

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013573 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/21 (2006.01) C08L 21/02 (2006.01)
C08C 1/14 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070819
- (22) 国際出願日: 2015年7月22日(22.07.2015)
- (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 2014-151304 2014年7月25日(25.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日本エイアンドエル株式会社(NIPPON A&L INC.) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西岡 利恭(NISHIOKA Toshiyasu); 〒1030016 東京都中央区日本橋小網町1番8号 日本エイアンドエル株式会社 Tokyo (JP). 富田一(TOMITA Hajime); 〒7920801 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日本エイアンドエル株式会社内 Ehime (JP). 三崎 皇雄(MISAKI Kimio); 〒7920801 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日本エイアンドエル株式会社内 Ehime (JP). 上池 亮太(KAMIKE Ryota); 〒7920801 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日本エイアンドエル株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RUBBER COMPOSITION, RUBBER COMPOSITION, COMPOUND, AND METHOD FOR IMPROVING SILICA YIELD RATE OF RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物の製造方法、ゴム組成物、配合物、及び、ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a rubber composition that includes a rubber latex (A) and silica particles (B), said method including a co-coagulation step in which the rubber latex (A) and silica particles (B) are brought into contact with a coagulant (D) to cause co-coagulation, wherein, at the same time as or prior to the time when the total quantity of the rubber latex (A), the total quantity of the silica particles (B), and the total quantity of the coagulant (D) finish being inserted into a starting material system that is made to co-coagulate, a portion or the total quantity of a water-soluble polymer compound (C) is inserted. Therein, in relation to 100 parts by weight (in terms of solid content) of the rubber latex (A), the amount of silica particles (B) used is 20-200 parts by weight (in terms of solid content), the amount of the water-soluble polymer compound (C) used is 0.05-10 parts by weight (in terms of solid content), and the amount of the coagulant (D) used is 10-50 parts by weight (in terms of solid content).

(57) 要約: ゴムラテックス (A) とシリカ粒子 (B) を含むゴム組成物の製造方法であって、ゴムラテックス (A) 及びシリカ粒子 (B) を凝固剤 (D) に接触させて共凝固させる共凝固工程を含み、前記共凝固工程において、共凝固させる原料系にゴムラテックス (A) の全量、シリカ粒子 (B) の全量及び凝固剤 (D) の全量を投入し終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物 (C) の一部又は全量を投入し、ゴムラテックス (A) 100重量部 (固形分換算) に対して、シリカ粒子 (B) の使用量が20~200重量部 (固形分換算) であり、水溶性高分子化合物 (C) の使用量が0.05~10重量部 (固形分換算) であり、凝固剤 (D) の使用量が10~50重量部 (固形分換算) である、ゴム組成物の製造方法。



WO 2016/013573 A1

明 細 書

発明の名称：

ゴム組成物の製造方法、ゴム組成物、配合物、及び、ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカの歩留り比率が高いゴム組成物の製造方法に関する。また、本発明は、該製造方法により得られるゴム組成物、該ゴム組成物を含有する配合物、及び、該ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法に関する。

背景技術

[0002] 各種ゴム材料の強度や耐摩耗性を向上させる目的で、固形ゴムとカーボンブラック粒子を混練りしたゴム組成物（以下、カーボンドライマスターバッチと呼称し、C-DMBと略称する。）が古くから様々な分野で利用されてきた。また、固形ゴムとシリカ粒子を混練りしたゴム組成物（以下、シリカドライマスターバッチと呼称し、Si-DMBと略称する。）も古くからC-DMBと類似の性能を有する材料として広く知られていた。

[0003] 1990年代前半にタイヤメーカーによって、Si-DMBをタイヤトレッドゴムに利用した場合、エネルギーロスが少なく、燃費を節約できる効果を有していることが見出され、それ以来、Si-DMBは、エネルギーロスの少ないゴム組成物として、繰り返し変形を受けるタイヤトレッドゴムや動力伝動系のゴム製品などに広く利用されるようになった。

[0004] しかしながら、シリカ粒子はカーボンブラック粒子に比べて固形ゴムに対する化学的親和性が低いため、Si-DMBはシリカ粒子を固形ゴム中に均一に分散させる工程、すなわち混練工程で多大な時間と動力エネルギーを必要とされ、その大幅な低減が強く望まれてきた。

