

(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9月22日(22.09.2016)



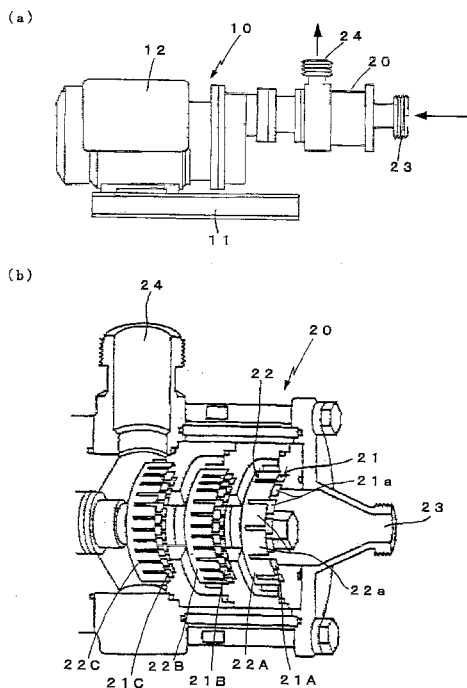
(10) 国際公開番号
WO 2016/148299 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/215 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058842
- (22) 国際出願日: 2016年3月18日(18.03.2016)
- (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 2015-056561 2015年3月19日(19.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柳澤 泰斗(YANAGISAWA Yasuto); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 神田 ゆかり(KANDA Yukari); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 藁谷 重信(WARAGAI Shigenobu); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 松尾 領丸(MATSUO Osamaru); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目1番1号 K A 1 1 1ビル 5階 藤本特許法律事務所内 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MIXTURE

(54) 発明の名称: 混合物の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a mixture, the method including a step for mixing a slurry and a liquid rubber, the slurry being obtained by dispersing a filler including carbon black, and the liquid rubber being obtained by dispersion or the like of a rubber component. In this manufacturing method, the average amount of acidic functional groups on the surface of the carbon black ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) in the slurry is 0.40 to less than 3.00, the pH of the slurry is 8 or higher, the sum of the solid component concentrations of the slurry and the liquid rubber is 20% by mass or less, the mixing device used has one or more rotors arranged so as to be able to rotate in a rotary shaft direction and one or more stators arranged so as to be unable to rotate, the rotor and the stator have a plurality of projections arranged annularly about the rotary shaft, the ring formed by the projections is formed in one or multiple concentric stages, and the slurry and the liquid rubber are mixed by passing between the rotor and the stator in a state in which the rotor is rotating.

(57) 要約: カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散等させてなるゴム液とを混合する工程を含む混合物の製造方法を提供する。この製造方法は、スラリー中のカーボンブラックの表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) が 0.40 以上 3.00 未満で、スラリーの pH が 8 以上で、スラリーとゴム液との固形分濃度の総和を 20 質量% 以下とし、用いる混合装置は、回転軸方向に回転可能に配置される 1 個以上の回転子と、回転不能に配置される 1 個以上の固定子を有し、かつ、回転子と固定子は回転軸を中心に環状に配置される複数の突起を有し、該突起により形成される環が同心円状に一段又は多段に形成されたものであり、前記スラリーとゴム液とを、回転子が回転する状態で回転子と固定子の間を通過させることによって混合を行うこ

とにより製造する。

WO 2016/148299 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：混合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどの混合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来からゴム製造の分野において、カーボンブラック等の充填材を含有するゴム組成物を製造する際の加工性や充填材の分散性を向上させるために、ウェットマスターバッチを用いることが知られている。

ウェットマスターバッチは、一般に、天然ゴムや合成ゴムのラテックスに任意で界面活性剤や水等を加えてゴムラテックス溶液を調合準備する任意のゴムラテックス溶液調合工程と、カーボンブラック等の充填材を水等の溶媒に分散させたスラリー溶液を調合準備する充填材スラリー調製工程と、これらの工程で調合されたゴムラテックス溶液と充填材スラリーとを連続的に混合・凝固させ凝固物を含有する凝固液を形成する混合・凝固工程と、形成された凝固液から凝固物だけを分離して取り出す固液分離工程と、分離した凝固物からこれに付着し若しくは含まれる凝固剤等の不純物を洗浄して除去する洗浄工程と、洗浄した凝固物の内部空隙に充填している水分を除く脱水工程と、脱水した凝固物を乾燥させる乾燥工程と、乾燥させた凝固物を粒状やシート状等の所望の形状に成型して製品としてのウェットマスターバッチを形成する任意の成型工程とを経て製造されている。

[0003] ウェットマスターバッチを用いる場合、従来の固相で混合するゴム組成物に比べ、充填材の分散性に優れ、加工性や補強性などのゴム物性に優れるゴム組成物が得られる特徴を有する。ウェットマスターバッチを用いたゴム組成物を原料とすることで、例えば、転がり抵抗が低減され、耐疲労性や耐摩耗性に優れたタイヤなどのゴム製品を製造することができるものとなる。

