

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6599207号
(P6599207)

(45) 発行日 令和1年10月30日 (2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日 (2019. 10. 11)

(51) Int. Cl.			F I		
C08J	3/215	(2006.01)	C08J	3/215	CEQ
C08J	3/22	(2006.01)	C08J	3/22	
C08K	3/04	(2006.01)	C08K	3/04	
C08L	21/02	(2006.01)	C08L	21/02	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2015-213035 (P2015-213035)
 (22) 出願日 平成27年10月29日 (2015. 10. 29)
 (65) 公開番号 特開2017-82132 (P2017-82132A)
 (43) 公開日 平成29年5月18日 (2017. 5. 18)
 審査請求日 平成30年8月20日 (2018. 8. 20)

(73) 特許権者 000003148
 TOYO TIRE 株式会社
 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者 西村 知耶
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
 審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴムウエットマスターバッチの製造方法およびゴム組成物の製造方法・タイヤの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

90体積%粒径が2μm以下のゴム粒子を含み、マグネシウム含有量が150ppm以下のラテックスを準備する工程と、

ゴム成分およびカーボンブラックを含む混合液をつくる工程とを含み、

前記混合液をつくる工程は、前記ラテックスおよび分散溶媒を混合するステップ(a)と、前記カーボンブラックを含むスラリーおよび前記ステップ(a)により得られたラテックス溶液を混合するステップ(b)とを含み、

下記式Iを満足するゴムウエットマスターバッチの製造方法。

$$0.1 < b/a < 1.0 \quad (\text{式 I})$$

(式I中、aは、前記ラテックスのマグネシウム含有量(ppm)を示す。bは、前記混合液の前記ゴム成分100質量部に対する前記混合液における前記カーボンブラックの量(質量部)を示す。)

【請求項2】

前記ラテックスを準備する工程は、原料ラテックスにリン酸二アンモニウムを添加するステップと、

前記ステップにより生成したリン酸マグネシウムを除去するステップとを含む請求項1に記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法を含むゴム組成物の

製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法を含むタイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴムウエットマスターバッチの製造方法とゴム組成物の製造方法とタイヤの製造方法とに関する。 10

【背景技術】

【0002】

ゴムウエットマスターバッチの原料として天然ゴムラテックスが使用されることがある。天然ゴムラテックスは非ゴム成分 マグネシウムなどを含有する。

【0003】

先行技術文献には次の技術が記載されている。特許文献 1 には、90 体積% 粒径が 10 μm 以下のカーボンブラックを含むスラリーと天然ゴムラテックスとを混合する工程を含む方法によりウエットマスターバッチを作製する技術が記載されている。特許文献 2 には、天然ゴムラテックスにリン酸塩を添加し、生成するリン酸マグネシウムを除去する技術が記載されている。特許文献 3 には、天然ゴムラテックスに含有されるマグネシウム元素を除去する技術が記載されている。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2010 - 150485 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 250546 号公報

【特許文献 3】WO 2010 / 074245

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 30

【0005】

しかしながら、先行技術文献の技術には改良の余地がある。特許文献 1 の技術はマグネシウム除去の工夫がない。特許文献 2 ~ 3 の技術ではゴム粒子の粒径が考慮されていない。

【0006】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、疲労性と低発熱性と引張特性とに優れた加硫ゴムの原料となるゴムウエットマスターバッチの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

ラテックスのマグネシウム量 低減により疲労性を改善できることを本発明者は見出した。マグネシウムの除去処理がゴム粒子の粒径に影響を与えたり、ゴム粒子の粒径が大きすぎるとゴムウエットマスターバッチにおけるカーボンブラックの分散が不均一になる 加硫ゴムの低発熱性が悪化する ことも発見した。凝固前のカーボンブラック量が引張特性などに影響を与えることも見つけた。これらの知見にもとづき、本発明者は本発明を完成した。 40

【0008】

すなわち本発明は、マグネシウム含有量が 150 ppm 以下のラテックスを準備する工程と、ゴム成分およびカーボンブラックを含む混合液をつくる工程とを含むゴムウエットマスターバッチの製造方法に関する。ラテックスは、90 体積% 粒径が 2 μm 以下のゴム 50