[0005] そのひとつの手段として、固形ゴムの代わりに、合成ゴムラテックスや天然ゴムラテックス等の水分散性ゴムラテックスとシリカ粒子の水分散スラリー

一とをあらかじめ液状状態で均一に混合させ、その後、酸や無機金属塩などで凝固し、沈殿、脱水、洗浄、乾燥工程を順次経て、ゴム組成物を製造させる方法が提案されている。この方法により製造されたゴム組成物（以下、シリカウエットマスターバッチと呼称し、Si-WMBと略称する）は、1970年代以降、多くの先行技術により良く知られた技術概念である。

[0006] 例えば、特許文献1～12には、シリカ粒子の性状、シリカ粒子の水分散スラリーの攪拌方法、シランカップリング剤の利用、塩析剤の種類や使用方法など、Si-WMBについて多面的な技術情報が開示されている。

[0007] しかるに、シリカ粒子表面の親水性が非常に強いためか、Si-WMBにおけるシリカ粒子の歩留まり比率（配合したシリカ粒子の固形分重量に対するSi-WMB中に留まっているシリカ粒子の固形分重量の割合）は非常に低い。特に、特許文献11には、シリカ粒子をあらかじめシランカップリング剤で処理しておかないと、40%程度の低い歩留まり比率しか得られないとの記述がある。一般にシランカップリング剤は高価であると言われており、そのためかは定かではないが、本発明者らの知る範囲において、現在、Si-WMBは商業ベースで量産されていないのが実態である。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：米国特許第3523096号明細書
特許文献2：米国特許第3686113号明細書
特許文献3：米国特許第3686219号明細書
特許文献4：米国特許第3686220号明細書
特許文献5：米国特許第3689451号明細書
特許文献6：米国特許第3689452号明細書
特許文献7：米国特許第3694398号明細書
特許文献8：米国特許第3716513号明細書
特許文献9：米国特許第3840382号明細書
特許文献10：米国特許第4002594号明細書

特許文献11：米国特許第5763388号明細書

特許文献12：特許第5220189号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、シリカの歩留り比率が高いゴム組成物、及び、その製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、当該ゴム組成物を含有する配合物を提供することにある。さらに、本発明の目的は、ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、ゴムラテックス（A）とシリカ粒子（B）を含むゴム組成物の製造方法であって、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させて共凝固させる共凝固工程を含み、該共凝固工程において、共凝固させる原料系にゴムラテックス（A）の全量、シリカ粒子（B）の全量及び凝固剤（D）の全量を投入し終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物（C）の一部又は全量を投入し、ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、シリカ粒子（B）の使用量が20～200重量部（固形分換算）、水溶性高分子化合物（C）の使用量が0.05～10重量部（固形分換算）、凝固剤（D）の使用量が10～50重量部（固形分換算）である、ゴム組成物の製造方法を提供する。

[0011] 上記共凝固工程では、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させる前に、水溶性高分子化合物（C）と凝固剤（D）とを予め混合し、水溶性高分子化合物（C）の存在下でゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させることが好ましい。

[0012] ゴムラテックス（A）が、乳化重合共役ジエン系ゴムラテックスを含むことが好ましい。水溶性高分子化合物（C）が、ポリアルキレンオキサイドを含むことが好ましい。

[0013] また、本発明は、上記製造方法により得ることができるゴム組成物、及び、当該ゴム組成物を含有する配合物も提供する。

[0014] さらに、本発明は、ゴムラテックス（A）とシリカ粒子（B）との共凝固物を含むゴム組成物におけるシリカの歩留り比率を向上する方法であって、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させて共凝固させる共凝固工程を含み、前記共凝固工程において、共凝固させる原料系にゴムラテックス（A）の全量、シリカ粒子（B）の全量及び凝固剤（D）の全量を投入し終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物（C）を一部又は全量投入し、ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、シリカ粒子（B）の使用量を20～200重量部（固形分換算）とし、水溶性高分子化合物（C）の使用量を0.05～10重量部（固形分換算）とし、凝固剤（D）の使用量を10～50重量部（固形分換算）とする、ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、シリカの歩留り比率が高いゴム組成物を得ることができるゴム組成物の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、シリカの歩留り比率が高いゴム組成物、及び、当該ゴム組成物を含有する配合物を提供することができる。さらに、本発明によれば、ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本実施形態に係るゴム組成物の製造方法は、ゴムラテックス（A）、シリカ粒子（B）を含むゴム組成物の製造方法であって、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させ共凝固させる際に、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）の全量を凝固剤（D）に接触させ終わるまでに、水溶性高分子化合物（C）を添加することを特徴とし、かつ、ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、シリカ粒子（B）の使用量が20～200重量部（固形分換算）、水溶性高分子化合物（C）の使用量が0.05～10重量部（固形分換算）、凝固剤（D）の使用量が10～50重量部（固形分換算）であることを特徴とする。

