。

[0045] (6)発熱試験

TOYOSEIKI(株)製スペクトロメータ(動的歪振幅1%、周波数52Hz、測定温度25°C)を使用して、 $\tan \delta$ (損失係数)を求め、下式により発熱指数を算出し評価した。発熱性は、発熱指数の数値が小さい程低発熱性で優れていることを示す。

[0046] 発熱指数 = (各供試試験片の $\tan \delta$) / (比較例4の試験片の $\tan \delta$)

[0047] [実施例1]

(天然ゴムラテックスの製造)

天然ゴムのフィールドラテックス(ゴム分24.2%)を脱イオン水で希釈し、ゴム分20%とした。この天然ゴムラテックス100質量部に、アニオン系界面活性剤(花王製デモールN)が0.5質量部、アルカリ性プロテアーゼ(ノボザイムス社製アルカラーゼ2.5LタイプDX)を0.1質量部加え、40°Cで8時間攪拌することにより、天然ゴム中のアミド結合を分解した(アミド結合分解工程)。

[0048] (カーボンブラックの水分散スラリー溶液の製造)

ローター径50mmのコロイドミルに脱イオン水を1425gと、カーボンブラックCを75グラム投入し、ローター・ステーター間隙0.3mm、回転数5,000rpmで10分間攪拌し、水分散スラリー溶液を製造した。

[0049] 水分散スラリー溶液中のカーボンブラックの粒度分布(体積平均粒子径(mv)及び90体積%粒径(D90))及び水分散スラリー溶液から乾燥回収したカーボンブラックの24M4DBP吸油量の保持率を下記第1-1表に示す。

[0050] 天然ゴムラテックスと、水分散スラリー溶液Aとを天然ゴム成分とカーボンブラックとの質量比が100:60となるように混合し、天然ゴムウエットマスターバッチを製造した(混合工程)。天然ゴムウエットマスターバッチを攪拌しながら、蟻酸をpH4.5になるまで加え、天然ゴムウエットマスターバッチを凝固させた(凝固工程)。凝固後の天然ゴムウエットマスターバッチを回収、水洗し、水分が約40%になるまで脱水を行った。その後、神戸製鋼製2軸混練押出機(同方向回転スクルー径 30mm、L/D=35、ベントホール3ヶ所)を用いて、バレル温度120°C、回転数100rpmで乾燥し、天然ゴムマスターバッチを製造した(乾燥工程)。

[0051] 以上のように製造した天然ゴムマスターバッチ100質量部に、亜鉛華(1号亜鉛華、白水化学株式会社製)3質量部、硫黄(軽井沢精錬所株式会社製)1.5質量部、ステアリン酸(日本油脂株式会社製)2質量部、加硫促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(大内新興化学工業株式会社製ノクセラーCZ))1質量部、および老化防止剤(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(大内新興化学工業株式会社製ノクラック6C))1質量部を配合し、インターナルミキサーで混練してゴム組成物を製造した。このゴム組成物について、耐摩耗性と発熱性の評価を行った。結果を下記第1-1表に示す。

[0052] [実施例2~5、比較例4, 5]

カーボンブラックCを下記第1-1表のように変更した以外は、実施例1と同様にして、天然ゴムマスターバッチおよびゴム組成物を製造した。これらのゴム組成物について、耐摩耗性と発熱性の評価を行った。結果を下記第1-1表に示す。

[0053] [比較例1~3]

天然ゴムマスターバッチの代わりに、いわゆるドライ練りとして、天然ゴム100質量部および下記第1-1表に示すカーボンブラック45質量部をインターナルミキサーで配合しマスターバッチを使用した以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を製造した。

。

これらのゴム組成物について、耐摩耗性と発熱性の評価を行った。結果を下記第1-1表に示す。

[0054] [表1]

第1-1表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
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
カーボンブラック		C	D	E	F	G
CTAB(m ² /g)		128	141	155	122	158
24M4DBP(ml/100g)		78	71	83	51	66
24M4DBP保持率(%)		98	97	98	99	99
トルエン着色透過度(%)		83	90	82	92	76
粒度分布(μm)	体積平均粒子径(mv)	9.5	9.9	10.2	9.2	9.9
	90%体積%粒径(D90)	12.5	14.0	16.8	12.0	13.1
耐摩耗性(指数)		110	116	122	114	124
発熱性(指数)		89	96	99	92	107

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
混合方法		乾式混合	乾式混合	乾式混合	マスター バッチ	マスター バッチ
カーボンブラック		A	C	H	A	B
CTAB(m ² /g)		124	128	111	124	137
24M4DBP(ml/100g)		97	78	98	97	103
24M4DBP保持率(%)		-	-	-	96	95
トルエン着色透過度(%)		98	83	100	98	92
粒度分布(μm)	体積平均粒子径(mv)	-	-	-	9.3	10.4
	90%体積%粒径(D90)	-	-	-	12.2	14.0
耐摩耗性(指数)		95	88	84	100	93
発熱性(指数)		105	102	95	100	108