[0004] ところで、ウェットマスターバッチを製造する際、最終的な加硫ゴムの物

性向上を実現するにはウェットマスターバッチの段階で十分に分散を確保する必要がある。分散をとる工程は、従来二段階にわたっており、混合工程と混練工程（二軸押出工程）を経由して分散を確保しているが、混練工程のみで分散を実現することが望ましい姿である。

固相で混合するゴム組成物に比べて、分散性が優れている点を踏まえると、ラテックスとカーボンスラリーを混合・凝固する混合・凝固工程の段階で、カーボンブラックとゴムラテックス溶液が十分に混合されていることが重要である。

カーボンブラックとゴムラテックス溶液が十分に混合する手法としては、原料であるカーボンブラックスラリー溶液の分散状態に着目し、カーボンブラックの粒度分布を最適化することにより、最終的な加硫ゴムの物性向上を図る手法が報告されている。

[0005] 例えば、1) カーボンブラックなどの充填材をあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液と、天然ゴムラテックスとを混合する工程を含むウェットマスターバッチの製造方法であって、スラリー溶液中の充填材の粒度分布を90体積%粒径(D90)で30 μ m以下に調整したウェットマスターバッチの製造方法(例えば、特許文献1参照)、

2) 天然ゴムウェットマスターバッチゴム組成物として、例えば、カーボンブラックをあらかじめ水中に分散させたスラリー溶液と天然ゴムラテックスとを高圧で衝突させて混合させる製造方法により得られた天然ゴムウェットマスターバッチゴム組成物(例えば、特許文献2参照)などが知られている。

上述した特許文献1及び2などのゴムウェットマスターバッチの製造方法において、任意の混合機を用いて、充填材含有ゴム凝固物を加熱しつつ混練・脱水する方法が挙げられる。かかる混練・脱水方法では、混練時の機械的エネルギーを高めるほど、脱水後に得られるゴムウェットマスターバッチの分散性を向上することができる。

[0006] しかしながら、脱水時に加える熱量および/または機械的エネルギーが多

くなると、得られるゴムウエットマスターバッチのポリマー分子鎖の切断などを引き起こし、最終的に得られるゴム組成物の加硫ゴム特性が悪化する場合があるなどの課題がある。

[0007] 一方、上記以外のゴムウエットマスターバッチの製造方法としては、例えば、

3) 第一混練機として二軸押出機を使用しつつ、ゴム成分と充填材を含むゴムウエットマスターバッチを乾燥・捏和し、その後、第二混練機バンバリーミキサーを使用して、さらにゴム薬品を混合することを特徴とするゴム薬品含有マスターバッチの製造方法（例えば、特許文献3参照）

4) 脱水工程後に得られたゴム凝固物に対し、少なくとも約0.3MJ/kg（約249W/kg）の機械的エネルギーを付与しつつ、素練り工程を実施し、引き続き、約0.9MJ/kg（約83W/kg）の機械的エネルギーを付与しつつ、追加の素練り工程を実施するエラストマー複合材の製造方法（例えば、特許文献4参照）などが知られている。

[0008] しかしながら、上記特許文献3の製造方法では、二軸押出機を使用して、充填材含有ゴム凝固物を乾燥・捏和してゴムウエットマスターバッチを製造するため、ゴムウエットマスターバッチに付与される機械的エネルギーが大きくなり、ゴム成分の劣化を引き起こす恐れがあるなどの課題がある。

また、上記特許文献4の製造方法においても、ゴムウエットマスターバッチに付与される機械的エネルギーが大きくなり、ゴム成分の劣化を引き起こす傾向があるなどの課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2004-99625号公報（特許請求の範囲、実施例等）
特許文献2：特開2009-41026号公報（特許請求の範囲、実施例等）
特許文献3：特開2010-65126号公報（特許請求の範囲、実施例等）
特許文献4：特表2011-511148号公報（特許請求の範囲、実施例等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記従来技術の課題及び現状に鑑み、これを解消しようとするものであり、ゴム成分の物性を低下等させずに、カーボンブラック等の充填材の分散を大幅に向上することができるカーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどの混合物の製造方法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

[0011] 本発明者らは、上記従来の課題等について、これを解決すべく、鋭意検討したところ、カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とを混合する混合工程を含む混合物の製造方法において、特定物性のカーボンブラックを用いると共に、前記混合工程に用いる混合装置として、特定の混合装置、混合方法などを採用することによって、上記目的のカーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどの混合物、この混合物を用いたゴム組成物の製造に好適な混合物の製造方法が得られることを見出し、本発明を完成させるに至ったのである。

[0012] すなわち、本発明は、次の(1)～(3)に存する。

(1) カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とを混合する混合工程を含む混合物の製造方法であって、前記カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリー中のカーボンブラックは、表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) が 0.40 以上 3.00 未満で、スラリーの pH が 8 以上であり、かつ、前記カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液との固形分濃度の総和が 20 質量% 以下であり、前記混合工程に用いる混合装置が、回転軸方向に回転可能に配置される 1 個または複数個の回転子と、前記回転軸方向に回転不能に配置される 1 個または複数個の固定子を有し、かつ、前記回転子と固定子は、回転軸を中心に環状に配置される複数の突起を有し、前記突起により形成される環が同心

