

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5248259号
(P5248259)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl.		F I			
C08J	3/22	(2006.01)	C08J	3/22	CEQ
C08J	3/24	(2006.01)	C08J	3/24	Z
C08K	5/14	(2006.01)	C08K	5/14	

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-257431 (P2008-257431)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成20年10月2日 (2008.10.2)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-84093 (P2010-84093A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成22年4月15日 (2010.4.15)	(74) 代理人	100059225
審査請求日	平成23年6月30日 (2011.6.30)		弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314
			弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612
			弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623
			弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	中村 典彦
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びその製造方法、並びにカーボンブラックマスターバッチ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン系ゴムにカーボンブラックとともに有機過酸化物を前記ジエン系ゴム100重量部に対して0.1~5重量部配合し、混練り機を用いて混練物の温度が140 以上に達するまで混練してカーボンブラックマスターバッチを得る工程と、

得られたカーボンブラックマスターバッチに他の添加剤を配合し混練する工程と、を含むゴム組成物の製造方法。

【請求項2】

前記有機過酸化物が、ジアルキルパーオキサイド及びジアシルパーオキサイドから選択される少なくとも1種である請求項1記載のゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発熱性を改良することができるゴム組成物及びその製造方法に関する。また、該ゴム組成物に用いられるカーボンブラックマスターバッチに関する

【背景技術】

【0002】

自動車の低燃費化の要求は近年ますます高まり、タイヤの転がり抵抗を低減することが強く求められている。転がり抵抗は、ゴム組成物の発熱性と関係することが知られている。そのため、ゴム組成物のヒステリシスを低減すること、すなわち、損失係数(t a

n)を低く抑えることが、低燃費化には効果的である。

【0003】

かかる要求に応えるため、スチレン-ブタジエンゴムなどのジエン系合成ゴムにおいて、ポリマー製造時に変性基を添加して、末端変性ポリマーを作成することが知られている。末端変性ジエン系ゴムは、未変性のジエン系ゴムと比べて、カーボンブラック等の補強性フィラーとの相性が良いことから、発熱を抑えて低燃費性を向上させることができる。しかしながら、この手法は、一般にアニオン重合下でしか実施することができず、より簡易な方法で低発熱性を向上することが求められる。また、アニオン重合下での実施では、ポリマー種がスチレン-ブタジエンゴムやシス含量が低いブタジエンゴムに限定されてしまうので、ポリマー種を問わない方法が求められる。

10

【0004】

ところで、下記特許文献1~4には、ゴムポリマーに有機過酸化物を配合してマスターバッチを作製することが開示されている。しかしながら、特許文献1~3は、ゴムポリマーを架橋させるための架橋剤としての有機過酸化物の取り扱い性を向上するためにマスターバッチ化する技術である。そのため、有機過酸化物は、マスターバッチ中に高濃度に含有しており、また、マスターバッチの作製は、有機過酸化物が分解しない低温でなされている。そのため、マスターバッチ中で有機過酸化物の分解によって生じるラジカルによりカーボンブラックの分散性を向上させるものではない。一方、特許文献4は、カーボンブラックマスターバッチに関するものであるが、複数種含まれるゴムラテックスのうちの1つを予備架橋させるための架橋剤として有機過酸化物を用いることを開示しているにすぎ

20

【0005】

なお、下記特許文献5には、ジエン系ゴムと、架橋されたゴム粒子であるゴムゲルとともに、過酸化ナトリウムや過酸化亜鉛等の金属過酸化物を配合したゴム組成物が開示されている。しかしながら、この文献は、ゴム組成物の加工性を良好にし、弾性率及び破断点伸びの積に関する機械的特性や引張強さを改善することを目的にしたものである。従って、ジエン系ゴムにカーボンブラックとともに有機過酸化物を配合し混練してカーボンブラックマスターバッチを得ることによる発熱性の改良を示唆するものではない。

30

【特許文献1】特表2003-524024号公報

【特許文献2】特開平10-87889号公報

【特許文献3】特開平6-49225号公報

【特許文献4】特開2001-323071号公報

【特許文献5】特表2004-514041号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上の点に鑑み、ゴム組成物の発熱性を改良することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係るゴム組成物の製造方法は、ジエン系ゴムにカーボンブラックとともに有機過酸化物を前記ジエン系ゴム100重量部に対して0.1~5重量部配合し、混練り機を用いて混練物の温度が140以上~~に達する~~まで混練してカーボンブラックマスターバッチを得る工程と、得られたカーボンブラックマスターバッチに他の添加剤を配合し混練する工程と、を含むものである。

