

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-197622

(P2007-197622A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8J 3/22 (2006.01)</b>	CO8J 3/22 CEQ	4FO70
<b>CO8L 21/00 (2006.01)</b>	CO8L 21/00	4F201
<b>CO8K 3/04 (2006.01)</b>	CO8K 3/04	4J002
<b>CO8K 3/36 (2006.01)</b>	CO8K 3/36	
<b>CO8K 3/22 (2006.01)</b>	CO8K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数 14 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-20116 (P2006-20116)  
 (22) 出願日 平成18年1月30日 (2006.1.30)

(71) 出願人 000005278  
 株式会社ブリヂストン  
 東京都中央区京橋1丁目10番1号  
 (74) 代理人 100072051  
 弁理士 杉村 興作  
 (74) 代理人 100107227  
 弁理士 藤谷 史朗  
 (74) 代理人 100114292  
 弁理士 来間 清志  
 (74) 代理人 100119530  
 弁理士 富田 和幸  
 (72) 発明者 柳澤 和宏  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴムマスターバッチ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ゴム組成物の補強性及び耐摩耗性を向上させることが可能なゴムマスターバッチの製造方法を提供する。

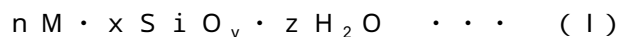
【解決手段】 ゴム成分が分散又は溶解したゴム液と、カーボンブラック、シリカ及び特定の無機充填剤からなる群から選択される少なくとも一種の充填剤を溶媒に分散させてなるスラリー溶液とを混合し、凝固させた後、得られたゴムウェットマスターバッチ(A)に機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程において、前記ゴムウェットマスターバッチ(A)を、該ゴムウェットマスターバッチ(A)と異なる組成のゴムマスターバッチ(B)と共に混合、混練及び乾燥させることを特徴とするゴムマスターバッチの製造方法である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゴム成分が分散又は溶解したゴム液と、カーボンブラック、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]で表される無機充填剤からなる群から選択される少なくとも一種の充填剤を溶媒に分散させてなるスラリー溶液とを混合し、凝固させた後、得られたゴムウェットマスターバッチ(A)に機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程において、

前記ゴムウェットマスターバッチ(A)を、該ゴムウェットマスターバッチ(A)と異なる組成のゴムマスターバッチ(B)と共に混合、混練及び乾燥させることを特徴とするゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 2】

前記ゴムマスターバッチ(B)が、ゴムウェットマスターバッチの含水クラムであることを特徴とする請求項1に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 3】

前記ゴムマスターバッチ(B)が、前記ゴムウェットマスターバッチ(A)と異なるゴム成分を含むことを特徴とする請求項1に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 4】

前記ゴムマスターバッチ(B)が、前記ゴムウェットマスターバッチ(A)と充填剤の配合量が異なることを特徴とする請求項1に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 5】

前記ゴムウェットマスターバッチ(A)及び前記ゴムマスターバッチ(B)のゴム成分が、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム及びポリブタジエンゴム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に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 6】

前記ゴム液が乳化重合で得たスチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックス又は天然ゴムラテックスであることを特徴とする請求項1に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 7】

(i) 前記スラリー溶液中の充填剤は、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、(ii) 該スラリー溶液から乾燥回収した充填剤の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に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 8】

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に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

## 【請求項 9】

前記式(1)で表される無機充填剤が、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( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ )、ベントナイト(

$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$  )、ケイ酸アルミニウム ( $Al_2SiO_5$ 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$  )、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に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項10】

前記機械的なせん断力をかけながらの乾燥を連続混練機で行うことを特徴とする請求項1に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

10

【請求項11】

前記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10に記載のゴムマスターバッチの製造方法。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の方法により製造されたゴムマスターバッチ。

【請求項13】

請求項12に記載のゴムマスターバッチを配合してなるゴム組成物。

【請求項14】

請求項13に記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴムマスターバッチ及びその製造方法、並びに該ゴムマスターバッチを配合したゴム組成物、該ゴム組成物を用いたタイヤに関し、特に補強性及び耐摩耗性が改良されたゴム組成物の製造に有用なゴムマスターバッチの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、ゴムウェットマスターバッチは、該ゴムウェットマスターバッチ中のゴム成分に対するカーボンブラックやシリカ等の充填剤の分散性に優れ、該ゴムウェットマスターバッチを配合してなるゴム組成物は、充填剤の補強効果が十分に発揮されて、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れていることが知られている。