粒子を含む。混合液をつくる工程は、ラテックスおよび分散溶媒を混合するステップ (a) と、カーボンブラックを含むスラリーおよびステップ (a) により得られたラテックス溶液を混合するステップ (b) とを含む。本発明のゴムウエットマスターバッチの製造方法は下記式 I を満足する。

$$0.1 < b / a < 1.0 \quad (\text{式 I})$$

(式 I 中、a は、ラテックスのマグネシウム含有量 (p p m) を示す。b は、混合液のゴム成分 100 質量部に対する混合液におけるカーボンブラックの量 (質量部) を示す。)

【0009】

疲労性と低発熱性と引張特性とに優れた加硫ゴムの原料となるゴムウエットマスターバッチを本発明の方法により製造できる。カーボンブラックの分散がよく、天然ゴムとカーボンブラックとの相互作用が強いのだろう。加硫ゴム中の亀裂開始点が少ないのだろう。マグネシウム含有量が 150 p p m をこえると疲労性を効果的に改善できない。90 体積 % 粒径が 2 μ m をこえると低発熱性を効果的に改善できない。カーボンブラックの分散が不均一になるからだろう。b / a が 1.0 以上であると、疲労性と低発熱性と引張特性とを効果的に改善することができない。b / a が 0.1 以下であると、疲労性と低発熱性と引張特性とを効果的に改善することができない。

10

【0010】

本発明は、ゴムウエットマスターバッチの製造方法を含むゴム組成物の製造方法にも関する。疲労性と低発熱性と引張特性とに優れた加硫ゴムの原料となるゴム組成物を本発明の方法により製造できる。

20

【0011】

本発明は、ゴム組成物の製造方法を含むタイヤの製造方法にも関する。疲労性と低発熱性と引張特性とに優れたタイヤを本発明の方法により製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[実施形態 1]

実施形態 1 に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法は、ラテックスを準備する工程と、混合液をつくる工程とを含む。実施形態 1 に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法は、混合液の凝固を起こし、凝固物を得る工程をさらに含む。実施形態 1 に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法は、凝固物を脱水する工程をさらに含む。

30

【0013】

(ラテックスを準備する工程)

ラテックスを準備する工程は、原料ラテックスにリン酸二アンモニウムを添加するステップを含む。ラテックスを準備する工程は、原料ラテックスにリン酸二アンモニウムを添加するステップにより生成したリン酸マグネシウムを除去するステップをさらに含む。ラテックスを準備する工程は、原料ラテックスに安定剤を添加するステップをさらに含むことができる。

【0014】

原料ラテックスはたとえば、ゴムの樹の樹液、フィールドラテックスなどである。原料ラテックスは非ゴム成分を含む。非ゴム成分はたとえば、マグネシウム、タンパク質などである。

40

【0015】

原料ラテックス 100 質量部に対してリン酸二アンモニウムの添加量は好ましくは 1.2 質量部以下、より好ましくは 1.0 質量部以下、さらに好ましくは 0.8 質量部以下である。1.2 質量部をこえると、90 体積 % 粒径が 2 μ m をこえる傾向がある。原料ラテックス 100 質量部に対するリン酸二アンモニウムの添加量の下限として 0.05 質量部、0.10 質量部などを例示できる。

【0016】

安定剤は、たとえばアンモニアなどのアルカリである。

50

【 0 0 1 7 】

以上の手段で得られたラテックスは、90体積%粒径が2 μ m以下のゴム粒子を含む。2 μ mをこえると低発熱性を効果的に改善できない。カーボンブラックの分散が不均一になるのだろう。90体積%粒径の下限として1.0 μ m、1.1 μ m、1.2 μ m、1.3 μ mなどを例示できる。ラテックスのマグネシウム含有量は150ppm以下、好ましくは140ppm以下、さらに好ましくは130ppm以下、さらに好ましくは120ppm以下である。150ppmをこえると、疲労性と引張特性とを効果的に改善できない。加硫ゴム中の亀裂開始点が多くなるだろうし、天然ゴムとカーボンブラックとの相互作用が低下するのだろう。ラテックスにおけるマグネシウム含有量の下限として40ppm、50ppmなどを例示できる。90体積%粒径とマグネシウム含有量とは、リン酸二アンモニウムの添加量により主に調整できる。