40

【0008】

本発明に係るゴム組成物は、ジエン系ゴムにカーボンブラックとともに有機過酸化物を前記ジエン系ゴム100重量部に対して0.1~5重量部配合し混練してカーボンブラックマスターバッチを得、次いで、得られたカーボンブラックマスターバッチに他の添加剤を配合し混練して得られるものである。

50

【0009】

本発明に係るカーボンブラックマスターバッチは、ジエン系ゴムに、カーボンブラックとともに有機過酸化物を前記ジエン系ゴム100重量部に対し0.1~5重量部配合し、混練してなるものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ジエン系ゴムにカーボンブラックとともに有機過酸化物を配合し混練してマスターバッチ化したことにより、ゴム組成物のtanを小さくして、発熱性を改良することができる。これは、混練過程において有機過酸化物の分解により発生するラジカルがジエン系ゴムポリマーを攻撃、水素原子を引き抜き、その結果ポリマー鎖上にラジカルを発生させる。このポリマーのラジカルとカーボンブラック表面に生じるラジカルとの相互作用により、カーボンブラックの分散性が改良されることによるものと考えられる。このようにゴム組成物の発熱性を改良することができるので、例えば、トレッド等のタイヤを構成するゴム部分に用いた場合に、タイヤの低燃費性を向上することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0012】

本発明に係るゴム組成物は、ジエン系ゴムにカーボンブラックとともに有機過酸化物を配合し混練してカーボンブラックマスターバッチを得る第1の工程（予備混合工程）と、これにより得られたカーボンブラックマスターバッチを用いて他の添加剤を配合し混練する第2の工程（通常混合工程）とを経て調製される。

20

【0013】

ゴム成分として用いられる上記ジエン系ゴムとしては、特に限定されず、例えば、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレングム、ブタジエン-イソプレングム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。これらの中でも、特に、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、またはこれらのブレンドが好ましく用いられる。

【0014】

カーボンブラックとしては、ゴムの補強性フィラーとして用いられている各種カーボンブラックを用いることができ、特に限定されない。ゴム組成物をタイヤ用に用いる場合には、例えば、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20 \sim 140 m^2/g$ のコロイダル特性を持つカーボンブラックが好ましく用いられる。ここで、カーボンブラックの窒素吸着比表面積はJIS K6217-2に準拠して測定される値である。このようなカーボンブラックとしては、ASTMナンバーのN110、N220、N330、N550、N660などの各種グレードが挙げられる。

30

【0015】

カーボンブラックの配合量は、特に限定されないが、ジエン系ゴム100重量部に対し20~150重量部程度が好ましく、より好ましくは、30~100重量部、更に好ましくは30~80重量部である。

40

【0016】

有機過酸化物としては、-O-O-基を有する各種有機化合物が挙げられる。具体的には、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ジ-p-メチルベンゾイルパーオキシド、ジ-o-メチルベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシドなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても、2種以上併用

50

してもよい。

【0017】

有機過酸化物は、ジエン系ゴム100重量部に対して0.1～5重量部にて配合することができる。有機過酸化物の配合量が0.1重量部未満では、発熱性の改良効果が不十分である。有機過酸化物の配合量が5重量部を超えると、スコーチが生じて、粘度が上昇することで加工性に劣るとともに、発熱性の改良効果も損なわれる。有機過酸化物のより好ましい配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して0.5～4重量部である。

【0018】

上記第1の工程では、ジエン系ゴムに、上記カーボンブラックと有機過酸化物を配合し、混練り機を用いて混練することで、カーボンブラックマスターバッチを作製する。有機過酸化物は、混練時の熱により分解してラジカルを発生するものと考えられ、このラジカルがジエン系ゴムポリマーを攻撃、水素原子を引き抜き、その結果ポリマー鎖にラジカルを発生させる。このポリマーのラジカルとカーボンブラック表面に生じたラジカルとの間で相互作用することにより、カーボンブラックの分散性が向上する。そのため、このようなカーボンブラックの分散性が向上したカーボンブラックマスターバッチを用いて、後工程においてゴム組成物を調製することにより、ゴム組成物のヒステリシスロスを低減することができる。

10

【0019】

上記混練は、ジエン系ゴムにカーボンブラックと有機過酸化物を配合し、機械的せん断力を加えてこれらを分散混合させることにより行われる。混練とともに温度が上昇するが、混練物の温度が140以上に達するまで、混練することが好ましく、より好ましくは140～160に達するまでゴムを練り上げることである。140未満では、発熱性の改良効果が不十分となる。また、160を超えるような高温まで予備混合を行うと、スコーチが生じて加工性に劣る傾向となる。