円状に一段又は多段に形成されており、前記回転子と固定子の前記突起が、交互に組み合わさるように対向しており、前記固形分濃度の総和が20質量%以下となるスラリーとゴム液とを、前記回転子が回転する状態で前記回転子と固定子の間を通過させることによって混合工程を行うことを特徴とする混合物の製造方法。

(2) 前記混合工程において前記回転子の周速が3~16 m/sであることを特徴とする上記(1)に記載の混合物の製造方法。

(3) 前記混合工程で製造された混合物は、スタティックミキサーで連続して凝固される凝固工程を経ることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の混合物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ゴム成分の物性を低下や劣化等をさせずに、カーボンブラック等の充填材の分散性を大幅に向上することができるカーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどの混合物が効率良く製造できる混合物の製造方法が提供される。

また、混合工程における回転子の周速を3~16 m/sとすることにより、混合分散を効率良く行うことができると共に、カーボンブラック等の充填材の分散性を更に大幅に向上させることができる。

更に、前記混合工程で製造された混合物を、スタティックミキサーで連続して凝固される凝固工程を経ることにより、原料(スラリー、ゴム液)の調製から、カーボンブラック等の充填材の分散性の大幅な向上、その混合物の連続凝固が効率良く行うことができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の混合物の製造方法に用いる混合装置の一例を示す概略図面であり、(a)は正面図、(b)は混合部の要部を斜視図態様で示す部分斜視図である。

[図2]本発明の混合物の製造方法の一例を示す工程図である。

[図3]本発明による混合工程で製造された混合物をスタティックミキサーで連

続して凝固する凝固工程の一例を示す概略図面である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態について、具体的に詳述する。

本発明の混合物の製造方法は、カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とを混合する混合工程を含む混合物の製造方法であって、前記カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリー中のカーボンブラックは、表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) が 0.40 以上 3.00 未満で、スラリーの pH が 8 以上であり、かつ、前記カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液との固形分濃度の総和が 20 質量% 以下であり、前記混合工程に用いる混合装置が、回転軸方向に回転可能に配置される 1 個または複数個の回転子と、前記回転軸方向に回転不能に配置される 1 個または複数個の固定子を有し、かつ、前記回転子と固定子は、回転軸を中心に環状に配置される複数の突起を有し、前記突起により形成される環が同心円状に一段又は多段に形成されており、前記回転子と固定子の前記突起が、交互に組み合わさるように対向しており、前記固形分濃度の総和が 20 質量% 以下となるスラリーとゴム液とを、前記回転子が回転する状態で前記回転子と固定子の間を通過させることによって混合工程を行うことを特徴とするものである。

[0016] 図 1 及び図 2 は、本発明の混合物の製造方法に用いる混合装置、工程図の一例を示す図面である。この混合装置を使用した場合を例にして図面を参照しながら、以下に、その実施形態の一例を詳述する。

用いることができる混合装置 10 としては、例えば、図 1 (a) に示すように、少なくとも基台 11 に機構部 12 と、混合部 20 とを備え、機構部 12 には混合部 20 の混合分散を行うモーターなどの駆動機構を有するものが挙げられる。

[0017] 本実施形態では、例えば、図 2 に示される工程図 (フロー) により混合物が製造されることとなる。図 1 (a) 及び図 2 に示すように、カーボンブラ

ックを含む充填材を分散させてなるスラリーを調製するスラリー調製槽 1 と、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液を調製するゴム液調製槽 2 とを有し、上記各調製槽 1, 2 で調製されたスラリー 1 a とゴム液 2 a とはライン 3 a, 3 b, ポンプ 4 a, 4 b により、混液ライン 3 c を介して混合装置 10 に供給され、混合装置 10 の混合部 20 でカーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリー 1 a と、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液 2 a とが混合分散されて混合物 30 が製造されるものである。なお、ライン 3 a, 3 b 上には、図示しないが流量調整弁、圧力計等を有するものである。また、上記混合装置 10 で得られる混合物 30 は、後述するように凝固工程（連続凝固工程）、DRY 工程（固液分離、乾燥）を経て、マスターバッチが得られるものとなる。

[0018] 用いるカーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリー 1 a は、水中にカーボンブラック、シリカなどの無機充填材等を分散したスラリー溶液であり、例えば、調製槽 1 等に所定量の下記特性のカーボンブラックを含む充填材と水とを入れ、ホモキサーなどの混練機で一定時間攪拌することで調製することができる。

このスラリー溶液を製造する工程において用いるカーボンブラックは、表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) が 0.40 以上 3.00 未満である。

この表面平均酸性官能基量が 0.40 以上とすることにより、スラリー溶液の粒子径分布を微細にすることができ、表面平均酸性官能基量を 3.00 未満とすることにより、ポリマー（ゴム）との補強性を高度に維持することができるものとなる。なお、表面平均酸性官能基量が 0.40 未満のカーボンブラックでは、本発明の効果を発揮できないものとなる。