[0017] ゴムラテックス（A）は、溶媒中にゴム系ポリマーの微粒子を安定に分散

したエマルジョンであればよく、必要に応じて乳化剤をさらに含有するものであってもよい。ゴムラテックス（A）としては、乳化重合共役ジエン系ゴムラテックス、天然ゴムラテックスやその変性ラテックスが挙げられる。更に、溶液重合スチレンーブタジエン共重合体ゴム、溶液重合ポリブタジエンゴム、溶液重合アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴムなどの固形ゴムを各ゴムの良溶媒で溶解し、それを乳化剤や界面活性剤を用いて水中で強制乳化物としたゴムラテックス等も挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。中でも、ゴムラテックス（A）は、乳化重合共役ジエン系ゴムラテックスを含むことが好ましい。

[0018] 乳化重合共役ジエン系ゴムラテックスとしては、公知のポリブタジエン乳化重合体ラテックス、スチレンーブタジエン系乳化共重合体ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン系乳化共重合体ラテックス、スチレンーブタジエンービニルピリジン系乳化共重合体ラテックスなどを1種または2種以上使用することができる。乳化重合共役ジエン系ゴムラテックスは、スチレンーブタジエン系乳化共重合体ラテックスが特に好ましい。

[0019] また、乳化共重合体ラテックスを得るに際し、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、ビニルピリジンに加え、官能基を有する公知の共重合可能なモノマーを共重合させることも可能である。そのようなモノマーとして具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸単量体並びにこれらの無水物、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ系単量体、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基含有不飽和単量体等を挙げることができ、それぞれ1種または2種以上使用することができる。

[0020] ゴムラテックス（A）に含まれるゴム系ポリマーの光子相関法による平均粒子径は、10nm～200nmであることが好ましく、20nm～100nmであることがより好ましい。ゴムラテックスの光子相関法による平均粒子径は、ゴムラテックスの重合において使用する各種乳化剤、重合開始剤の種類及びその使用量や添加方法、重合水の使用割合等を適宜調整することに

より調製することが可能である。

[0021] シリカ粒子（B）は、湿式法で調製されたシリカであればよい。シリカ粒子（B）としては、珪酸ナトリウム水溶液、すなわち水ガラスに酸を添加することや、炭酸ガスを吹き込むことで、シリカ粒子を析出させて製造した湿式法のシリカ水分散スラリー、湿式法のシリカ水分散スラリーから乾燥して得られたシリカ粉体を再度水に分散したシリカ水分散スラリー、乾式法で製造された乾式シリカ粉体を水に分散させたシリカ水分散スラリーが挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。

[0022] 水溶性高分子化合物（C）は、粘度平均分子量が10万～2000万である化合物である。水溶性高分子化合物（C）の粘度平均分子量は、50万～1500万であることがより好ましい。水溶性高分子化合物（C）としては、ポリアルキレンオキサイド、ポリアクリルアミド、アクリルアミド-不飽和カルボン酸塩共重合体、アルカリ可溶型アクリル系エマルジョン、およびそれらの変性物が挙げられ、これらを1種、または2種以上使用することができる。水溶性高分子化合物（C）は、好ましくはポリアルキレンオキサイド、ポリアクリルアミド、アクリルアミド-不飽和カルボン酸塩共重合体である。水溶性高分子化合物（C）は、特にポリアルキレンオキไซด์を含むことが好ましい。水溶性高分子化合物（C）は、さらに好ましくは、ポリエチレンオキサイドである。

[0023] 凝固剤（D）は、鉱酸、酢酸等の酸や、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミの硫酸塩、塩化物、水酸化物などが使用できる。中でも、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムが好ましく、塩化ナトリウムがより好ましい。

[0024] 本発明の製造方法においては、ゴムラテックス（A）、シリカ粒子（B）、水溶性高分子化合物（C）、凝固剤（D）を使用し、ゴムラテックス（A）の100重量部（固形分換算）に対して、シリカ粒子（B）の使用量が20～200重量部（固形分換算）、水溶性高分子化合物（C）の使用量が0.05～10重量部（固形分換算）、凝固剤（D）の使用量が10～50重