10

【 0 0 1 8 】

(混合液をつくる工程)

混合液をつくる工程は、ラテックスと分散溶媒とを混合するステップ(a)を含む。混合液をつくる工程は、カーボンブラックを含むスラリーとステップ(a)により得られたラテックス溶液とを混合するステップ(b)をさらに含む。

【 0 0 1 9 】

分散溶媒はたとえば、水、有機溶媒を含有する水などである。なかでも水が好ましい。

【 0 0 2 0 】

スラリーはカーボンブラックを含む。スラリーは分散溶媒をさらに含む。カーボンブラックはスラリー中に分散している。カーボンブラックと分散溶媒とを混合することによりスラリーをつくることができる。

20

【 0 0 2 1 】

カーボンブラックとしては、たとえばSAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなど、通常のゴム工業で使用されるカーボンブラックのほか、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの導電性カーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックは、通常のゴム工業において、そのハンドリング性を考慮して造粒された、造粒カーボンブラックであってもよく、未造粒カーボンブラックであってもよい。カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は20 m^2/g ~160 m^2/g が好ましい。

【 0 0 2 2 】

ラテックス溶液の固形分濃度 ゴム成分の含有量は好ましくは10~60質量%、より好ましくは20~30質量%である。

30

【 0 0 2 3 】

ステップ(b)の混合方法として、高せん断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ピーズミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミルなどの一般的な分散機で攪拌する方法を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

以上の手段で得られた混合液はゴム成分とカーボンブラックとを含む。ゴム成分はたとえばゴム粒子などである。

【 0 0 2 5 】

混合液において、ゴム成分100質量部に対するカーボンブラックの含有量は、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは30質量部以上である。10質量部未満であると、加硫ゴムの物性を改善できないおそれがある。ゴム成分100質量部に対するカーボンブラックの含有量は、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは70質量部以下である。120質量部をこえると、加硫ゴムの物性を改善できないおそれがある。カーボンブラックの分散不良が起こりうるからである。

40

【 0 0 2 6 】

(混合液の凝固を起こし、凝固物を得る工程)

混合液中の粒子の凝固を起こし、凝固物を得る。凝固を起こす方法はたとえば、混合液

50

に凝固剤を添加する方法、混合液を攪拌する方法などである。凝固剤として酸を挙げることができる。酸はたとえばギ酸、硫酸などである。

【0027】

(凝固物を脱水する工程)

以上の手段により得られた凝固物を脱水する。脱水方法として、単軸押出機、オープン、真空乾燥機、エアードライヤーなどの乾燥装置を使用して脱水する方法を挙げることができる。

【0028】

実施形態1に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法は下記式Iを満足する。式Iを満足するので、疲労性と低発熱性と引張特性とを効果的に改善できる。

$$0.1 < b/a < 1.0 \quad (\text{式I})$$

(式I中、aは、ラテックスのマグネシウム含有量(ppm)を示す。bは、混合液のゴム成分100質量部に対する混合液におけるカーボンブラックの量(質量部)を示す。)

【0029】

実施形態1に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法は下記式IIを満足することが好ましい。下記式IIを満足すると、低発熱性を効果的に改善できる。カーボンブラックとゴム粒子との接触頻度が高いからだろう。

$$0.6 < (b \times d) / (c \times 1000) < 5.7 \quad (\text{式II})$$

(式II中、bは、混合液のゴム成分100質量部に対する混合液におけるカーボンブラックの量(質量部)を示す。cは、ラテックス中のゴム粒子の90体積%粒径(μm)を示す。dは、混合液におけるカーボンブラックの窒素吸着比表面積(m^2/g)を示す。)

【0030】

以上の工程により得られたゴムウエットマスターバッチは、天然ゴムとカーボンブラックとを含む。天然ゴム100質量部に対してカーボンブラックの含有量は、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは30質量部以上である。天然ゴム100質量部に対してカーボンブラックの含有量は、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下である。

【0031】

実施形態1に係るゴム組成物の製造方法は、ゴムウエットマスターバッチと配合剤との混練りをおこなう工程を含む。配合剤として酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、オイル、シランカップリング剤などを挙げることができる。必要に応じてゴムを追加できる。追加のゴムとして天然ゴム、イソpreneゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、スチレン-イソpreneゴム、ブタジエン-イソpreneゴム、スチレン-ブタジエン-イソpreneゴム、ニトリルゴム(NBR)、クロロpreneゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)などを挙げることができる。