好ましくは、カーボンブラックの表面平均酸性官能基量は、スラリー溶液の粒子径分布の微細化、及び補強性の低下防止の観点から、0.40 以上 2.00 以下であることがより好ましく、0.4 以上 1.5 以下であることがさらに好ましい。

この特性のカーボンブラックは、表面に酸性官能基を導入することによっ

て、水との親和性を上げることで微細化を達成することができる。

[0019] 酸性官能基量を定量する手段としては、例えば、Boehmらが提案する下記方法が挙げられる。

<Boehmらの方法>

カーボンブラック10gと0.01mol/Lの C_2H_5ONa 水溶液50gをフラスコ中で2時間攪拌後、22時間室温で静置する。静置後、さらに30分間攪拌してから濾過し、濾液を回収する。回収した濾液25mLを0.01mol/Lの HCl 水溶液で中和滴定し、pHが4.0に到達するまでに要する HCl 水溶液量(mL)を測定する。該 HCl 水溶液量と下記式(1)から表面平均酸性官能基量(ミリ当量/kg)を算出する。

$$\text{酸性官能基量} = (25 - \text{HCl水溶液量}) \times 2 \quad \dots\dots (1)$$

本発明(後述する実施例等を含む)において、表面平均酸性官能基量は、上記方法にて測定した酸性官能基量を窒素吸着比表面積で除した値であり、単位面積当たりの当量($\mu eq/m^2$)で示される。

(窒素吸着比表面積)

窒素吸着比表面積は、JIS K 6217(1997)に準じて測定する。

[0020] この特性のカーボンブラックは、コロイダル特性及び表面酸性官能基の効果が影響して微細化しやすくなるという観点から、ジブチルフタレート吸油量(DBP吸油量)(mL/100g)が100以下であることが好ましい。

また、この特性のカーボンブラックは、ゴム補強性の観点から、統計的厚さ比表面積(STSA: Statistical Thickness Surface Area)(m^2/g)が30以上300以下であることが好ましい。

このSTSA(m^2/g)が120以上のカーボンブラックでスラリー溶液を製造する場合には、水とカーボンブラックを先に混ぜると再凝集しやすくスラリー微粒化頻度が十分確保できないことがある。そこで、STSA(m^2/g)が120以上である場合、水と塩基を混ぜた塩基性水溶液にカーボン

ブラックを分散させることが好ましい。

水と塩基を混ぜた塩基性水溶液であることによって、STSA (m^2/g) が120以上のカーボンブラックであっても、十分なスラリー微粒化頻度が得られる。ここで、十分なスラリー微粒化頻度とは、マスターバッチ中のカーボンブラック分散性が向上し、ゴム物性（耐摩耗指標）が向上する頻度がいい、スラリー溶液における $1\ \mu\text{m}$ 以下のスラリー微粒化頻度が65%以上であることをいう。なお、水とカーボンブラックを先に混ぜて、後から塩基を加えてもスラリー溶液における $1\ \mu\text{m}$ 以下のスラリー微粒化頻度は確保できない場合がある。

[0021] 上記塩基性水溶液に用いる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア等が好適に挙げられる。

塩基性水溶液に添加する塩基の量は、スラリー微粒化頻度を確保し、マスターバッチのゴム物性を向上させるという観点から、スラリー溶液の全量に対して0.06質量%以上0.1質量%以下であることが好ましく、0.08質量%以上0.1質量%以下であることがより好ましく、0.08質量%以上0.09質量%以下であることがさらに好ましい。

[0022] スラリー溶液を製造する工程において用いるカーボンブラックとしては、カラー用カーボンブラックを使用することができる。更にカーボンブラックとしては、例えば、SAF、HAF、ISAF、FEF、GPEなど種々のグレードのカーボンブラックを単独にまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、用いることができるシリカとしては、特に限定されず、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどを用いることができる。

[0023] 上記酸性官能基を導入したカーボンブラックをスラリー化する段階では、微細化したカーボンブラックを安定して保持するために、好ましくは、水酸化ナトリウム等を添加してpH8以上とし、酸性官能基をイオン化する方法をとることが望ましい。pH8未満では、酸性官能基を導入したカーボンブラックが凝集してしまうため、好ましくない。スラリー溶液のpHは、微細

化したカーボンブラックを安定して保持するという観点から、9以上であることが好ましい。

[0024] また、酸性官能基の導入の手法は、特に限定されず、液相酸化処理や気相酸化処理等が挙げられるが、気相オゾン処理により行うことが好ましい。気相オゾン処理は、液相酸化処理よりも低コストであり、カルボキシル基を効率的に導入することができるからである。気相オゾン処理とは、乾燥状態のカーボンブラックにオゾンガスを接触させて酸化することをいう。気相オゾン処理カーボンブラックとしては、例えば、旭カーボン社製S B X 4 5などが挙げられる。

[0025] カーボンブラックの酸化処理は、乾燥したカーボンブラックを0.1%以上16%以下のオゾン雰囲気下に晒す処理により行うことが好ましい。オゾン雰囲気下でのカーボンブラックの酸化処理における処理温度は、常温～100℃であり、処理時間は10秒～300秒である。このカーボンブラックの酸化処理は、乾燥カーボンブラックをオゾンガスで直接酸化する手法であるので、後処理（水洗・乾燥）が必須ではなく、効率的かつ簡便でコストも抑制できる。