20

【0020】

上記混練り機としては、一般にゴム組成物の混合に用いられるものを特に限定なく用いることができ、例えば、バンバリーミキサー、ロール、押し出し機、ニーダーなどが挙げられる。このように混練り機を用いた予備混合によりカーボンブラックマスターバッチを改良することができるため、アニオン重合下で変性していた従来の末端変性ポリマーに比べて、簡易な方法で、ゴム組成物の発熱性を改良することができる。

30

【0021】

上記第1の工程においては、カーボンブラック及び有機過酸化物に加えて、オイルを添加してもよい。すなわち、カーボンブラックマスターバッチは、オイルを任意成分として含有することができる。オイルを添加することで、第1の工程における加工性を改良することができる。オイルとしては、特に限定されず、ゴム組成物に一般に配合される各種プロセスオイルを用いることができる。オイルの配合量は特に限定されないが、ジエン系ゴム100重量部に対して20重量部以下であることが好ましい。

【0022】

なお、第1の工程では、上記の他に、シリカ等の無機充填剤、老化防止剤、ステアリン酸、樹脂類などの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲内で配合してもよい。但し、第1の工程では、硫黄等の加硫剤や加硫促進剤は配合しないことが好ましい。第1の工程において、これらの加硫系添加剤を配合すると、架橋反応が進んでしまい、カーボンブラックの分散性を損なうためである。

40

【0023】

上記第2の工程では、第1の工程で得られたカーボンブラックマスターバッチを用いて、これに他の添加剤を配合し混練することでゴム組成物を作製する。

【0024】

第2の工程で配合される他の添加剤としては、特に限定されず、一般にゴム組成物に配合される各種添加剤が用いられる。例えば、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、亜鉛華、オイル、ワックス、ステアリン酸、可塑剤、樹脂類などが適宜組み合わせで配合

50

される。なお、第2の工程において、上記カーボンブラックマスターバッチとして配合されるジエン系ゴムやカーボンブラックに加え、他のジエン系ゴムやカーボンブラックを追加的に配合してもよい。また、カーボンブラック以外の補強性フィラーとして、シリカ等の無機充填剤を更に配合することもできる。

【0025】

第2の工程の混練に用いられる混練り機としては、第1の工程と同様、バンバリーミキサー、ロール、押し出し機、ニーダーなど、一般にゴム組成物の混合に用いられるものが挙げられ、特に限定されない。

【0026】

上記第2の工程は、更に2つの混合工程に分けることができる。すなわち、上記カーボンブラックマスターバッチに、加硫剤及び加硫促進剤を除く他の添加剤を配合し混練する工程(A)と、その後、得られた混合物に加硫剤及び加硫促進剤を配合し混練する工程(B)とに分けて実施してもよい。

【0027】

このようにして作製されるゴム組成物は、トレッドやサイドウォール、ベルトやプライのトッピングゴム、ビードフィラー、リムストリップ等のタイヤ、コンベアベルト、防振ゴムなどの各種ゴム組成物に用いることができる。該ゴム組成物をタイヤに用いる場合、常法に従い、例えば140~200で加硫成形することにより、各種空気入りタイヤのゴム部分(トレッドゴムやサイドウォールゴムなど)を構成することができる。

【実施例】

【0028】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記表中の各混合工程における各成分の配合量の単位は重量部である。

【0029】

(第1の実施例)

下記表1に示す配合成分を同表に記載の配合処方に従い、容量1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーを使用し、第1の工程(予備混合工程)にてカーボンブラックマスターバッチを調製した。なお、第1の工程では、表1に記載の排出温度に達するまで混合を実施した。

【0030】

次いで、得られたマスターバッチを用い、かつ下記表1に示す配合成分に従い、容量1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーを使用し、第2の工程(通常混合工程:工程(A)と、次いで実施する工程(B)よりなる。)にてゴム組成物を調製した。第2の工程では、いずれも排出温度を150に設定し、150に達するまで混合を実施した。なお、比較例1では、予備混合工程を行うことなく、通常混合工程を実施した。

【0031】

表中の各成分の詳細は以下通りである。

- ・天然ゴム:RSS#3、
- ・カーボンブラック:東海カーボン(株)製「シースト6」(窒素吸着比表面積=119 m²/g)、
- ・有機過酸化物1:ジクミルパーオキシド、化薬アクゾ(株)製「カヤクミルD-40C」、
- ・有機過酸化物2:ジベンゾイルパーオキシド、化薬アクゾ(株)製「パーカドックスPM-50S」、
- ・有機過酸化物3:2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、化薬アクゾ(株)製「カヤヘキサ4D」、
- ・有機過酸化物4:ジ-t-ブチルパーオキシド、化薬アクゾ(株)製「カヤブチルD」、
- ・鉱物油:アロマオイル、株式会社ジャパンエナジー製「JOMO X140」、
- ・老化防止剤:N-フェニル-N-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミ

10

20

30

40

50

ン、大内新興化学工業株式会社製「ノクラック6C」、
・ステアリン酸：花王株式会社製「工業用ステアリン酸」、
・亜鉛華：三井金属鉱業株式会社製「亜鉛華1号」、
・ワックス：パラフィンワックス、日本精蠟株式会社製「オゾエース0355」、
・加硫促進剤：N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリ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-NS-P」、
・硫黄：鶴見化学工業株式会社製「5%油処理粉末硫黄」。

【0032】

得られた各ゴム組成物について、加工性の指標としての粘度と、低発熱性の指標として \tan を下記方法により測定した。

10

【0033】

・加工性：JIS K6300に準じて、100 でのムーニー粘度（ML1+4）を測定し、比較例1の値を100とした指数で表示した。数値が小さいほど、粘度が低く、加工性が良いことを示す。

【0034】

・ \tan : JIS K6394に準じて、周波数10Hz、動歪み2%、70 の条件で \tan を測定し、比較例1の値を100とした指数で表示した。数値が小さいほど、発熱が小さく良好である。

【0035】

結果は表1に示すとおりであり、実施例のゴム組成物であると、加工性を損なうことなく、低発熱性が改良されていた。これに対し、比較例2では、予備混合を行うも有機過酸化物を配合しなかったため、低発熱性の改良効果は得られなかった。また、比較例3では、有機過酸化物を配合したものの、通常混合工程で配合したため、低発熱性の改良効果は得られなかった。

20

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
第 1 の工程	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	有機過酸化化物 1	1	4						0.05	7	1
	有機過酸化化物 2			1							
	有機過酸化化物 3				1						
有機過酸化化物 4					1						
第 2 の工程	天然ゴム					100					
	カーボンブラック					50					
	有機過酸化化物 1							1			
	鉱物油	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
第 1 の工程の排出温度 (°C)	150	150	150	150	150	—	150	150	150	150	120
評価	加工性 (指数)	100	100	100	100	100	100	100	100	120	100
	tan δ (指数)	95	90	95	95	100	100	105	100	100	100

【0036】

(第 2 の実施例)

下記表 2 に示す配合成分を同表に記載の配合処方に従い、容量 1.7 リットルの密閉式バンパリーミキサーを使用し、第 1 の工程 (予備混合工程) にてカーボンブラックマスターバッチを調製した。その際、表 2 に記載の排出温度に達するまで混合を実施した。次いで、得られたマスターバッチを用い、かつ下記表 2 に示す配合成分に従い、容量 1.7 リットルの密閉式バンパリーミキサーを使用し、第 2 の工程 (通常混合工程: 工程 (A) と

10

20

30

40

50

、次いで実施する工程（B）よりなる。）にてゴム組成物を調製した。第2の工程では、排出温度を150 に設定した。なお、比較例7では、予備混合工程を行うことなく、通常混合工程を実施した。

【0037】

表中の各成分の詳細は以下通りである。

- ・スチレン-ブタジエンゴム：JSR（株）製「SBR1502」、
- ・カーボンブラック：東海カーボン株式会社製「シーストKH」（窒素吸着比表面積 = $93 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）。

【0038】

その他の成分は、第1の実施例と同じである。

10

【0039】

得られた各ゴム組成物について、加工性と、低発熱性の指標として \tan を測定した。測定方法は、第1の実施例と同じである（但し、比較例7の値を100とした指数で表示）。

【0040】

結果は表2に示すとおりであり、実施例のゴム組成物であると、加工性を損なうことなく、低発熱性が改良されていた。

【表 2】

	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10	比較 例7	比較 例8	比較 例9	比較 例10	比較 例11	比較 例12
第1 の 工程	スチレンーブタジエンゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	有機過酸化物1	1	4	1					0.05	7	1
	有機過酸化物2										
	有機過酸化物3				1						
有機過酸化物4					1						
第2 の 工程	スチレンーブタジエンゴム					100					
	カーボンブラック					70		1			
	有機過酸化物1										
	鉱物油	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
第1の工程の排出温度(°C)	150	150	150	150	150	—	150	150	150	150	
評価	加工性(指数)	100	100	100	100	100	100	100	100	110	100
	tanδ(指数)	97	93	97	97	100	100	100	100	110	100

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 林 浩文

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 奥野 剛規

(56)参考文献 特開2003-147124(JP,A)

特表2005-502754(JP,A)

特開2008-050453(JP,A)

特開2008-031334(JP,A)

特表2003-512478(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28

C08K 3/00 - 5/59

C08L 7/00 - 9/10

B60C 1/00

B29B 7/00 - 7/94