30

【0003】

また、ゴムウェットマスターバッチを配合してなるゴム組成物に対し、所望の物理特性を得るために、通常のごム配合と同様に、種々のゴム成分や充填剤をブレンドすることが提案されている。

【0004】

例えば、カーボンブラック含有ゴムウェットマスターバッチと、特定の高ガラス転移温度を有するスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)等の原料ゴムとを密閉式ミキサーで混練することにより、tanを改善したゴム組成物を提供することができる(特許文献1及び2参照)。しかし、この場合には、ゴムウェットマスターバッチのメリットである充填剤の分散性が低下してしまう。

40

【0005】

また、ガラス転移温度が異なる二種類のゴムラテックスの一方を予備架橋した後、他方のゴムラテックスをブレンドしてなるゴムウェットマスターバッチを用いて、tanが改良されたゴム組成物を提供し(特許文献3参照)、更に、結合スチレン量が異なる二種類のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスを混合してなるゴムウェットマスターバッチを用いて、耐摩耗性及びウェットスキッド抵抗性が良好なゴム組成物を提供する(特許文献4参照)が、これらの場合、ゴムラテックスの種類や安定性が大きく異なると、ゴムラテックスをブレンドした時点で部分的に凝固が生じてしまい、充填剤の分散性を低下させる。

50

## 【0006】

一方、ゴムマスターバッチを連続押出機で混練する技術が知られている（特許文献5参照）。該技術は、ゴムマスターバッチに加硫剤、加硫促進剤を定量性高く供給して架橋反応性を有する未加硫ゴム組成物を連続的に生産可能とするが、これは通常のゴムドライマスターバッチが念頭に置かれたもので、ゴムウェットマスターバッチに関する記述は無く、またゴムマスターバッチのブレンドについても触れられていない。

## 【0007】

【特許文献1】特開平10-226736号公報

【特許文献2】特開2003-292675号公報

【特許文献3】特開2001-323071号公報

【特許文献4】特開昭58-152031号公報

【特許文献5】特開2003-181828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、ゴム成分に対して充填剤の分散性が高く、ゴム組成物の補強性及び耐摩耗性を向上させることが可能なゴム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、かかる製造方法で得られるゴムマスターバッチを提供することにある。更に、本発明の他の目的は、該マスターバッチを配合してなる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にある。

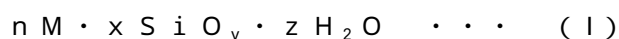
【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、凝固させたゴムウェットマスターバッチに機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程において、該ゴムウェットマスターバッチと異なる組成のゴムマスターバッチを加え、混合、混練及び乾燥を行うことで、ゴム組成物の補強性及び耐摩耗性を向上させることが可能なゴムマスターバッチが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0010】

即ち、本発明のゴムマスターバッチの製造方法は、ゴム成分が分散又は溶解したゴム液と、カーボンブラック、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]で表される無機充填剤からなる群から選択される少なくとも一種の充填剤を溶媒に分散させてなるスラリー溶液とを混合し、凝固させた後、得られたゴムウェットマスターバッチ(A)に機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程において、

前記ゴムウェットマスターバッチ(A)を、該ゴムウェットマスターバッチ(A)と異なる組成のゴムマスターバッチ(B)と共に混合、混練及び乾燥させることを特徴とする。

## 【0011】

本発明のゴムマスターバッチの製造方法の好適例においては、前記ゴムマスターバッチ(B)が、ゴムウェットマスターバッチの含水クラムである。

## 【0012】

本発明の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、前記ゴムマスターバッチ(B)が、前記ゴムウェットマスターバッチ(A)と異なるゴム成分を含む。

## 【0013】

本発明の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、前記ゴムマスターバ

10

20

30

40

50

ッチ ( B ) が、前記ゴムウェットマスターバッチ ( A ) と充填剤の配合量が異なる。

【 0 0 1 4 】

本発明の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、前記ゴムウェットマスターバッチ ( A ) 及び前記ゴムマスターバッチ ( B ) のゴム成分が、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム及びポリブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【 0 0 1 5 】