【0032】

実施形態1に係るゴム組成物の製造方法は、混合物 ゴムウエットマスターバッチと配合剤との混練りをおこなう工程で得られた混合物 と加硫系配合剤との混練りを行う工程をさらに含む。加硫系配合剤として硫黄、有機過酸化物などの加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤などを挙げることができる。硫黄として粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などを挙げることができる。加硫後のゴム物性や耐久性などを考慮した場合、ゴム成分100質量部に対して硫黄の配合量は、硫黄分換算で好ましくは0.5~5.0質量部である。加硫促進剤としてスルフェンアミド系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤などを挙げることができる。ゴム成分100質量部に対して加硫促進剤の配合量は好ましくは0.1~5.0質量部である。

【0033】

実施形態1に係る方法により得られたゴム組成物はタイヤに好適に使用可能で、空気入

10

20

30

40

50

りタイヤに特に好適に使用できる。ゴム組成物はトレッドなどのタイヤ部材に好適に使用できる。

【0034】

ゴム組成物はゴムを含む。ゴムウエットマスターバッチ由来の天然ゴムをゴムは含む。ゴム100質量%に対してゴムウエットマスターバッチ由来の天然ゴムの含有量は好ましくは10質量%以上である。

【0035】

実施形態1に係るタイヤの製造方法は、生タイヤをつくる工程を含む。生タイヤはゴム組成物を含む。実施形態1に係るタイヤの製造方法は、生タイヤを加熱する工程をさらに含む。

10

【0036】

(変形例1)

ラテックスの一部および分散溶媒を混合するステップ(I)と、カーボンブラックおよびステップ(II)により得られた希薄ラテックス溶液を混合するステップ(III)とを含む方法によりスラリーをつくる。ステップ(I)によりカーボンブラックの表面の一部または全部に極薄いラテックス相を生成することが可能で、カーボンブラックの再凝集を防止できる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例などについて説明する。使用原料は以下のとおりである。

20

【0038】

[使用原料]

DAP リン酸水素ニアンモニウム 和光純薬工業社製

凝固剤 ギ酸(一級85%。10%溶液に希釈して、pH1.2に調整したもの

)ナカライテスク社製

カーボンブラック(A) 「シースト9」東海カーボン社製

カーボンブラック(B) 「シーストV」東海カーボン社製

亜鉛華 「1号亜鉛華」三井金属社製

ステアリン酸 「ルナックS-20」花王社製

老化防止剤(A) 「ノクラック6C」大内新興化学工業社製

老化防止剤(B) 「RD」大内新興化学工業社製

硫黄 「粉末硫黄」鶴見化学工業社製

加硫促進剤 「ノクセラ-NS-P」大内新興化学工業社製

30

【0039】

[比較例1]

(ゴムウエットマスターバッチの作製)

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックスに水を添加することにより固形分(ゴム)濃度27質量%の天然ゴムラテックス溶液を作製した。カーボンブラック(A)55質量部を水に添加した。攪拌機(シルバーソン社製のフラッシュブレンダー)でカーボンブラック(A)を分散させることによりカーボンブラックスラリーを作製した(フラッシュブレンダーの条件:3600rpm、30分)。固形分(ゴム)量で100質量部となるようにカーボンブラックスラリーに天然ゴムラテックス溶液を添加することにより凝固前混合液を作製した。混合器(カワタ社製のスーパーミキサーSMV-20)で凝固前混合液を90に保ちながら、pH4に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式1軸押出脱水機(スエヒロEPM社製スクリュープレスV-02型)で水分率1.5%以下まで乾燥させることによりゴムウエットマスターバッチを作製した。

40

(ゴム組成物の作製)

表1にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製のB型バンパーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

50

【 0 0 4 0 】

[比較例 2]

(天然ゴムの作製)

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックス全重量に対して表 1 に示す量の D A P を添加し、沈殿したリン酸マグネシウムを除去し、上澄み液を得た。混合器（カワタ社製のスーパーミキサー S M V - 2 0 ）で上澄み液を 9 0 に保ちながら、p H 4 に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式 1 軸押出脱水機（スエヒロ E P M 社製スクリュープレス V - 0 2 型）で水分率 1 . 5 % 以下まで乾燥させることにより天然ゴムを作製した。