[0026] 本発明において、上記特性のカーボンブラックを含む充填材を分散させるスラリーは、分散剤の不存在下でカーボンブラックなどの充填材が分散してなるものであることが好ましい。カーボンブラック等を安定に分散させるために分散剤を添加してもよいが、例えば、上記酸性官能基を導入したカーボンブラックでは、気相オゾン処理カーボンブラックを用いる等により、分散剤を添加しないことが好ましい。分散剤を用いないことで、製造したウェットマスターバッチを材料として製造したゴム製品に破壊強度の低下をもたらす心配が無く、製造コストも低減することができる。

ここで、「分散剤」とは、カーボンブラックスラリー中で安定にカーボンブラックを分散させる目的で加える界面活性剤及び樹脂をいい、具体的には、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体の塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体の塩、スチレン-マレイン酸共重合体の塩、ビニル

ナフタレン-マレイン酸共重合体の塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、ポリリン酸塩等の陰イオン性高分子や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の非イオン性高分子や、ゼラチン、アルブミン、カゼイン等のタンパク質や、アラビアゴム、トラガントガム等の水溶性天然ゴム類や、サポニン等のグルコシド類や、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体や、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子が挙げられる。

[0027] カーボンブラックの水分散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ムキサー、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材、具体的には、SAF、HAF、ISAF、FEF、GPEなど種々のグレードのカーボンブラックや、表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) が0.40以上3.00未満のカーボンブラック、シリカなどから選ばれる充填材と水を入れ、高速で一定時間攪拌することで、当該スラリー溶液を調製することができる。

[0028] 水分散スラリー溶液中のカーボンブラックの粒度分布は、体積平均粒子径としての90体積%粒径 (D_{90}) が1.0 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは、体積平均粒子径としての90体積%粒径 (D_{90}) が0.5 μm 以下である。

用いるカーボンブラック粒度が大きすぎるとゴム中のカーボンブラック分散が悪化し、補強性、耐摩耗性が悪化することがある。

他方、粒度を小さくするためにスラリーに過度のせん断力をかけると、カーボンブラック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ことがある。かかる観点から、水分散スラリー溶液から乾燥回収した充填材のDBP吸油量が、スラリーに投入する前のカーボンブラックのDBP吸油量の93%以上であることがより好ましく、96%以上であることがさらに好ましい。

[0029] 本発明において、混合物を製造する工程において用いられるゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液2 aとしては、例えば、天然ゴムラテックス及び／又は合成ゴムラテックス、あるいは溶液重合による合成ゴムの有機溶媒溶液等を挙げることができる。これらの中で、得られるウェットマスターバッチの性能や製造しやすさなどの観点から、天然ゴムラテックス及び／又は合成ゴムラテックスからなるゴム液が好適である。

天然ゴムラテックスとしては、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、酵素で処理した脱蛋白ラテックス、上記のものを組み合わせたものなど、いずれも使用することができる。

合成ゴムラテックスとしては、例えばスチレン-ブタジエン重合体ゴム、合成ポリイソピレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリクロロプレンゴム等のラテックスを使用することができる。

上記ゴム液の分散は、ホモキサーなどの混合機を使用し、所定時間行うことにより調整される。

[0030] 本発明において、上記カーボンブラックを含む充填材を分散してなるスラリー溶液とゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液との混合工程は、例えば、図1で示される混合装置10を用いることにより混合分散させることができる。

例えば、予備分散されたカーボンブラックを含む充填材を分散してなるスラリー溶液と、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とを一般に使用されるポンプなどの移送手段にて10~1000L/min、好ましくは、80~500L/minの流入速度（移送量）で混合装置として使用する図1に示される、分散機（マイルダー、マツボー社製）に供給する。ここで、スラリー溶液と、ゴム液との質量比が（80：20）~（20：80）となるよう、流速を調整することが好ましい。

[0031] この混合装置10における混合部20は、図1（b）に示すように、回転軸方向に回転可能に配置される1個または複数個の回転子21（21A, 21B, 21C）、前記回転軸方向に回転不能に配置される1個または複数個

の固定子 22 (22A, 22B, 22C) とを有し、かつ、前記回転子 21 と固定子 22 は、回転軸を中心に環状に配置される複数の突起 (櫛歯) 21a ……、22a ……を有し、前記突起 (櫛歯) 21a ……、22a ……により形成される環が同心円状に一段又は多段に形成されている。

前記カーボンブラックを含む充填材を分散させるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とが、前記回転子 21 (21A, 21B, 21C) が回転する状態で前記回転子 22 (22A, 22B, 22C) と固定子 22 (22A, 22B, 22C) の各間を通過させることによって混合、すなわち、スラリー溶液とゴム液におけるカーボンブラック粒子とゴム粒子などは十分な剪断力を受けることにより十分な混合分散された状態となる。なお、上記同心円状に一段又は多段に形成とは、突起 (櫛歯) により形成される環が前記回転子及び固定子のそれぞれに同心円状に一段、または交互に噛み合わせるように多段 (二段、三段、四段…) に形成されていることをいう。