[0055] [実施例12~14]

アミド分解工程を経ない天然ゴムラテックスを使用し、カーボンブラックを下記第1-2表のように変更した以外は、実施例1と同様にして、天然ゴムマスターバッチおよびゴム組成物を製造した。これらのゴム組成物について、耐摩耗性と発熱性の評価を行った。結果を下記第1-2表に示す。

[0056] [表2]

第1-2表

		実施例12	実施例13	実施例14
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
カーボンブラック		C	E	G
CTAB(m ² /g)		128	155	158
24M4DBP(ml/100g)		78	83	66
24M4DBP保持率(%)		98	98	99
トルエン着色透過度(%)		83	82	76
粒度分布(μm)	体積平均粒子径(mv)	9.5	10.2	9.9
	90%体積%粒径(D90)	12.5	16.8	13.1
耐摩耗性(指数)		104	118	120
発熱性(指数)		91	100	109

[0057] ここで、カーボンブラックAはN115であり、BはN134であり、HはN220である。また、カーボンブラックC~Gは、それぞれ下記第2表に記載の条件にて製造したものである。

[0058] [表3]

第2表

	C	D	E	F	G
製造空気導入量 kg/h	1350	1530	1570	1270	1550
空気予熱温度 °C	555	570	630	550	640
燃料導入量 kg/h	65	77	80	60	70
原料導入量 kg/h	270	277	268	275	268
原料油噴霧圧力 MPa	1.6	1.7	1.6	1.4	1.5
原料油予熱温度 °C	205	200	205	190	195
カリウム量 (原料油対比) ppm	104	150	89	540	320

[0059] 第1-1表及び1-2表から、実施例1~5及び実施例12~14のように、本発明の要件を全て満たすゴム組成物は、比較例1~5のゴム組成物に比べ、いずれも表面改良および適切なストラクチャーの効果が顕著に出ている。その結果、耐摩耗性が著しく向上し、耐摩耗性と低発熱性とを両立させることができた。

[0060] [実施例6]

実施例5のマスターバッチ100質量部に対して、亜鉛華(1号亜鉛華、白水化学株式会社製)3質量部、硫黄(軽井沢精錬所株式会社製)1.5質量部、ステアリン酸(日本油脂株式会社製)2質量部、加硫促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(大内新興化学工業株式会社製ノクセラ-CZ))1質量部、老化防止剤(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(大内新興化学工業株式会社製ノクラック6C))1質量部、及びシリカ(東ソーシリカ株式会社製ニプシルAQ)1質量部を配合し、インターナルミキサーで混練してゴム組成物を製造した。このゴム組成物について、実施例1と同様の耐摩耗性評価と、下記悪路外観性及び作業性の評価とを行った。結果を下記第3表に示す。

[0061] (7) 悪路外観性評価:

各供試ゴム組成物をタイヤトレッドに適用してサイズ1000R20 14PRの各種タイヤを作製し悪路を6000km走行させた後、走行後のタイヤ踏面を20の人で観察し、外観評価を4段階で行った。評価指標としてのA~Dは下記の通りである。

「A」・・・良路走行後のタイヤ踏面に近いフラットな状態

「B」・・・カットやチッピングによる平均面からの欠損体積が極小さい状態

「C」・・・カットやチッピングによる平均面からの欠損体積が小さい状態

「D」・・・カットやチッピングによる平均面からの欠損体積がやや大きい状態

[0062] (8) 作業性

混練後のシートロール作業において、その作業性の評価を行った。評価指標としての○、△、×は下記の通りである。

「○」・・・ロールへの巻き付き性が良好でシート状になるまでの時間が5分以内

「△」・・・ロールへの巻き付き性がやや不良でシート状になるまでの時間が10分以内

「×」・・・ロールへの巻き付き性が不良で10分以上作業してもシート状にならない

[0063] [実施例7～11]

シリカの混合量を下記第3表のように変更した以外は、実施例6と同様にしてゴム組成物を作製し、評価を行った。

[0064] [表4]

第3表

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
カーボンブラック (質量部)	45	45	45	45	45	45
シリカ (質量部)	1	10	15	30	0	35
耐摩耗性(指数)	103	108	113	121	100	-
悪路外観性	D	C	B	A	D	-
作業性	○	○	○	△	○	×