量部（固形分換算）であることが必要である。

- [0025] シリカ粒子（B）の使用量は、ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、20～200重量部（固形分換算）であり、30～190重量部（固形分換算）であることが好ましく、50～180重量部（固形分換算）であることがより好ましい。シリカ粒子（B）が20重量部（固形分換算）未満では実質的なシリカ含有量が少なく、また、200重量部（固形分換算）を超えるとシリカ粒子の歩留まり率が劣る。
- [0026] 水溶性高分子化合物（C）の使用量は、ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、0.05～10重量部（固形分換算）であり、0.1～8重量部（固形分換算）であることが好ましく、0.1～5重量部（固形分換算）であることがより好ましい。水溶性高分子化合物（C）が0.05重量部（固形分換算）未満ではシリカ粒子の歩留まり率が劣り、10重量部（固形分換算）を超えても、性能の向上幅が小さく、添加量に見合った効果が得られにくい。
- [0027] 凝固剤（D）の使用量は、ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、10～50重量部（固形分換算）であり、10～45重量部（固形分換算）であることが好ましく、10～40重量部（固形分換算）であることがより好ましい。凝固剤（D）が10重量部（固形分換算）未満ではシリカ粒子の歩留まり率が劣り、50重量部（固形分換算）を超えても、性能の向上幅が小さく、添加量に見合った効果が得られにくい。
- [0028] 共凝固工程においては、共凝固させる原料系にゴムラテックス（A）の全量、シリカ粒子（B）の全量及び凝固剤（D）の全量を投入し終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物（C）の一部又は全量を投入することが重要である。
- [0029] 言い換えると、共凝固工程においては、ゴムラテックス（A）の全量、シリカ粒子（B）の全量及び凝固剤（D）の全量を接触させ終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物（C）の一部又は全量を、ゴムラテックス（A）、シリカ粒子（B）及び凝固剤（D）のうちの少なくとも一種と接

触させる。

[0030] また、共凝固工程においては、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させ共凝固させる際に、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）の全量を凝固剤（D）に接触させ終わるまでに、水溶性高分子化合物（C）を添加する、ともいえる。

[0031] すなわち、本発明の製造方法においては、ゴムラテックス（A）、シリカ粒子（B）、水溶性高分子化合物（C）及び凝固剤（D）を添加する順番、特に水溶性高分子化合物（C）を投入するタイミングが重要である。当該ゴム組成物の製造方法によれば、共凝固工程の途中で精製する必要がなく、短工程でシリカの歩留り率に優れるゴム組成物を得ることができる。

[0032] ゴムラテックス（A）、シリカ粒子（B）、水溶性高分子化合物（C）及び凝固剤（D）を添加する具体的な態様としては、例えば、

（1）ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を投入した後に、水溶性高分子化合物（C）を投入し、最後に凝固剤（D）を投入する場合、

（2）ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を投入した後に、水溶性高分子化合物（C）を投入し始めてから、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（3）ゴムラテックス（A）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、シリカ粒子（B）を投入し、最後に凝固剤（D）を投入する場合、

（4）ゴムラテックス（A）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、シリカ粒子（B）を投入し始めてから、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（5）シリカ粒子（B）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、ゴムラテックス（A）を投入し、最後に凝固剤（D）を投入する場合、

（6）シリカ粒子（B）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、ゴムラテックス（A）を投入し始めてから、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（7）水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、ゴムラテックス（A）及

びシリカ粒子（B）を投入し、最後に凝固剤（D）を投入する場合、

（8）水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を投入し始めてから、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（9）シリカ粒子（B）を投入した後に、ゴムラテックス（A）及び水溶性高分子化合物（C）を投入し、最後に凝固剤（D）を投入する場合、

（10）シリカ粒子（B）を投入した後に、ゴムラテックス（A）及び水溶性高分子化合物（C）を投入し始めてから、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（11）ゴムラテックス（A）を投入した後に、シリカ粒子（B）及び水溶性高分子化合物（C）を投入し、最後に凝固剤（D）を投入する場合、

（12）ゴムラテックス（A）を投入した後に、シリカ粒子（B）及び水溶性高分子化合物（C）を投入し始めてから、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（13）ゴムラテックス（A）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、シリカ粒子（B）及び凝固剤（D）の混合物を投入する場合、

（14）ゴムラテックス（A）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、シリカ粒子（B）を投入するのと同時に、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（15）シリカ粒子（B）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、ゴムラテックス（A）及び凝固剤（D）の混合物を投入する場合、

（16）シリカ粒子（B）及び水溶性高分子化合物（C）を投入した後に、ゴムラテックス（A）を投入するのと同時に、凝固剤（D）を別の経路から投入する場合、

（17）ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を投入した後に、水溶性高分子化合物（C）及び凝固剤（D）の混合物を投入する場合、