本発明の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、前記ゴム液が乳化重合で得たスチレン - ブタジエン共重合体ゴムラテックス又は天然ゴムラテックスである。

【 0 0 1 6 】

本発明のゴムマスターバッチの製造方法において、( i ) 前記スラリー溶液中の充填剤は、体積平均粒子径 ( m v ) が  $25 \mu\text{m}$  以下で且つ 90 体積 % 粒径 ( D 9 0 ) が  $30 \mu\text{m}$  以下であり、( ii ) 該スラリー溶液から乾燥回収した充填剤の 2 4 M 4 D B P 吸油量が、水中に分散させる前の 2 4 M 4 D B P 吸油量の 9 3 % 以上を保持しているのが好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明の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。

【 0 0 1 8 】

本発明の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、前記式 ( 1 ) で表される無機充填剤が、アルミナ (  $\text{Al}_2\text{O}_3$  )、アルミナー水和物 (  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  )、水酸化アルミニウム [  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ]、炭酸アルミニウム [  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  ]、水酸化マグネシウム [  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ]、酸化マグネシウム (  $\text{MgO}$  )、炭酸マグネシウム (  $\text{MgCO}_3$  )、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 (  $\text{TiO}_2$  )、チタン黒 (  $\text{TiO}_{2n-1}$  )、酸化カルシウム (  $\text{CaO}$  )、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 (  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  )、ペントナイト (  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  )、ケイ酸アルミニウム (  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  )、ケイ酸マグネシウム (  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MgSiO}_3$  )、ケイ酸カルシウム (  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  )、ケイ酸アルミニウムカルシウム (  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  )、ケイ酸マグネシウムカルシウム (  $\text{CaMgSiO}_4$  )、炭酸カルシウム (  $\text{CaCO}_3$  )、酸化ジルコニウム (  $\text{ZrO}_2$  )、水酸化ジルコニウム [  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ]、炭酸ジルコニウム [  $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$  ] 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。

【 0 0 1 9 】

本発明のゴムマスターバッチの製造方法においては、前記機械的なせん断力をかけながらの乾燥を連続混練機で行うのが好ましい。ここで、前記連続混練機が多軸混練押出機であることが更に好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明のゴムマスターバッチは、上記の方法により製造されたことを特徴とする。また、本発明のゴム組成物は、該マスターバッチを配合してなり、本発明のタイヤは、該ゴム組成物を用いたことを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、凝固させたゴムウェットマスターバッチに機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程において、該ゴムウェットマスターバッチと異なる組成のゴムマスターバッチを加え、混合、混練及び乾燥を行うことで、ゴム成分に対して充填剤の分散性が高いゴムマスターバッチを製造することができる。また、該方法で得られるマスターバッチを配合した、補強性及び耐摩耗性に優れたゴム組成物、並びに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 】

10

20

30

40

50

## 【0022】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴムマスターバッチの製造方法は、ゴム成分が分散又は溶解したゴム液と、カーボンブラック、シリカ及び上記式(1)で表される無機充填剤からなる群から選択される少なくとも一種の充填剤を溶媒に分散させてなるスラリー溶液とを混合し、凝固させた後、得られたゴムウェットマスターバッチ(A)に機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程において、前記ゴムウェットマスターバッチ(A)を、該ゴムウェットマスターバッチ(A)と異なる組成のゴムマスターバッチ(B)と共に混合、混練及び乾燥させることを特徴とする。

## 【0023】

一般に、ゴムウェットマスターバッチを一旦乾燥してしまうと、該ゴムマスターバッチ中のゴム成分と充填剤表面との強い相互作用により、充填剤が束縛される。その結果、その後の混練工程で他の充填剤又はゴムマスターバッチを加えた場合、充填剤の分散が阻害され、その分散性は低下する。そこで、本発明者が検討したところ、凝固したゴムウェットマスターバッチ(A)に機械的なせん断力を与えて乾燥させる際に、他のゴムマスターバッチ(B)を加えることによって、充填剤がゴム成分と相互作用して束縛される前に分散可能であることを見出した。

