

(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2006-36918

(P2006-36918A)

(43) 公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 3/22 (2006.01)	CO8J 3/22 CEQ	4FO70
B29B 7/90 (2006.01)	B29B 7/90	4F201
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 Z	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-218744 (P2004-218744)	(71) 出願人	000006714 横浜ゴム株式会社
(22) 出願日	平成16年7月27日 (2004.7.27)		東京都港区新橋5丁目36番11号
		(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100105706 弁理士 竹内 浩二
		(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新たなシリカ配合系のゴム組成物マスターバッチの製造方法を提供する。

【解決手段】 ジエン系ゴム、シリカおよびその他の充填剤、およびその他ゴム薬を配合したシリカ配合系ゴム組成物マスターバッチを製造する二段階混合ステップ法において、第一段混合として、密閉式混合機に、ジエン系ゴムの総量100重量部の内の60～95重量部、シリカ35～120重量部およびその他の充填剤0～50重量部よりなり当該シリカとその他の充填剤の総量で60～150重量部、シリカ配合量に対して3～15重量%の含硫黄シランカップリング剤、並びに加硫系の配合剤を除くその他ゴム薬を充填して、90～150の温度下で10～500秒間混合し、しかる後に連続して、第二段混合として、前記ジエン系ゴムの残量部を添加して、105～165下で10～500秒間混合することを特徴とするゴム組成物マスターバッチの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム、シリカおよびその他の充填剤、およびその他ゴム薬を配合したシリカ配合系ゴム組成物マスターバッチを製造する二段階混合ステップ法において、第一段混合として、密閉式混合機に、ジエン系ゴムの総量 100 重量部の内の 60 ~ 95 重量部、シリカ 35 ~ 120 重量部およびその他の充填剤 0 ~ 50 重量部よりなり当該シリカとその他の充填剤の総量で 60 ~ 150 重量部、シリカ配合量に対して 3 ~ 15 重量%の含硫黄シランカップリング剤、並びに加硫系の配合剤を除くその他ゴム薬を充填して、90 ~ 150 の温度下で 10 ~ 500 秒間混合し、しかる後に連続して、第二段混合として、前記ジエン系ゴムの残量部を添加して、105 ~ 165 下で 10 ~ 500 秒間混合することを特徴とするゴム組成物マスターバッチの製造方法。 10

【請求項 2】

前記第一段混合における混合機中のマスターバッチ充填率が 45 ~ 65 % である、請求項 1 に記載のゴム組成物マスターバッチの製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 により得られたゴム組成物マスターバッチに対し、加硫用配合剤を配合してなるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のゴム組成物が、前記シリカおよびその他の充填剤の総量に対してシリカを 50 重量%以上含むことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ配合系のタイヤ用ゴム組成物に関し、更に詳細には、生産性を悪化させずに多量のシリカを効率よく分散させることが可能で、かつ引張強さおよび耐摩耗性を大幅に向上させる、シリカ配合系のタイヤ用ゴム組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、シリカ配合ゴムでは、混合機中でシランカップリング剤とシリカを反応させる必要があり、十分な反応を行うためには混合時間を長くする必要がある。この反応を促進させることによってシリカの分散性も向上する。また、シリカを効率よく分散させるためには、混合機内のゴムの充填率を低くしたほうが効果的であることが知られているが、生産性の観点からは好ましくなかった。したがって、生産性を悪化させずに、短時間でシリカを効率よく分散させるゴム組成物の製造方法が望まれている。 30

【0003】

従来、ゴム組成物中にシリカを効率よく分散させる先行技術として、1) NBR とシリカ等の微粒子充填剤をゴム成分の分割混合により混合して、同一組成でも、より高い粘弾性温度 - 周波数特性を示すゴム組成物を得る技術 (特許文献 1)、2) 第 1 の架橋可能な不飽和鎖ポリマーをカーボンブラックと共に 130 ~ 180 で均質混合し、続いてシリカおよび第 2 の架橋可能な不飽和鎖ポリマーを混合して、マトリクス中に強化充填剤を均質に混合する技術 (特許文献 2)、および 3) 第一の混合工程で、ゴム成分、シリカおよびカーボンブラック、シランカップリング剤、ポリシロキサン化合物を機械的に 145 ~ 160 で 30 秒 ~ 5 分間混合し、次いで、第二の混合工程で、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤などを 140 ~ 160 で 30 秒 ~ 5 分間混合し、そして第三の混合工程で硫黄および加硫促進剤を加硫温度以下で混合する、耐ウェット性、耐摩耗性に優れたタイヤ用ゴム組成物を得る技術 (特許文献 3) が知られている。 40