(ゴム組成物の作製)

表 1 にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製の B 型バンパリーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

【 0 0 4 1 】

[比較例 3 および実施例 1 ~ 3]

(ゴムウエットマスターバッチの作製)

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックス全重量に対して表 1 に示す量の D A P を添加し、沈殿したリン酸マグネシウムを除去し、上澄み液を得た。上澄み液に水を添加することにより固形分（ゴム）濃度 2 7 質量 % の天然ゴムラテックス溶液を作製した。カーボンブラック（A）5 5 質量部を水に添加した。攪拌機（シルバーソン社製のフラッシュブレンダー）でカーボンブラック（A）を分散させることによりカーボンブラックスラリーを作製した（フラッシュブレンダーの条件：3 6 0 0 r p m、3 0 分）。固形分（ゴム）量で 1 0 0 質量部となるようにカーボンブラックスラリーに天然ゴムラテックス溶液を添加することにより凝固前混合液を作製した。混合器（カワタ社製のスーパーミキサー S M V - 2 0 ）で凝固前混合液を 9 0 に保ちながら、p H 4 に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式 1 軸押出脱水機（スエヒロ E P M 社製スクリュープレス V - 0 2 型）で水分率 1 . 5 % 以下まで乾燥させることによりゴムウエットマスターバッチを作製した。

(ゴム組成物の作製)

表 1 にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製の B 型バンパリーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

【 0 0 4 2 】

[第 1 評価]

(マグネシウム量)

I S O 1 1 8 5 2 ; 2 0 1 1 に準じて上澄み液 比較例 2 ~ 3 および実施例 1 ~ 3 のマグネシウム量を測定した。I S O 1 1 8 5 2 ; 2 0 1 1 に準じて天然ゴムラテックス 比較例 1 のマグネシウム量を測定した。

【 0 0 4 3 】

(90 体積 % 粒径)

測定時の吸光度を 0 . 0 5 ~ 0 . 1 に設定し、島津製作所社製「S A L D 2 2 0 0」（ラテックスの屈折率：1 . 6 - 0 . 1 0 i）を使用し、上澄み液 比較例 2 ~ 3 および実施例 1 ~ 3 について D 9 0 (μ m) を測定した。天然ゴムラテックス 比較例 1 について D 9 0 (μ m) を同じ条件で測定した。

【 0 0 4 4 】

[第 2 評価 加硫ゴムの物性]

ゴム組成物を 1 5 0 、 3 0 分間の条件で加硫することにより、加硫ゴムを得た。加硫ゴムの疲労性と発熱性と引張応力とを評価した。評価条件は次に示す。結果は表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

(疲労性)

J I S K 6 2 6 0 (屈曲き裂発生試験) に準じて加硫ゴムの耐疲労性能を評価した。

10

20

30

40

50

比較例 1 を 100 とした指数で評価結果を示した。値が高いほど耐疲労性能に優れることを意味する。

【0046】

(発熱性)

JIS K6265 に準じて損失正接 $\tan \delta$ により加硫ゴムの発熱性を評価した。UBM社製レオスペクトロメーター E4000 を使用して 50 Hz、80、動的歪 2% の条件で測定した。比較例 1 を 100 とした指数で評価結果を示した。値が小さいほど発熱性が低い 良好であることを意味する。

【0047】

(引張応力)

JIS K6261 に準じて 300% 伸長時の引張応力 (以下、「M300」という) を評価した。比較例 1 を 100 とした指数で評価結果を示した。値が高いほど引張応力に優れることを意味する。