## 【0024】

上記ゴムマスターバッチ(B)としては、ゴム液と充填剤を溶媒中に分散させてなるスラリー溶液とを混合して得たゴムウェットマスターバッチと、ゴム成分と充填剤とを直接混合して得たゴムドライマスターバッチが挙げられる。ここで、ゴムドライマスターバッチにおいては、混合工程でゴム成分が機械的なせん断力を受けることによって、分子切断が進み、十分な補強効果を得ることができないため、ゴムウェットマスターバッチが好ましい。従って、本発明のゴムマスターバッチの製造方法においては、上記ゴムウェットマスターバッチ(A)に機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程で加える他のゴムマスターバッチ(B)としては、ゴムドライマスターバッチよりも含水クラム、即ち固形化したゴムウェットマスターバッチが好ましい。

## 【0025】

また、本発明のゴムマスターバッチの製造方法においては、少なくとも組成の異なる二種のゴムマスターバッチを要し、上記ゴムウェットマスターバッチ(A)及び上記ゴムマスターバッチ(B)は、異なるゴム成分を含むか、或いは充填剤の配合量が異なることが好ましい。また、上記ゴム成分と充填剤の配合量の両方が異なってもよい。

## 【0026】

本発明のゴムマスターバッチの製造方法に用いるゴム液としては、ゴム成分の微粒子を水に分散させたゴムラテックス、ゴム成分を有機溶媒に溶解させた液が挙げられる。上記ゴム成分を溶解させる有機溶媒としては、芳香族、脂肪族、脂環式、ハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、これらの中でも、トルエン、シクロヘキサンが特に好ましい。ここで、上記ゴムウェットマスターバッチ(A)及び上記ゴムマスターバッチ(B)のゴム成分としては、天然ゴム(NR)及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一種からなる。ここで、合成ジエン系ゴムとしては、乳化重合又は溶液重合で合成されたものが好ましい。また、上記合成ジエン系ゴムとしては、具体的には、ポリイソプレンゴム(IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)等が挙げられる。上記ゴム成分としては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴムが好ましく、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムが更に好ましい。なお、上記ゴム成分は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。また、ゴム液中のゴム成分の濃度は、2~50質量%が好ましく、5~30質量%が特に好ましい。

## 【0027】

従って、本発明のゴムマスターバッチの製造方法に用いるゴム液としては、乳化重合で得たスチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックス又は天然ゴムラテックスが特に好まし

10

20

30

40

50

い。

【0028】

本発明のゴムマスターバッチの製造方法に用いるスラリー溶液は、溶媒中に充填剤を分散させてなる。該溶媒としては、水その他、芳香族、脂肪族、脂環式、ハロゲン化炭化水素溶媒等の有機溶媒が挙げられる。ここで、該溶媒としては、水が好ましい。

【0029】

上記スラリー溶液において、(i)スラリー溶液中の充填剤は、体積平均粒子径(mv)が $25\mu\text{m}$ 以下で且つ90体積%粒径(D90)が $30\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、体積平均粒子径(mv)が $20\mu\text{m}$ 以下で且つ90体積%粒径(D90)が $25\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましく、(ii)スラリー溶液から乾燥回収した充填剤の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のが好ましく、96%以上保持しているのが更に好ましい。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、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、ゴムラテックス中の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、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のが好ましい。

10

20

【0030】

上記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、コロイドミル等が用いられる。例えば、コロイドミルに所定量の充填剤と水を入れ、高速で一定時間攪拌することで、上記スラリー溶液を調製することができる。

【0031】

上記カーボンブラックとしては、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFグレードのものが好ましく、HAF、ISAF、SAFグレードのものが更に好ましい。

【0032】

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ましく、湿式シリカが更に好ましい。

30

【0033】

上記式(1)で表される無機充填剤としては、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、アルミナー水和物( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、水酸化アルミニウム[ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]、炭酸アルミニウム[ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ]、水酸化マグネシウム[ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )、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( $\text{TiO}_2$ )、チタン黒( $\text{TiO}_{2n-1}$ )、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、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( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、ケイ酸マグネシウム( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MgSiO}_3$ )、ケイ酸カルシウム( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )、ケイ酸アルミニウムカルシウム( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ケイ酸マグネシウムカルシウム( $\text{CaMgSiO}_4$ )、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、水酸化ジルコニウム[ $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ]、炭酸ジルコニウム[ $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ ]、結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。また、上記式(1)中のMは、アルミニウムであるのが好ましい。