[0032] 上記混合装置 10 における、回転子 21 (21A, 21B, 21C) の最外周速は、本発明の効果を効率良く発揮せしめる点から、好ましくは、3～16 m/s が望ましい。

また、上記混合装置 10 における混合時間 (滞留時間) は、混合するスラリー及びゴム液の固形分濃度 (粘度)、流入量、乳化分散機の構造 (回転子及び固定子の数、突起や段の数・クリアランス、回転子の回転数) 等で変動するものであり、十分な分散、せん断作用を発揮せしめる点から、好適な混合処理時間 (滞留時間) が設定される。この混合装置 10 内での混合処理時間 (滞留時間) は、回転子及び固定子の間隙空間等の混合空間体積を処理スラリー及びゴム液の流入速度で除することにより求められる。例えば、処理スラリー及びゴム液の流入速度が 200 L/min、混合空間体積が 0.2 L であれば、1/1000 min、すなわち、0.06 秒となる。

[0033] 本発明において、用いる混合装置 10 は、大きなせん断力が作用するため、食品や化粧品などの乳化物の調製や、電子写真法等に用いるトナー組成物

の調製などと異なり、ウェットマスターバッチのような天然ゴムラテックなどのゴム溶液を用いた場合には、混合装置10の混合部20内で機械凝固が進行し、閉塞してしまうことがあるため、カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液との固形分濃度の総和は注入するスラリーとゴム液との総量に対して、20質量%以下とするものであり、好ましくは、17質量%以下、より好ましくは、5～15質量%とすることが望ましい。

上記固形分濃度の総和が注入するスラリーとゴム液との総量に対して、20質量%以下であれば、この範囲で、用いるカーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーの固形分濃度と、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液の固形分濃度を好適に組み合わせることができ、好ましくは、スラリー粘度の点から、用いるカーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーの固形分濃度は3～12質量%の範囲、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液の固形分濃度は10～60質量%の範囲で調整することが望ましい。

また、混合物を調製する際の液温は、ゴムラテックスの凝集を防ぐ点から、5～80℃、好ましくは5～40℃に調整されていることが望ましい。

[0034] 本発明では、前記固形分濃度の総和が20質量%以下となる上記特性のカーボンブラックを含む充填材を分散させてなる特定のスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とが、混合装置10の回転子21（21A、21B、21C）が回転する状態で、交互に組み合わせるように対向した突起を有する回転子21（21A、21B、21C）と固定子22（22A、22B、22C）の間を通過（作用する剪断力間隙を通過）させることによって、ゴム成分の物性を低下や劣化等をさせずに、カーボンブラック等の充填材の分散性を大幅に向上することができるカーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどの混合物が製造されることとなる。

本発明では、混合工程の段階で分散性の優れるウェットマスターバッチを提供できるため、後述するように、乾燥工程で混練り機能を持たせる必要が

なく、工程簡素化を提供できることとなる。

なお、図1に示した混合装置10は、本発明を実施する上での一例に過ぎず、混合工程に用いる混合装置が、回転軸方向に回転可能に配置される1個または複数個の回転子と、前記回転軸方向に回転不能に配置される1個または複数個の固定子を有し、かつ、前記回転子と固定子は、回転軸を中心に環状に配置される複数の突起を有し、前記突起により形成される環が同心円状に一段又は多段に形成されており、前記回転子と固定子の前記突起が、交互に組み合わさるように対向し、前記固形分濃度の総和が20質量%以下となるスラリーとゴム液とを、前記回転子が回転する状態で前記回転子と固定子の間を通過させることによって混合できるもの（以下、「上記構成の混合装置」という）であれば、特に限定されるものでなく、回転子及び固定子の数、突起の数、突起により形成される環が同心円状に設けられる段の数、各段や回転子と固定子の各クリアランス、回転子の回転数、周速等は好適な態様に変更でき、上記図1に示した混合装置10以外の構造となる装置、例えば、縦型配置の上記構成の混合装置（上方から流入して混合分散後、下方で排出する構造）など種々の分散機を使用することができる。

[0035] 本発明により得られた混合物、すなわち、上述の混合方法〔WET工程：原料調製工程（スラリー、ゴム液）、混合工程（連続分散）〕により得られた混合物は、凝固工程（WET工程）、DRY工程（固液分離工程、乾燥工程）を経ることにより、ウェットマスターバッチが得られることとなる。

混合物の凝固工程としては、通常と同様、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩の凝固剤を用いて行われる。また、本発明においては、凝固剤を添加せず、上述のスラリー溶液とゴムラテックス溶液とを混合することによって、凝固がなされる場合もある。

混合物の凝固工程においては、スタティックミキサー（連続凝固工程）を使用することが好ましい。すなわち、少なくとも1台以上のスタティックミキサーを使用して、該スタティックミキサーに上記混合物とギ酸などの酸を定量送液することにより、混合、凝固工程を連続して行うことができ、生産