[0065] 上記第3表から、シリカを1～30質量部混合したゴム組成物は、シリカを含有しない場合(実施例10)及びシリカの混合量が30質量部を超える場合(実施例11)と比較して、悪路外観性と耐摩耗性が大きく向上していることがわかる。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の天然ゴムマスターバッチゴムは、トラック・バス用ラジアルタイヤ、乗用車用ラジアルタイヤ、建設車両用ラジアルタイヤ等の各種タイヤのトレッド用ゴムに好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] 天然ゴムラテックスと、水中にカーボンブラックが分散されてなる水分散スラリー溶液とを混合する混合工程を含み、
前記カーボンブラックの混合量が、前記天然ゴムラテックス中の天然ゴム成分100質量部に対し10～100質量部であり、かつ、当該カーボンブラックが、
(1)セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)吸着比表面積が、 $120 < \text{CTAB}$ 吸着比表面積(m^2/g) < 160 、
(2)圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が、 $50 < 24\text{M4DBP}$ ($\text{ml}/100\text{g}$) < 100 、
(3)トルエン着色透過度が、 $75 < \text{トルエン着色透過度}(\%) < 95$ 、
で表される関係を満たす天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [2] 前記混合工程において、
(1)前記水分散スラリー溶液中の前記カーボンブラックの粒度分布は、体積平均粒子径(mv)が $25\ \mu\text{m}$ 以下で、90体積%粒径(D90)が $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ
(2)前記水分散スラリー溶液から乾燥回収した前記カーボンブラックの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請求項1に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [3] 前記天然ゴムラテックスが、該天然ゴムラテックス中のアミド結合を分解するアミド結合分解工程を経ている請求項1に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [4] 前記アミド結合分解工程において、プロテアーゼおよび/または芳香族ポリカルボン酸誘導体を用いる請求項3に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [5] 前記プロテアーゼがアルカリ性プロテアーゼである請求項4に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [6] 少なくとも、前記混合工程における混合前に、前記天然ゴムラテックスおよび/または前記スラリー溶液に界面活性剤を加える請求項1に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [7] 前記混合工程を経て得られる天然ゴムウエットマスターバッチを凝固させる凝固工程と、
前記天然ゴムウエットマスターバッチに乾燥処理を施す乾燥工程と、を含み、

前記乾燥工程における前記乾燥処理が、機械的なせん断力をかけながら乾燥を行う処理である請求項1に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。

- [8] 前記乾燥処理が、連続混練機を用いて施される請求項7に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [9] 前記連続混練機が多軸混練押出機である請求項8に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法。
- [10] 請求項1に記載の天然ゴムマスターバッチの製造方法により製造された天然ゴムマスターバッチ。
- [11] 請求項10に記載の天然ゴムマスターバッチを用いたゴム組成物。
- [12] さらに、シリカが乾式混合されてなる請求項11に記載のゴム組成物。
- [13] 前記シリカが、前記天然ゴムマスターバッチ中の天然ゴム成分100質量部に対して1～30質量部混合されてなる請求項12に記載のゴム組成物。
- [14] 請求項11に記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/071315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/22(2006.01) i, C08C1/00(2006.01) i, C08K3/04(2006.01) i, C08L7/00(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)
C08J3/00-28, C08K, C08L

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2004-99625 A (Bridgestone Corp.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims; Par. Nos. [0019], [0021]; examples & US 2003/0088006 A1 & EP 1283219 A2 & EP 1607408 A1 & CN 1405222 A	1-14
Y	JP 2-286727 A (Bridgestone Corp.), 26 November, 1990 (26.11.90), Claims; page 1, lower right column, lines 4 to 7; page 2, lower left column, line 1 to lower right column, line 17; examples & US 5264521 A & EP 396348 A1 & CA 2015690 A	1-14

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 January, 2009 (20.01.09)	Date of mailing of the international search report 03 February, 2009 (03.02.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/068078 A1 (Bridgestone Corp.), 29 June, 2006 (29.06.06), Full text & JP 2006-169482 A & EP 1834985 A1 & CN 101084264 A	1-14
A	JP 2006-213804 A (Bridgestone Corp.), 17 August, 2006 (17.08.06), Full text & EP 1857493 A1 & WO 2006/082852 A1 & CN 101107296 A	1-14
A	JP 2006-143822 A (Bridgestone Corp.), 08 June, 2006 (08.06.06), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 2005-272734 A (Asahi Carbon Co., Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text (Family: none)	1-14

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)i, C08C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L7/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08J3/00-28, C08K, C08L

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
Y	JP 2004-99625 A (株式会社ブリヂストン) 2004.04.02, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0021】, 実施例 & US 2003/0088006 A1 & EP 1283219 A2 & EP 1607408 A1 & CN 1405222 A	1-14
Y	JP 2-286727 A (株式会社ブリヂストン) 1990.11.26, 特許請求の範囲, 1頁右下欄 4-7行, 2頁左下欄 1行-右下欄 17行, 実施例 & US 5264521 A & EP 396348 A1 & CA 2015690 A	1-14

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、一般的技术水準を示すもの
 「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

20.01.2009

国際調査報告の発送日

03.02.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

芦原 ゆりか

4 J

9 1 6 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
A	WO 2006/068078 A1 (株式会社ブリヂストン) 2006.06.29, 全文 & JP 2006-169482 A & EP 1834985 A1 & CN 101084264 A	1-14
A	JP 2006-213804 A (株式会社ブリヂストン) 2006.08.17, 全文 & EP 1857493 A1 & WO 2006/082852 A1 & CN 101107296 A	1-14
A	JP 2006-143822 A (株式会社ブリヂストン) 2006.06.08, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2005-272734 A (旭カーボン株式会社) 2005.10.06, 全文 (ファミリーなし)	1-14