40

【0034】

上記カーボンブラック、シリカ及び上記式(1)で表される無機充填剤から選ばれる少なくとも一種の充填剤のスラリー溶液中の濃度は、0.5~60質量%の範囲が好ましく

50

、1～30質量%の範囲が更に好ましい。また、上記充填剤の配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して5～100質量部の範囲が好ましく、10～70質量部の範囲が更に好ましい。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。なお、上記充填剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を混合してもよい。

#### 【0035】

上記スラリー溶液と上記ゴム液との混合方法としては、例えば、ホモミキサー中に該スラリー溶液を入れ、攪拌しながら、ゴム液を滴下する方法や、逆にゴム液を攪拌しながら、これにスラリー溶液を滴下する方法がある。また、一定の流量割合をもったスラリー流とゴム液流とを、激しい攪拌の条件下で混合する方法等を用いることもできる。

10

#### 【0036】

更に、後述する乾燥工程の前に固形化を行うのが好ましい。ここで、ゴムラテックスとスラリー溶液との混合液の固形化方法としては、凝固剤を加えて固形物を得る方法が挙げられる。但し、ゴムラテックスとスラリー溶液との混合により固形化がなされる場合もあり、この場合には凝固剤の添加は必要でない。ここで、凝固剤としては、特に限定されるものではないが、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩が挙げられる。一方、上記ゴム液がゴム成分を有機溶媒に溶解させた液の場合は、スラリー溶液との混合時、又は混合後に、スチームストリッピングを行う方法が挙げられる。

#### 【0037】

本発明のゴムマスターバッチの製造方法では、上記充填剤の分散性を向上させるために、凝固させたゴムウェットマスターバッチに機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程で、該ゴムウェットマスターバッチと異なる組成のゴムマスターバッチを加え、混合、混練及び乾燥を行う。これにより、充填剤の分散性に加え、ゴム組成物に優れた補強性及び耐摩耗性を付与することが可能なゴムマスターバッチ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。ここで、連続混練機としては、同方向回転、或いは異方向回転の二軸混練押出機等の多軸混練押出機が好ましい。例えば、少なくとも二種のゴムマスターバッチをそれぞれ定量的に供給するために複数の定量フィーダーを設けた二軸混練押出機を用い、該ゴムマスターバッチを定量性高く供給し、本発明のゴムマスターバッチを連続的に生産することができる。

20

30

#### 【0038】

また、機械的なせん断力をかけながら乾燥を行う工程においては、乾燥工程前のゴムマスターバッチ中の溶媒が10質量%以上であることが好ましい。ゴムマスターバッチ中の溶媒が10質量%未満であると、乾燥工程での充填剤の分散の改良幅が小さくなってしまふことがある。

#### 【0039】

本発明のゴムマスターバッチには、上記ゴム成分、充填剤の他に、必要に応じて界面活性剤、加硫剤、老化防止剤、着色剤、分散剤等を、適宜選択して添加することができる。

#### 【0040】

本発明のゴム組成物は、上記の方法により製造されたゴムマスターバッチを含む。また、該ゴム組成物には、上記ゴムマスターバッチの他、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、ステアリン酸、亜鉛華、加硫促進剤、加硫剤等を、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、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配合して、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

#### 【0041】

本発明のタイヤは、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とする。上記ゴム組成物は、トレッド、ベース、サイド、プライ、ベルト等に好適に用いられる。上記ゴム組成物を用いたタイヤは、低燃費性、破壊特性及び耐摩耗性に優れる。なお、本発明のタイヤは、上述

50

のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いる以外特に制限は無く、常法に従って製造することができる。また、該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調整した空気その他、窒素等の不活性ガスを用いることができる。

【0042】

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】

【0043】

< ゴムマスターバッチ A の製造例 >

天然ゴムのフィールドラテックスを脱イオン水で希釈し、ゴム成分 25% の天然ゴムラテックスを得た。また、ローター径 50 mm のコロイドミルに脱イオン水 1425 g 及びカーボンブラック (N330) 75 g を投入し、ローター・ステーター間隙 0.3 mm、回転数 5000 rpm で 10 分間攪拌して、充填剤濃度 5 質量% のスラリー溶液を調製した。なお、使用したカーボンブラックの 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 87 mL / 100 g で、スラリー溶液から乾燥回収した後の 24M4DBP 吸油量が 85 mL / 100 g (保持率: 98%) であった。また、スラリー溶液中のカーボンブラックの粒度分布を、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 7.4 μm で且つ 90 体積% 粒径 (D90) が 13.7 μm であった。次に、ホモミキサー中に、上記天然ゴムラテックスとカーボンブラック含有スラリー溶液とを、ゴム成分 100 質量部に対しカーボンブラックの配合量が 50 質量部になるように添加し、攪拌しながら、ギ酸を pH = 4.5 になるまで加え、凝固させた。凝固物を回収及び水洗し、水分が約 30% になるまで脱水を行い、ゴムマスターバッチ A を得た。