（18）ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を投入した後に、水溶性高分子化合物（C）を投入するのと同時に、凝固剤（D）を別の経路から

投入する場合、などが挙げられる。

[0033] 本発明においては、シリカ粒子の歩留まり率の観点から、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させ共凝固させる際に、ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）の全量を凝固剤（D）に接触させ終わるまでに、水溶性高分子化合物（C）を添加することが必要である。中でもゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させる前に、水溶性高分子化合物（C）を凝固剤（D）に添加することがより好ましい。共凝固工程は、水中で行うことが好ましい。水中で共凝固工程を行うことにより、水溶性高分子化合物（C）が水に溶解し、他の成分とより均一に混和させることができる。

[0034] 本発明において共凝固させる際の条件に特に制限はなく、pHは一般的に4～10の条件で実施されるが、シリカ粒子の歩留まり率の観点からpH5～9で共凝固させることが好ましく、pH6～8で共凝固させることがより好ましい。また、温度は一般的に0～99℃の条件で実施されるが、シリカ粒子の歩留まり率の観点から5℃～80℃の条件で共凝固させることが好ましく、10℃～60℃の条件で共凝固させることがより好ましい。

[0035] 本発明においては、公知の攪拌機、ミキサーなどを用いて混合することができる。

[0036] 本発明のゴム組成物は、共凝固させた後に、水洗、脱水、乾燥等を行うことにより製造することができるが、これらの工程については特に制限されるものではなく、一般的に用いられている方法を用いることが可能である。また、シリカの歩留り率をさらに高めることができる点から、本発明の製造方法では、洗浄を行わないことが好ましい。

[0037] 本発明のゴム組成物は、本発明のゴム組成物の製造方法により得られる。

[0038] 本発明のゴム組成物は、公知の添加剤を配合することができる。公知の添加剤としては、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、充填剤、シランカップリング剤、可塑剤、老化防止剤などが挙げられ、これらを単独または2種以上の混合物として使用することができる。

- [0039] 加硫剤は、例えば、硫黄、トリメチルチオ尿素、N, N' -ジエチルチオ尿素などの有機含硫黄化合物などがある。
- [0040] 加硫促進剤は、例えば、住友化学（株）製の商品名「ソクシノールDM」（MBTS）、同社製の「ソクシノールPX」（ZnEPDC）、同社製の「ソクシノールPZ」（ZnMDC）、同社製の「ソクシノールEZ」（ZnEDC）、同社製の「ソクシノールBZ」（ZnBDC）、同社製の「ソクシノールMZ」（ZnMBT）、同社製の「ソクシノールTT」（TMTD）等がある。
- [0041] 加硫促進助剤は、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、綿実脂肪酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物などがある。
- [0042] 充填剤としては、例えば、カーボンブラック、カオリンクレイ、ハードクレイ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ藻土などが挙げられる。
- [0043] シランカップリング剤は、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、ビス-（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィド等がある。
- [0044] 可塑剤は、例えば、パラフィン系オイル、エステル系オイル、オレフィン系オイルなどが挙げられる。
- [0045] 老化防止剤は、例えば、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどのイミダゾール類、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、N, N' -ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N' -イソプロピル-p

ーフェニレンジアミンなどのアミン類、例えば、ジ-tert-ブチル-
ークレゾール、スチレン化フェノールなどのフェノール類などがある。

[0046] 本発明のゴム組成物に追加のゴム成分を更に加えた配合物は、トレッドゴムを製造するのに適している。すなわち、本発明は、上記ゴム組成物と追加のゴム成分を含有する配合物（トレッドゴム用配合物）を適宜成形することにより、トレッドゴムを提供することもできる。

[0047] 追加のゴム成分は、上記ゴムラテックスに由来するゴム成分と同じものであってもよく、異なるものであってもよい。追加のゴム成分としては、特に限定されず、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム、溶液重合ランダムスチレン-ブタジエン共重合ゴム、高トランススチレン-ブタジエン共重合ゴム、低シスポリブタジエンゴム、高シスポリブタジエンゴム、高トランスポリブタジエンゴム、スチレン-イソプレン共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、溶液重合ランダムスチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、乳化重合スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、乳化重合スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体などのブロック共重合体等の各種ジエン系ゴム等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0048] トレッドゴム用配合物には、シリカ粒子（B）の他に、追加のフィラーを配合してもよい。追加のフィラーとしては、例えば、カーボンブラックが挙げられる。

[0049] トレッドゴム用配合物には、シランカップリング剤、軟化剤、可塑剤、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、加硫剤、加硫促進剤など、トレッドゴム用配合物において一般に使用される各種添加剤を配合することもできる。