効率を向上させることができる。また、スタティックミキサーや、汎用のミキサーなどの混練機を複数台連続して用いて、最初に通過するスタティックミキサー、二番目、三番目に通過するスタティックミキサーなどの混練機にギ酸等の酸の供給量を徐々に供給する分割供給方法により、連続凝固を行う方法、例えば、スタティックミキサーなどの混練機を3台連続して順次供給できる構造とするものであれば、1台目で50質量%、2台目で合計75質量%、3台目で合計100質量%となるようにギ酸などの凝固剤を分割供給して凝固を行っても良いものであり、凝固の塊や凝固径などが大きくならずに、更に生産効率を向上させることができる。

[0036] 図3は、上記混合工程で製造された混合物をスタティックミキサーで連続して凝固する凝固工程の一例を示す概略図面である。

用いるスタティックミキサーは、駆動部の無い注入圧力を利用した静止型混合機（ラインミキサー）であり、モーションレスミキサーとも呼ばれている。該スタティックミキサーにおいては、固定されたエレメント（曲面板）により順次攪拌混合される。該スタティックミキサーは、一般的な混合機であり、エレメントの形状及びその設置枚数等は特に限定されず、例えば、らせん要素（spiral element）、ねじれた翼形混合エレメント（twisted wing-shaped mixing element）、ねじれ羽根状攪拌体、波状板などの各種エレメント形状を備えたスタティックミキサーを用いることができる。具体的に用いることができるスタティックミキサーとしては、例えば、ノリタケカンパニーリミテッド社、米国TAH社、米国KOFLO社、特殊機化工業社等が提供する市販品を利用することができる。

本実施形態では、図3に示すように、スタティックミキサー40、41、42の3台を直列に連結し、上記混合工程で得られた混合物（混合液）30を連続供給しながら連続凝固を行う形態とするものである。1台目のスタティックミキサー40の搬入口40bに混合物（混合液）30が投入（定量送液）されると、凝固剤（ギ酸）Gがスタティックミキサー40の前部に設けられた投入口40aから凝固工程で使用される凝固剤全量（混合物が所定の

pHとなる量)に対して、50質量%投入(定量送液)されて、該混合物30と凝固剤Gが混練されながら、次の2台目のスタティックミキサー41に混練されながら供給され、2台目のスタティックミキサー41の中央部に設けられた投入口41aから凝固剤(ギ酸)Gが25質量%(合計75質量%)投入され、該混合物と凝固剤が混練されながら、次の3台目のスタティックミキサー42に混練されながら供給され、3台目のスタティックミキサー42の中央部に設けられた投入口42aから凝固剤(ギ酸)Gが25質量%(合計100質量%:全量)投入されて連続凝固を行うものであり、出来上がった凝固物は排出口42bから排出される。排出された凝固物は、次のDRY工程(固液分離工程、乾燥工程)を経て、ウェットマスターバッチが得られることとなる。

この実施形態では、上記混合工程で得られた混合物30は、1台目のスタティックミキサー40で凝固剤(ギ酸)Gが全量の半分となる50質量%投入されて混練されながら、2台目のスタティックミキサー41、3台目のスタティックミキサー42に順次残りの凝固剤(ギ酸)Gが分割投入されて、混練されながら凝固が漸次行われるものであるため、凝固の塊や凝固径などが大きくならずに、凝固工程(混合物の連続凝固)の生産効率を更に向上させることができるものとなる。更にまた、凝固剤の混合分散効果、凝固状態等を更に好適な状態とするためには、スタティックミキサーの連結数、各スタティックミキサー内のエレメントの形状及びその設置枚数や、凝固剤(ギ酸)Gの各分割投入量などを増減したり、並びに、スタティックミキサー内の流速を高めたり、低めたりして調整することができる。

[0037] また、混合物を乾燥するDRY工程としては、上記凝固工程を経た凝固物を、例えば、ベルトフィルタ(真空濾過濾布)により固液分離した後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー、バンドドライヤー等の通常の乾燥機や一軸押出乾燥機等を用いて行うことができる。これにより、加工性、補強性、ゴム物性に優れたゴムなど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なうことができるが、工業的生産性の観点から、連

続乾燥機を用いることが好ましい。

[0038] 上述の本発明の混合方法を経ることにより得られたウェットマスターバッチは、ゴム成分の物性を低下や劣化等をさせずに、カーボンブラック等の充填材の分散性に優れているので、タイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業用品等の用途のゴム組成物のゴム成分として好適に用いることができる。

ゴム組成物には、ゴム組成物の用途、その効果を損なわない範囲で、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、プロセス油、亜鉛華、スコーチ防止剤、ステアリン酸等の通常ゴム業界で用いられる各種薬品を添加することができ、また、上記スラリーの調整の際に上記各種薬品、例えば、老化防止剤などを添加してもよい。

これらのゴム組成物において、ゴム成分の全体に対して上記ウェットマスターバッチにおけるゴム成分を30質量%以上含むことが好ましい。上記ウェットマスターバッチに追加して用いられる他のゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン共重合体及びこれらの混合物などが挙げられる。

上記加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄分として0.1質量部以上10.0質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上5.0質量部以下であることがより好ましい。