【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 335901 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 119450 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 220492 号公報 50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明では、従来のゴム混練設備をそのまま使用でき、かつその混合条件を大幅に変えることなく、ゴム中へのシリカを短時間で、かつ効率よく分散させることが可能となり、また得られるゴム組成物の特性も大幅に向上する、シリカ配合系のゴム組成物マスターバッチの製造方法、およびそれにより得られるタイヤ用ゴム組成物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】

本発明によれば、ジエン系ゴム、シリカおよびその他の充填剤、およびその他ゴム薬を配合したシリカ配合系ゴム組成物マスターバッチを製造する二段階混合ステップ法において、第一段混合として、密閉式混合機に、ジエン系ゴムの総量100重量部の内の60～95重量部、シリカ35～120重量部およびその他の充填剤0～50重量部よりなり当該シリカとその他の充填剤の総量で60～150重量部、シリカ配合量に対して3～15重量%の含硫黄シランカップリング剤、並びに加硫系の配合剤を除くその他ゴム薬を充填して、90～150の温度下で10～500秒間混合し、しかる後に連続して、第二段混合として、前記ジエン系ゴムの残量部を添加して、105～165下で10～500秒間混合することを特徴とするゴム組成物マスターバッチの製造方法が提供される。

【0007】

また、本発明によれば、上記ゴム組成物マスターバッチに対し、硫黄および加硫促進剤などの加硫用配合剤を配合してなるタイヤ用ゴム組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明によるゴム組成物マスターバッチの製造方法によれば、第一段混合として、密閉型混合機中で、所定配合量のゴム分の一部、シリカその他の充填剤、シランカップリング剤、およびその他ゴム薬とを、予め所定温度下、短時間で均質混合させ、しかる後に、第二段混合として、この混合物中に連続して（混合機から放出しないで）残余のゴムを投入して、更に所定温度下で短時間混合することによって、極めて効率よく、しかも生産性を落とすことなく、分散性に優れた良好な特性をもつシリカ配合ゴム組成物マスターバッチが得られることを見出したものである。

【0009】

本発明によるゴム組成物マスターバッチの製造方法では、その第一段混合工程において、バンバリー又はニーダー等の密閉型混合機中に、ジエン系ゴムの総量100重量部の内の60～95重量部、シリカ35～120重量部およびカーボンブラック等のその他の充填剤0～50重量部よりなり当該シリカとその他の充填剤の総量で60～150重量部、シリカ配合量に対して3～15重量%の含硫黄シランカップリング剤、並びに加硫系の配合剤を除くその他ゴム薬の所定量とを投入して、90～150の温度下で、10～500秒間混合する。その後連続して、第二段混合工程において、速やかに密閉型混合機の投入口から残余のジエン系ゴム40～5重量部を投入し、引き続いて105～165の温度下で、10～500秒間混合を行い、その完了後に、ゴムマスターバッチとして混合機から放出することにより、所望のゴム組成物マスターバッチが得られる。

【0010】

本発明の前記第一混合工程において、ジエン系ゴムの総量の内の60～95重量部と所定量のシリカその他の充填剤とを予め混合するときは、従来の混合法とは異なり、ゴム分を減らしてシリカなどの充填剤と混合することになるので、結果的に、この充填剤の配合比率が上がって、高剪断力を与えながら混合することが可能となる。また、ゴム分が少ないために必然的に低充填率で混合することになるので、結果的にシリカを効率よく分散させるのに有利であり、また混合時での温度上昇も低く抑えられる。そして、第二段混合工程において、残余のゴムを添加して混合するので、放出時には、通常のゴム充填率となる