【0044】

< ゴムマスターバッチ B の製造例 >

ローター径 50 mm のコロイドミルに脱イオン水 1425 g 及び湿式シリカ [ニブシル LP, 東ソー・シリカ製] 75 g を投入し、ローター・ステーター間隙 0.3 mm、回転数 7000 rpm で 10 分間攪拌して、充填剤濃度 5 質量% のスラリー溶液を調製した。なお、使用したシリカは、水中に分散させる前の 24M4DBP 吸油量が 150 mL / 100 g で、スラリー溶液から乾燥回収した後の 24M4DBP 吸油量が 144 mL / 100 g (保持率: 96%) であった。また、スラリー溶液中のシリカの粒度分布は、体積平均粒子径 (mv) が 12.0 μm で且つ 90 体積% 粒径 (D90) が 21.1 μm であった。次に、ホモミキサー中に、ゴムマスターバッチ A の製造例の天然ゴムラテックスと上記シリカ含有スラリー溶液とを、ゴム成分 100 質量部に対しシリカの配合量が 30 質量部になるように添加し、攪拌しながら、ギ酸を pH = 4.5 になるまで加え、凝固させた。凝固物を回収及び水洗し、水分が約 30% になるまで脱水を行い、ゴムマスターバッチ B を得た。

【0045】

< ゴムマスターバッチ C の製造例 >

天然ゴムラテックスの代わりに結合スチレン量が 23.5 質量% である乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム [#1500, JSR 製] ラテックスを用い、ギ酸の代わりに凝固剤として硫酸を用いること以外は、ゴムマスターバッチ A の製造例と同様にしてゴムマスターバッチ C を得た。

【0046】

< ゴムマスターバッチ D の製造例 >

密閉式ミキサー中に、天然ゴム 100 質量部に対して湿式シリカ (ニブシル LP) 30 質量部を添加し、混練してゴムマスターバッチ D を得た。

【0047】

< ゴムマスターバッチ E の製造例 >

10

20

30

40

50

密閉式ミキサー中に、結合スチレン量が23.5質量%である乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム100質量部に対してカーボンブラック(N330)50質量部を添加し、混練してゴムマスターバッチEを得た。

【0048】

<実施例1>

ゴムマスターバッチA及びゴムマスターバッチBを、定量フィーダーを用いて質量比60:13の割合で神戸製鋼製二軸混練押出機(同方向回転スクリー径:30mm、L/D=35、ベントホール3ヶ所)に投入し、バレル温度120、回転数100rpmで脱水、混練、乾燥して表1に示す配合処方 of ゴムマスターバッチを作製した。次に、該ゴムマスターバッチに表1に示す配合量の配合剤を加え、バンパリーミキサーで混練してゴム組成物を調製した。

10

【0049】

<実施例2、3>

実施例2ではゴムマスターバッチAとゴムマスターバッチDを質量比600:91で用い、実施例3ではゴムマスターバッチAとゴムマスターバッチCを質量比1:1で用い、それ以外は実施例1と同様にしてゴム組成物を調製した。なお、実施例3の配合処方は表2に示す。

【0050】

<比較例1、4>

ゴムマスターバッチAを二軸混練押出機に投入し、バレル温度120、回転数100rpmで脱水、混練、乾燥した後、ゴムマスターバッチAとゴムマスターバッチDの質量比が60:13になるようにゴムマスターバッチDを添加し、更に表1に示す配合量の配合剤を加えて、バンパリーミキサーで混練し、ゴム組成物を調製した。また、比較例4では、ゴムマスターバッチDの代わりに、ゴムマスターバッチEを質量比が1:1になるように添加した。なお、比較例4の配合処方は表2に示す。