【0048】

【表 1】

		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3
上澄み液 または天然ゴムラテックス							
DAP添加量 質量%		-	0.8	1.5	0.25	0.4	0.9
評価	上澄み液のマグネシウム量 ppm	-	110	50	144	131	101
	上澄み液中のゴム粒子の粒径D90 μm	-	1.53	3.80	1.29	1.40	1.60
	天然ゴムラテックスのマグネシウム量 ppm	180	-	-	-	-	-
	天然ゴムラテックス中のゴム粒子の粒径D90 μm	1.20	-	-	-	-	-
凝固前混合液							
配合(質量部)	天然ゴム	100	-	100	100	100	100
	カーボンブラック (A)	55	-	55	55	55	55
カーボンブラック (A) の N_2S_A m^2/g		142	-	142	142	142	142
規定							
b / a		0.31	-	1.10	0.38	0.42	0.54
(b × d) / (c × 1000)		6.51	-	2.06	6.05	5.58	4.88
ゴムウエットマスターバッチ							
配合(質量部)	天然ゴム	100	-	100	100	100	100
	カーボンブラック (A)	55	-	55	55	55	55
ゴム組成物							
配合(質量部)	ゴムウエットマスターバッチ	155	-	155	155	155	155
	天然ゴム	-	100	-	-	-	-
	カーボンブラック (A)	-	55	-	-	-	-
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	4	4	4	4	4	4
	老化防止剤 (A)	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤 (B)	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1	1	1	1	1	1
加硫ゴム							
評価	疲労性 (INDEX)	100	75	96	113	116	120
	発熱性 (INDEX)	100	113	111	98	94	92
	M300 (INDEX)	100	93	92	107	111	113

【0049】

実施例 1 DAP0.25 質量% は、比較例 1 とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とがよかった。

【0050】

実施例 2 DAP0.4 質量% は、実施例 1 とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とがよかった。実施例 3 DAP0.9 質量% も、実施例 1 とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とがよかった。実施例 2 ~ 3 は、カーボンブラック (A) とゴム粒子との接

10

20

30

40

50

触頻度が高いのだろう。

【 0 0 5 1 】

比較例 3 D A P 1 . 5 質量% は、比較例 1 とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とが悪かった。ゴム粒子の粒径が大きすぎるため凝塊が生じやすいのだろう。

【 0 0 5 2 】

比較例 2 乾式混合の例 は、比較例 1 とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とが悪かった。

【 0 0 5 3 】

[比較例 4]

(ゴムウエットマスターバッチの作製)

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックスに水を添加することにより固形分 (ゴム) 濃度 2 7 質量% の天然ゴムラテックス溶液を作製した。カーボンブラック (B) 4 0 質量部を水に添加した。攪拌機 (シルバーソン社製のフラッシュブレンダー) でカーボンブラック (B) を分散させることによりカーボンブラックスラリーを作製した (フラッシュブレンダーの条件 : 3 6 0 0 r p m、3 0 分) 。固形分 (ゴム) 量で 1 0 0 質量部となるようにカーボンブラックスラリーに天然ゴムラテックス溶液を添加することにより凝固前混合液を作製した。混合器 (カワタ社製のスーパーミキサー S M V - 2 0) で凝固前混合液を 9 0 に保ちながら、p H 4 に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式 1 軸押出脱水機 (スエヒロ E P M 社製スクリュープレス V - 0 2 型) で水分率 1 . 5 % 以下まで乾燥させることによりゴムウエットマスターバッチを作製した。

(ゴム組成物の作製)

表 2 にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製の B 型バンパリーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

【 0 0 5 4 】

[実施例 4 ~ 5]

(ゴムウエットマスターバッチの作製)

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックス全重量に対して表 2 に示す量の D A P を添加し、沈殿したリン酸マグネシウムを除去し、上澄み液を得た。上澄み液に水を添加することにより固形分 (ゴム) 濃度 2 7 質量% の天然ゴムラテックス溶液を作製した。カーボンブラック (B) 4 0 質量部を水に添加した。攪拌機 (シルバーソン社製のフラッシュブレンダー) でカーボンブラック (B) を分散させることによりカーボンブラックスラリーを作製した (フラッシュブレンダーの条件 : 3 6 0 0 r p m、3 0 分) 。固形分 (ゴム) 量で 1 0 0 質量部となるようにカーボンブラックスラリーに天然ゴムラテックス溶液を添加することにより凝固前混合液を作製した。混合器 (カワタ社製のスーパーミキサー S M V - 2 0) で凝固前混合液を 9 0 に保ちながら、p H 4 に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式 1 軸押出脱水機 (スエヒロ E P M 社製スクリュープレス V - 0 2 型) で水分率 1 . 5 % 以下まで乾燥させることによりゴムウエットマスターバッチを作製した。