10

20

30

40

50

ため、結果的に、ゴム組成物マスターバッチの生産性は従来と変わらず、悪化しない。

【0011】

また、本発明の前記第一段混合工程において、ゴム分の配合量を総ジエン系ゴム配合量100重量部の内の60～95重量部としたのは、この範囲内であれば、効率よく充填剤およびその他ゴム薬との均質混合が可能となるためであり、このゴム分の配合量が所定ジエン系ゴムの60重量部未満では、充填剤の配合比率が高くなり過ぎるためにゴムが硬くなり、第二段混合で、残余のゴムを添加したときに、これと混ざりにくくなるので好ましくなく、また、95重量部を超えると、切断力を上げる効果、充填率を下げる効果が不十分となるので好ましくない。更に、この第一段混合工程で混合を行う際の充填率（混合機の空隙容積に対する混合物の体積比率）を45～65%にすることが、分散効果をより良好にするために好適である。 10

【0012】

また、本発明の前記第一段混合工程においてジエン系ゴムに配合するシリカなどの充填剤量としては、シリカ35～120重量部およびカーボンブラックその他の充填剤0～50重量部よりなり当該シリカとその他の充填剤の総量を60～150重量部とする。シリカの配合量を35～120重量部としたのは、本発明では、特にシリカの高配合系ゴム組成物を得ることを意図しているからである。シリカの配合量が120重量部を超えると、本発明方法によってもこれを均一分散させることが難しく、好ましくない。このシリカなどの充填剤の全充填剤量に対するシリカの配合割合は、50～100重量%、好ましくは55～95重量%とすることが好ましい。シリカの配合割合が50重量%未満であると、所望の分散改善効果が見られるものの、明確ではなくなる。 20

【0013】

また、本発明の前記第一段混合工程および第二段混合工程における混合条件としては、同じ密閉型の混合機中で、第一段混合工程では90～150の温度下で、10～500秒間、そして第二段混合工程では105～165の温度下で、10～500秒間混合することが必要である。更に、この第一段混合工程および第二段混合工程での混合操作は、連続して行うこと、つまり第一段の混合操作が終了した時点で混合機のラムを上げ残りのゴム分を投入し、直ちに第二段の混合操作に入ることが必要である。第一段混合工程におけるジエン系ゴムや充填剤などの添加順序は、特に限定されるものではなく、所定の量を適宜添加してもよい。混合に先立ち、配合剤の取り込みをよくするためにジエン系ゴムだけを10～60秒間混合するステージを設けてもよい。所定の配合量を満たしていれば、充填剤、配合剤の一部を第二段混合工程で添加してもよい。 30

【0014】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記した第一段混合および第二段混合により得られたゴム組成物マスターバッチと硫黄および加硫促進剤などの加硫系配合剤とを、例えば、オープンロールなどを用いて更に混合するなどの従来手法によって容易に得ることができる。

【0015】

本発明におけるジエン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）等のジエン系合成ゴムを単独で、あるいはこれら二種以上を併用して用いることができる。 40

【0016】

本発明に用いる無機充填剤としては、各種シリカ、カーボンブラックの外、例えば、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリコンカーバイド、メタケイ酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム等の無機粉体が挙げられる。

【0017】

また、本発明に用いられる含硫黄シランカップリング剤としては、例えば、3-メルカプト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 50

スルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド、トリメトキシシリルプロピル-メルカプトベンゾチアゾールテトラスルフィド、トリエトキシシリルプロピル-メタクリレート-モノスルフィドおよびジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィドなどが挙げられる。

【0018】

本発明に用いられるその他のゴム薬などの配合剤としては、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に配合されている各種配合剤が挙げられ、かかるゴム薬などの配合剤の配合量は、本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

10

【実施例】

【0019】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例によって限定するものでないことは言うまでもない。

【0020】

実施例1～2および比較例1～2

実施例1および2では、以下の表1に示す第一段混合工程の各例におけるそれぞれの成分を1.7Lの密閉型パンバリーミキサー中に投入し、温度150℃になるまで約2分30秒間混合し、150℃になったところでラムを上げ、直ちに第二段混合で、残りのゴム成分を投入して、更に温度160℃になるまで約1分間混合し、放出した。この放出したマスターバッチに、更に表1に示す加硫促進剤と硫黄を加え、オープンロールで最終的に約1.5分間混練して、ゴム組成物を得た。これに対して、比較例1および2では、常法に則り、以下の表1に示す架橋促進剤および硫黄を除く各成分の全てを1.7Lの密閉型パンバリーミキサーに一度に投入し、3～5分間混合して160℃に達したときに放出した。この放出したマスターバッチに、更に表1に示す加硫促進剤と硫黄を加え、オープンロールで最終的に約1.5分間混練して、ゴム組成物を得た。