[0050] 本発明のトレッドゴム用配合物は、通常に用いられるバンバリーミキサーやニーダー、ロール等の混合機を用いて、常法に従い混練することにより得られる。

実施例

[0051] 以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、特段の断りが無い限り、%や部は重量を基準とする。

[0052] (ゴムラテックス (A) の重合転化率の測定)

反応槽内より採取した反応液を秤量し、150℃で1時間乾燥後、再度秤量して固形分量を測定して、次式より算出することができる。

重合転化率 (%) = [(固形分量 (g) - 反応液に含まれる単量体以外の固形分量 (g)) / 反応系に添加した単量体分量 (g)] × 100

[0053] (ゴムラテックス (A) の光子相関法による平均粒子径の測定)

得られたゴムラテックス (A) の光子相関法による平均粒子径を測定した。尚、測定に際しては、F P A R - 1 0 0 0 (大塚電子製) を使用した (J I S Z 8 8 2 6)。

[0054] (ゴム組成物中のシリカ粒子の歩留まり部数、シリカ粒子の歩留まり比率)

製造したゴム組成物を空の白金るつぼに入れて秤量した後、白金るつぼを800℃に設定された電気炉に入れて10時間燃焼させる。10時間後に白金るつぼを電気炉から取り出して再度秤量する。そして、燃焼前の重量と燃焼後の重量の差をゴム組成物中のラテックスの歩留まり量、燃焼後の重量をシリカ粒子の歩留まり量とし、次式より、ラテックスの歩留まり部数100重量部に対するシリカ粒子の歩留まり部数(固形分換算)を算出した。

シリカ粒子の歩留まり部数(重量部) = (シリカの歩留まり量 (g) / ラテックスの歩留まり量 (g)) × 100

次に、算出したシリカ粒子の歩留まり部数(固形分換算)とゴムラテックスの配合部数100重量部に対するシリカ粒子の配合部数(固形分換算)から、次式より、シリカ粒子の歩留まり比率を算出した。

シリカ粒子の歩留まり比率 = (シリカ粒子の歩留まり部数(重量部) / シリカ粒子の配合部数(重量部))

[0055] (ゴムラテックス (A) の製造)

ステンレス製耐圧重合反応機にて、減圧下で純水 200 重量部、不均化ロジン酸カリウム 4.5 重量部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 0.45 重量部、ブタジエン 74 重量部、スチレン 26 部、t-ドデシルメルカプタン 0.2 重量部、第三リン酸ナトリウム 0.65 重量部、エチレンジアミン四酢酸 0.07 重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15 重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0.10 重量部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.05 重量部を混合し、5℃で重合反応を開始した。重合開始から 6 時間後に重合転化率が 0.57 に達したことを確認し、重合開始から 7 時間後にジエチルヒドロキシアミン 0.5 重量部を添加して重合反応を停止させた。反応停止時の重合転化率は 0.62 であった。水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去した後、純水で固形分濃度を 20.0 重量%に調整し、ゴムラテックス (A) を得た。

ゴムラテックス (A) の光子相関法による平均粒子径は 60 nm であった。

[0056] (シリカ粒子 (B))

攪拌機付きステンレス容器に純水 79 重量部を用意し、攪拌しながら東ソー社製「ニプシールVN3」21 重量部 (約 5 重量%の水分を含む) を添加して、シリカ水分散スラリー (固形分濃度は 20.0 重量%) を得た。

[0057] (水溶性高分子化合物 (C))

水 99 重量部に住友精化社製「PEO-8」1 重量部を溶解して、1 重量%ポリエチレンオキサイド水溶液を得た。

[0058] (凝固剤 (D))

D-1 : 純水 90 重量部に塩化ナトリウム 10 重量部を溶解した 10 重量%塩化ナトリウム水溶液。

D-2 : 純水 99 重量部に塩化カルシウム 1 重量部を溶解した 1 重量%塩化カルシウム水溶液。

[0059] (老化防止剤乳化水分散液の製造)

攪拌機をセットしたジャケット付きステンレス容器に、スチレン化フェノ

ール76、3重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム23、7重量部、純水160重量部を入れてジャケットに温水を流して60℃まで加温し、30分間攪拌して乳化させたのち室温まで冷却し、固形分濃度が38.5重量%の老化防止剤水分散液を製造した。

[0060] (ゴム組成物の製造)