20

【0051】

<比較例2、5>

マスターバッチを用いることなく、所謂ドライ練りとして、バンパリーミキサーで混練し、表1及び2に示す配合処方のゴム組成物を調製した。

【0052】

<比較例3>

ゴムマスターバッチAとゴムマスターバッチCをそれぞれ熱風乾燥した後、バンパリーミキサーに質量比が1:1の割合で添加し、更に表2に示す配合量の配合剤を加えて混練し、ゴム組成物を調製した。

30

【0053】

上記のようにして製造したゴム組成物(実施例1~3、比較例1~5)を150で30分間加硫し、下記に示す方法で破壊強力(引張強さ)及び耐摩耗性を測定した。結果を表1及び2に示す。

【0054】

(1)破壊強力(引張強さ)

JIS K6251-1993に準拠し、23での引張強さ( $T_B$ )を測定し、表1における実施例1~2及び比較例1~2については比較例2の引張強さを100とし、表2における実施例3及び比較例3~5については比較例5の引張強さを100として指数表示した。指数値が大きい程、破壊強力が高く、補強性に優れることを示す。

40

【0055】

(2)耐摩耗性

ランボン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率40%での摩耗量を測定し、表1における実施例1~2及び比較例1~2については比較例2の摩耗量の逆数を100とし、表2における実施例3及び比較例3~5については比較例5の摩耗量の逆数を100として指数表示した。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

50

す。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合処方	ゴムマスター バッチ	天然ゴム *1	100	100	100	100
		カーボンブラック N330	40	40	40	40
		シリカ *2	6	6	6	6
	配合剤	ステアリン酸	2	2	2	2
		亜鉛華	3	3	3	3
		老化防止剤6C *3	1	1	1	1
		加硫促進剤NS *4	1.2	1.2	1.2	1.2
		硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2
物性	破壊強力 (指数)		114	110	102	100
	耐摩耗性 (指数)		129	121	104	100

10

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

			実施例3	比較例3	比較例4	比較例5
配合処方	ゴムマスター バッチ	天然ゴム	50	50	50	50
		E-SBR *5	50	50	50	50
		カーボンブラック N330	50	50	50	50
	配合剤	ステアリン酸	2	2	2	2
		亜鉛華	3	3	3	3
		老化防止剤6C	1	1	1	1
		加硫促進剤DPG *6	0.3	0.3	0.3	0.3
		加硫促進剤NS	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	
物性	破壊強力 (指数)		113	102	103	100
	耐摩耗性 (指数)		121	103	103	100

20

30

【 0 0 5 8 】

\* 1 天然ゴムラテックスを用いた場合、ラテックス中のゴム成分の量を示す。

\* 2 東ソー・シリカ製、「ニプシルLP」。

\* 3 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。

\* 4 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド。

\* 5 JSR製、「#1500」、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム。E-SBRラテックスを用いた場合、ラテックス中のゴム成分の量を示す。

40

\* 6 ジフェニルグアニジン。

【 0 0 5 9 】

表1及び2から明らかなように、凝固させたゴムウェットマスターバッチに機械的なせん断力をかけながら乾燥させる工程で、該ゴムウェットマスターバッチと組成の異なるゴムマスターバッチを加えて作製したゴムマスターバッチを用いた場合、ゴム組成物の補強性及び耐摩耗性を向上できることが分かる。また、実施例1と実施例2の比較から、組成の異なるゴムマスターバッチを、共にゴムウェットマスターバッチにすることで、補強性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分かる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
<b>B 6 0 C</b> 1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00	Z	
<b>B 2 9 B</b> 7/90 (2006.01)	B 2 9 B	7/90		
B 2 9 K 21/00 (2006.01)	B 2 9 K	21:00		

(72)発明者 染野 和明

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

(72)発明者 笠井 豪

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

Fターム(参考) 4F070 AA05 AA06 AA08 AC04 AC14 AC15 AC22 AC23 AE01 FA04  
 FA05 FB03 FB04  
 4F201 AA45 AA45K AA46 AA47 AB11A AB17 AB18 AC05A AC08A AH20  
 BA01 BC01 BC02 BC13 BC33 BC37 BD08 BK02 BK13 BK26  
 BN21 BQ50  
 4J002 AC01W AC06W AC08W DA036 DE078 DE098 DE138 DE148 DE238 DJ008  
 DJ017 DJ038 GN01