20

【0021】

試験サンプル

上記実施例1, 2および比較例1, 2により得られたゴム組成物を、それぞれ、15cm×15cm×0.2cmの金型(引張強さ)および16.5cm×6cm×0.5cmの金型(フィラー分散、ランボーン摩耗)中で、160℃の温度下で30分間プレス加硫して、試験片(ゴムシート)を作製し、以下の試験に供した。

30

【0022】

試験法

1) フィラー分散TWA: スエーデン Opti Grade 社製カーボン分散測定装置ディスプレイグレーダーを用いて、Total White Area (TWA) 値(%)を求めた。数値が小さい程、分散不良塊が少なく、分散が良好であることを示す。

2) 引張強さ: JIS K 6251に準拠して測定した。数値が大きい程、強度が高く、良好であることを示す。

3) 耐ランボーン摩耗性: ランボーン摩耗試験機を用いて、JIS K 6264に準拠し、荷重1.5kg、スリップ率50%の条件にて測定した。(比較例1または2の摩耗量)×100/(実施例1または2の摩耗量)として例1または例2同士で指数表示した。指数値が大きい程、耐摩耗性は良好である。

40

【0023】

結果を、以下の表1に示す。

【表 1】

表 1

	比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2
＜第一段混合配合＞				
SBR-1 ¹⁾	110	75.6		
SBR-2 ²⁾			110	75.6
BR ³⁾	20	20	20	20
シリカ ⁴⁾	74	74	74	74
シランカップリング剤 ⁵⁾	5.9	5.9	5.9	5.9
カーボンブラック ⁶⁾	8	8	8	8
老化防止剤 ⁷⁾	1	1	1	1
酸化亜鉛 ⁸⁾	3	3	3	3
ステアリン酸 ⁹⁾	1	1	1	1
＜第二段混合配合＞				
SBR-1 ¹⁾		34.4		
SBR-2 ²⁾				34.4
＜最終混合配合＞				
加硫促進剤-1 ¹⁰⁾	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤-2 ¹¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄 ¹²⁾	1.7	1.7	1.7	1.7
＜特性＞				
フィラー分散 TWA (%)	10.1	4.1	9.0	4.9
引張強さ (MPa)	16.7	18.6	22.9	25.3
耐ランボーン摩耗性 (指数)	100	145	100	121

(註)

- 1) : VSL 5025 (Bayer 製)、37.5phr 油展
- 2) : Nipol 9528R (日本ゼオン製)、37.5phr 油展
- 3) : Nipol 1220 (日本ゼオン製)、非油展
- 4) : Nipsil AQ (日本シリカ工業製)、湿式シリカ
- 5) : Si 69 (デグッサ製)
- 6) : シースト 7HM (東海カーボン製)
- 7) : SANTOFLEX 6PPD (FLEXSYS 製)
- 8) : 酸化亜鉛 3 種 (正同化学工業製)
- 9) : ビーズステアリン酸 (日本油脂製)
- 10) : ノクセラー NS-P (大内新興化学工業製)
- 11) : サンセラー D-G (三新化学工業製)
- 12) : 金華印油入微粉硫黄 (鶴見化学工業製)

【0024】

上記表 1 の結果からみて、本発明の二段階混合法により得られたシリカ配合系ゴム組成物では、従来法によるものに比して、シリカの分散度が極めて良好であり、引張強さおよび耐摩耗性等の点でゴム特性が大幅に向上していることが分る。

【産業上の利用可能性】

【0025】

よって、本発明により得られるゴム組成物は、これをタイヤ用ゴム組成物として使用すれば有効である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 9 K 21/00 (2006.01) B 2 9 K 21:00

(72)発明者 網野 直也

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4F070 AA06 AC23 AE01 AE02 AE08 FB04 FB06 FB07
4F201 AA45 AB03 AB11A AB17 AB22 AC08A AH20 AR06 AR11 BA01
BC01 BC02 BC12 BC37 BD08 BK01 BK74 BQ50 BQ57
4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091 DJ016 EX087 FD016 FD147
GN00