(ゴム組成物の作製)

表 2 にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製の B 型バンパリーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

【 0 0 5 5 】

[第 1 評価]

(マグネシウム量)

I S O 1 1 8 5 2 ; 2 0 1 1 に準じて上澄み液 実施例 4 ~ 5 のマグネシウム量を測定した。I S O 1 1 8 5 2 ; 2 0 1 1 に準じて天然ゴムラテックス 比較例 4 のマグネシウム量を測定した。

【 0 0 5 6 】

(9 0 体積% 粒径)

測定時の吸光度を 0 . 0 5 ~ 0 . 1 に設定し、島津製作所社製「 S A L D 2 2 0 0 」 (

10

20

30

40

50

ラテックスの屈折率：1.6 - 0.10 i) を使用し、上澄み液 実施例 4 ~ 5 について D90 (μm) を測定した。天然ゴムラテックス 比較例 4 について D90 (μm) を同じ条件で測定した。

【0057】

[第2評価 加硫ゴムの物性]

ゴム組成物を 150、30 分間の条件で加硫することにより、加硫ゴムを得た。加硫ゴムの疲労性と発熱性と引張応力とを評価した。評価条件は実施例 1 と同じである。比較例 4 を 100 とした指数で評価結果を示した。

【0058】

【表 2】

10

		比較例4	実施例4	実施例5
上澄み液 または天然ゴムラテックス				
DAP添加量 質量%		-	1.1	0.4
評価	上澄み液のマグネシウム量 ppm	-	80	131
	上澄み液中のゴム粒子の粒径D90 μm	-	1.92	1.40
	天然ゴムラテックスのマグネシウム量 ppm	180	-	-
	天然ゴムラテックス中のゴム粒子の粒径D90 μm	1.20	-	-
凝固前混合液				
配合(質量部)	天然ゴム	100	100	100
	カーボンブラック (B)	40	40	40
カーボンブラック (B) のN ₂ SA m ² /g		27	27	27
規定				
b / a		0.22	0.50	0.31
(b×d) / (c×1000)		0.90	0.56	0.77
ゴムウエットマスターバッチ				
配合(質量部)	天然ゴム	100	100	100
	カーボンブラック (B)	40	40	40
ゴム組成物				
配合(質量部)	ゴムウエットマスターバッチ	140	140	140
	亜鉛華	3	3	3
	ステアリン酸	4	4	4
	老化防止剤 (A)	2	2	2
	老化防止剤 (B)	1	1	1
	硫黄	2	2	2
	加硫促進剤	1	1	1
加硫ゴム				
評価	疲労性 (INDEX)	100	118	111
	発熱性 (INDEX)	100	97	92
	M300 (INDEX)	100	109	105

20

30

40

【0059】

実施例 4 DAP 1.1 質量% は、比較例 4 とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とがよかった。実施例 5 DAP 0.4 質量% は、実施例 4 とくらべて低発熱性がよかった。実施例 5 は、カーボンブラック (B) とゴム粒子との接触頻度が高いのだろう。

【0060】

[比較例 5]

(ゴムウエットマスターバッチの作製)

50

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックスに水を添加することにより固形分（ゴム）濃度 2.7 質量%の天然ゴムラテックス溶液を作製した。カーボンブラック（A）70 質量部を水に添加した。攪拌機（シルバーソン社製のフラッシュブレンダー）でカーボンブラック（A）を分散させることによりカーボンブラックスラリーを作製した（フラッシュブレンダーの条件：3600 rpm、30分）。固形分（ゴム）量で100質量部となるようにカーボンブラックスラリーに天然ゴムラテックス溶液を添加することにより凝固前混合液を作製した。混合器（カワタ社製のスーパーミキサー SMV-20）で凝固前混合液を90 に保ちながら、pH 4 に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式1軸押出脱水機（スエヒロ EPM社製スクリュープレスV-02型）で水分率1.5%以下まで乾燥させることによりゴムウエットマスターバッチを作製した。

10

（ゴム組成物の作製）

表3にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製のB型バンパリーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

【0061】

[実施例6~7]