実施例1～4、比較例1～3

表1に示す割合にて、25℃に調整した凝固剤(D)を攪拌機付きステンレス容器に準備し、水溶性高分子化合物(C)を添加し攪拌した。そこへ、ゴムラテックス(A)、シリカ粒子(B)、及び老化防止剤乳化水分散液を混合した水分散溶液を添加して15分間攪拌し、共凝固させてゴム組成物を得た。その後、得られたゴム組成物を100メッシュのステンレス金網でろ過し、ゴム組成物100重量部に対して2500重量部の60℃温水で3回洗浄した。メッシュに残った洗浄済みの残渣を110℃、6時間乾燥させた。得られたゴム組成物中のシリカ歩留り部数、シリカ歩留り比率を表1にまとめて示した。

[0061] 実施例5

表1に示す割合にて、ゴムラテックス(A)とシリカ粒子(B)及び老化防止剤乳化水分散液を混合した水分散溶液に、凝固剤(D)と水溶性高分子化合物(C)の混合水溶液を添加して15分間攪拌し、共凝固させてゴム組成物を得た。その後、実施例1～4と同様に洗浄、乾燥させた。

[0062] 比較例4

表1に示す割合にて、ゴムラテックス(A)とシリカ粒子(B)及び老化防止剤乳化水分散液を混合した水分散溶液を、凝固剤(D)に添加して、15分間攪拌した。その後、水溶性高分子化合物(C)を添加して15分間攪拌し、共凝固させてゴム組成物を得た。その後、実施例1～4と同様に洗浄、乾燥させた。

[0063]

[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
ゴムラテックス(A)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	老化防止剤乳化水分散液	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
シリカ粒子(B)		60	60	150	150	70	60	150	150	70
水溶性高分子化合物(C)		0.20	2.0	0.20	0.20	0.20	0	0	0	1.0
凝固剤(D)	D-1	35	35	35	-	-	35	35	-	-
	D-2	-	-	-	15	15	-	-	15	15
シリカの歩留まり部数	重量部	55	56	137	143	66	23	60	66	34
シリカの歩留まり比率		0.91	0.93	0.91	0.95	0.94	0.39	0.40	0.44	0.49

[0064] 表1から明らかなように、本発明のゴム組成物の製造方法を使用した実施例1～5は、いずれもシリカの歩留り比率が高いゴム組成物を得ることができた。

比較例1～3は、水溶性高分子化合物(C)を含んでおらず、シリカの歩留り比率の高いゴム組成物を得ることができなかった。また、比較例4では、ゴムラテックス(A)、シリカ粒子(B)及び凝固剤(D)を混合して得られる水分散液に、水溶性高分子化合物(C)を添加しており、シリカの歩留り比率が高いゴム組成物を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0065] 上記のとおり、本発明のゴム組成物の製造方法によって、シリカの歩留り比率が高いゴム組成物が得られることから、シリカ粒子の配合が必要なゴム組成物の製造工程において、作業性の大幅な改善と混練工程での必要動力エネルギーの大幅な低減にも寄与できる。すなわち、環境側面、省エネルギー側面において優れたゴム組成物の実用製造技術を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ゴムラテックス (A) とシリカ粒子 (B) とを含むゴム組成物の製造方法であって、
- ゴムラテックス (A) 及びシリカ粒子 (B) を凝固剤 (D) に接触させて共凝固させる共凝固工程を含み、
- 前記共凝固工程において、共凝固させる原料系にゴムラテックス (A) の全量、シリカ粒子 (B) の全量及び凝固剤 (D) の全量を投入し終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物 (C) の一部又は全量を投入し、
- ゴムラテックス (A) 100重量部 (固形分換算) に対して、シリカ粒子 (B) の使用量が20～200重量部 (固形分換算) であり、水溶性高分子化合物 (C) の使用量が0.05～10重量部 (固形分換算) であり、凝固剤 (D) の使用量が10～50重量部 (固形分換算) である、ゴム組成物の製造方法。
- [請求項2] ゴムラテックス (A) 及びシリカ粒子 (B) を凝固剤 (D) に接触させる前に、水溶性高分子化合物 (C) と凝固剤 (D) とを予め混合し、水溶性高分子化合物 (C) の存在下でゴムラテックス (A) 及びシリカ粒子 (B) を凝固剤 (D) に接触させる、請求項1に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項3] ゴムラテックス (A) が、乳化重合共役ジエン系ゴムラテックスを含む請求項1又は2に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項4] 水溶性高分子化合物 (C) がポリアルキレンオキサイドを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法により得ることができるゴム組成物。
- [請求項6] 請求項5に記載のゴム組成物を含有する、トレッドゴム用配合物。
- [請求項7] ゴムラテックス (A) とシリカ粒子 (B) とを含むゴム組成物におけるシリカの歩留り比率を向上する方法であって、

ゴムラテックス（A）及びシリカ粒子（B）を凝固剤（D）に接触させて共凝固させる共凝固工程を含み、

前記共凝固工程において、共凝固させる原料系にゴムラテックス（A）の全量、シリカ粒子（B）の全量及び凝固剤（D）の全量を投入し終わる時点と同時又はその前に、水溶性高分子化合物（C）の一部又は全量を投入し、

ゴムラテックス（A）100重量部（固形分換算）に対して、シリカ粒子（B）の使用量を20～200重量部（固形分換算）とし、水溶性高分子化合物（C）の使用量を0.05～10重量部（固形分換算）とし、凝固剤（D）の使用量を10～50重量部（固形分換算）とする、ゴム組成物におけるシリカの歩留り比率向上方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/070819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/21(2006.01)i, C08C1/14(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L21/02(2006.01)i, C08L71/02(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)
 C08J3/00-3/28, C08K3/00-3/08, C08L1/00-101/14, C08C1/14

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y A	WO 2014/038650 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 13 March 2014 (13.03.2014), claims 3 to 5; paragraphs [0007], [0008], [0020] to [0025], [0041], [0042], [0044], [0045]; examples & EP 2883901 A1 claims 3 to 5; paragraphs [0007], [0008], [0020] to [0024], [0041], [0042], [0044], [0045]; examples & CN 104540879 A	1, 3-7 6 2

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 08 October 2015 (08.10.15)	Date of mailing of the international search report 20 October 2015 (20.10.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2004/067625 A1 (Tokuyama Corp.), 12 August 2004 (12.08.2004), claims 1, 3, 9, 10; page 6, lines 3 to 7; page 9, line 1 to page 10, line 20; page 18, lines 22 to 25; page 51, lines 9 to 14; examples 2, 10 to 16 & US 2007/0037916 A1 claims 1, 3, 9, 10; paragraphs [0036], [0052] to [0063], [0105], [0252], [0253]; examples 2, 10 to 16 & EP 1589069 A1 & KR 10-2005-0097499 A & CN 1745134 A	1, 3, 5-7 6 2, 4
X Y A	US 4366285 A (Chemische Werke Huls, A.G.), 28 December 1982 (28.12.1982), claim 1; column 4, lines 32 to 60; examples; tables & DE 2906215 A1	1, 3, 5, 7 6 2, 4
A	JP 2012-162584 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claim 1; paragraphs [0014] to [0019] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08J3/21(2006.01)i, C08C1/14(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L21/02(2006.01)i, C08L71/02(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. C08J3/00-3/28, C08K3/00-3/08, C08L1/00-101/14, C08C1/14

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 請求項の番号
X Y A	WO 2014/038650 A1（住友ゴム工業株式会社） 2014.03.13, 請求項 3-5, [0007], [0008], [0020]-[0025], [0041], [0042], [0044], [0045], 実施例 & EP 2883901 A1 請求項 3-5, [0007], [0008], [0020]-[0024], [0041], [0042], [0044], [0045], 実施例 & CN 104540879 A	1, 3-7 6 2

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 08.10.2015	国際調査報告の発送日 20.10.2015
--------------------------	--------------------------

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） 増田 亮子 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4F	5580
--	---	----	------

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 請求項の番号
X	WO 2004/067625 A1 (株式会社トクヤマ)	1, 3, 5-7
Y	2004.08.12, 請求項 1, 3, 9, 10, 第 6 頁第 3-7 行,	6
A	第 9 頁第 1 行-第 10 頁第 20 行, 第 18 頁第 22-25 行, 第 51 頁第 9-14 行, 実施例 2, 10-16 & US 2007/0037916 A1 請求項 1, 3, 9, 10, [0036], [0052]-[0063], [0105], [0252], [0253], 実施例 2, 10-16 & EP 1589069 A1 & KR 10-2005-0097499 A & CN 1745134 A	2, 4
X	US 4366285 A (Chemische Werke Huls, A.G.)	1, 3, 5, 7
Y	1982.12.28, 請求項 1, 第 4 欄第 32-60 行, 実施例, 表	6
A	& DE 2906215 A1	2, 4
A	JP 2012-162584 A (横浜ゴム株式会社) 2012.08.30, 請求項 1, [0014]-[0019] (ファミリーなし)	1-7