（ゴムウエットマスターバッチの作製）

天然ゴムラテックスを採取した。天然ゴムラテックス全重量に対して表3に示す量のDAPを添加し、沈殿したリン酸マグネシウムを除去し、上澄み液を得た。上澄み液に水を添加することにより固形分（ゴム）濃度2.7質量%の天然ゴムラテックス溶液を作製した。カーボンブラック（A）70質量部を水に添加した。攪拌機（シルバーソン社製のフラッシュブレンダー）でカーボンブラック（A）を分散させることによりカーボンブラックスラリーを作製した（フラッシュブレンダーの条件：3600 rpm、30分）。固形分（ゴム）量で100質量部となるようにカーボンブラックスラリーに天然ゴムラテックス溶液を添加することにより凝固前混合液を作製した。混合器（カワタ社製のスーパーミキサー SMV-20）で凝固前混合液を90 に保ちながら、pH 4 に成るまでギ酸を添加した。凝固物をスクイザー式1軸押出脱水機（スエヒロ EPM社製スクリュープレスV-02型）で水分率1.5%以下まで乾燥させることによりゴムウエットマスターバッチを作製した。

20

（ゴム組成物の作製）

表3にしたがって各配合剤を配合し、神戸製鋼社製のB型バンパリーミキサーを用いて混練りし、ゴム組成物を作製した。

30

【0062】

[第1評価]

（マグネシウム量）

ISO 11852；2011に準じて上澄み液 実施例6~7 のマグネシウム量を測定した。ISO 11852；2011に準じて天然ゴムラテックス 比較例5 のマグネシウム量を測定した。

【0063】

（90体積%粒径）

測定時の吸光度を0.05~0.1に設定し、島津製作所社製「SALD 2200」（ラテックスの屈折率：1.6-0.10i）を使用し、上澄み液 実施例6~7 についてD90（ μm ）を測定した。天然ゴムラテックス 比較例5 についてD90（ μm ）を同じ条件で測定した。

40

【0064】

[第2評価 加硫ゴムの物性]

ゴム組成物を150、30分間の条件で加硫することにより、加硫ゴムを得た。加硫ゴムの疲労性と発熱性と引張応力とを評価した。評価条件は実施例1と同じである。比較例5を100とした指数で評価結果を示した。

【0065】

【表 3】

		比較例5	実施例6	実施例7
上澄み液 または天然ゴムラテックス				
DAP添加量 質量%		-	0.25	1.1
評価	上澄み液のマグネシウム量 ppm	-	144	80
	上澄み液中のゴム粒子の粒径D90 μm	-	1.29	1.92
	天然ゴムラテックスのマグネシウム量 ppm	180	-	-
	天然ゴムラテックス中のゴム粒子の粒径D90 μm	1.20	-	-
凝固前混合液				
配合(質量部)	天然ゴム	100	100	100
	カーボンブラック(A)	70	70	70
カーボンブラック(A)の N_2SA m^2/g		142	142	142
規定				
b / a		0.39	0.49	0.88
(b×d) / (c×1000)		8.28	7.71	5.18
ゴムウエットマスターバッチ				
配合(質量部)	天然ゴム	100	100	100
	カーボンブラック(A)	70	70	70
ゴム組成物				
配合(質量部)	ゴムウエットマスターバッチ	170	170	170
	亜鉛華	3	3	3
	ステアリン酸	4	4	4
	老化防止剤(A)	2	2	2
	老化防止剤(B)	1	1	1
	硫黄	2	2	2
	加硫促進剤	1	1	1
加硫ゴム				
評価	疲労性(INDEX)	100	110	118
	発熱性(INDEX)	100	98	93
	M300(INDEX)	100	113	115

10

20

30

【 0 0 6 6 】

実施例6 DAP0.25質量% は、比較例5とくらべて疲労性と低発熱性と引張応力とがよかった。実施例7 DAP1.1質量% は、実施例6とくらべて低発熱性がよかった。実施例7は、カーボンブラック(A)とゴム粒子との接触頻度が高いのだろう。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 3/02 (2006.01) C 0 8 J 3/02 D

(56)参考文献 特開2010-150485(JP,A)
特開2015-44952(JP,A)
特開2015-48416(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 3 / 2 1 5
B 6 0 C 1 / 0 0
C 0 8 J 3 / 2 2
C 0 8 K 3 / 0 4
C 0 8 L 2 1 / 0 2
C 0 8 J 3 / 0 2