[0039] 用いる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M（2-メルカプトベンゾチアゾール）、DM（ジベンゾチアジルスルフィド）、CZ（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）、NS（N- ϵ -ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）等のチアゾール系、あるいはDPG（ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0

． 1 質量部以上 5． 0 質量部以下であることが好ましく、 0． 2 質量部以上 3． 0 質量部以下であることがより好ましい。

用いる老化防止剤は、特に限定されるものではないが、例えばアミン系、フェノール系、有機ホスファイト系あるいはチオエーテル系などの老化防止剤を挙げることができる。その使用量は、ゴム成分 100 質量部に対し、 0． 1 質量部以上 5． 0 質量部以下であることが好ましく、 0． 5 質量部以上 3． 0 質量部以下であることがより好ましい。

得られるゴム組成物は、タイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業用品等の用途にも用いることができる。特にタイヤ用ゴムとして好適に使用され、例えばトレッドゴム、サイドゴム、プライコーティングゴム、ビードファイラーゴム、ベルトコーティングゴムなどあらゆるタイヤ部材に適用することができる。

実施例

[0040] 次に、実施例及び比較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。

[0041] (実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 7)

実施例 1 ～ 8 においては、天然ゴム (NR) ラテックス及びカーボンブラック (CB) スラリーを種々の条件、下記方法、図 1 及び図 2 に準拠する混合装置を用いて混合した後、ギ酸により天然ゴムとカーボンブラックの混合物を凝固させてマスターバッチを作製した。

作製したマスターバッチに所定の他の成分を加えてゴム組成物を調製し、各ゴム組成物について分散性の評価を行った。

[0042] (実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 2 のカーボンブラックスラリーの調製)

実施例 1、4 ～ 8 及び比較例 1 ～ 2 に用いるカーボンブラックとして下記の酸化処理したカーボンブラックを使用した。

カーボンブラックの酸化処理として、乾燥したカーボンブラック (旭カーボン株式会社製、「SB700」) を 4． 5% のオゾン雰囲気下に晒した。カーボンブラックの酸化処理における処理温度は 25℃ であり、処理時間は

30秒である。

酸化処理されたカーボンブラックの表面平均酸性官能基量は $0.7 (\mu\text{eq}/\text{m}^2)$ であり、DBP吸油量は $55 (\text{ml}/100\text{g})$ であり、STSAは $120 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。

実施例2、3では、上記実施例1で用いた乾燥したカーボンブラック（旭カーボン株式会社製、「SB700」）を用いて、オゾン濃度、処理時間を変えて酸化処理されたカーボンブラックを用いた。実施例2のカーボンブラックスラリーの表面平均酸性官能基量が $1.5 (\mu\text{eq}/\text{m}^2)$ であり、DBP吸油量が $55 (\text{ml}/100\text{g})$ であり、STSAが $120 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。実施例3のカーボンブラックスラリーの表面平均酸性官能基量が $2.5 (\mu\text{eq}/\text{m}^2)$ であり、DBP吸油量が $55 (\text{ml}/100\text{g})$ であり、STSAが $120 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。

カーボンブラックスラリーは、上記の各酸化処理カーボンブラックを使用し、これを所定量の水（スラリー中のカーボンブラックの含有率（固形分濃度）が10質量%になるように計量）と所定量の水酸化ナトリウム水溶液（スラリー中の水酸化ナトリウムの含有率が0.07質量%になるように計量）に混合し、ハイシアーマキサー（シルバーソン社製「BX60」）によって、分散処理を行うことによりカーボンブラックスラリー中のカーボンブラックの90体積%粒径（D90）が $1\mu\text{m}$ 以下であるカーボンブラックスラリーを調製した。

なお、上記カーボンブラックの性状測定（DBP給油量（ $\text{ml}/100\text{g}$ ）は、充填材のDBP吸油量は、ISO 6894：1991に準拠して測定した。また、STSAは、JIS 6217-7：2013に準拠して測定した。カーボンブラックスラリー中のカーボンブラックの90体積%粒径（D90）は、日機装社製マイクロトラックMT300で測定した（以下、同様）。

[0043]（実施例9～11及び比較例4のカーボンブラックスラリーの調製）

上記実施例1等で用いた乾燥したカーボンブラック（旭カーボン株式会社

製、「SB700」)を用いて、オゾン濃度、処理時間を変えて酸化処理されたカーボンブラックを用いた。このカーボンブラックスラリーの表面平均酸性官能基量が $0.45 (\mu\text{eq}/\text{m}^2)$ であり、DBP吸油量が $55 (\text{ml}/100\text{g})$ であり、STSAが $120 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。これを所定量の水(スラリー中のカーボンブラックの含有率(固形分濃度)が10質量%になるように計量)と〔所定量の水酸化ナトリウム水溶液(スラリー中の水酸化ナトリウムの含有率が0.07質量%になるように計量)に混合〕し、ハイシアーマキサー(シルバーソン社製「BX60」)によって、分散処理を行うことによりカーボンブラックスラリー中のカーボンブラックの90体積%粒径(D90)が $1\mu\text{m}$ 以下であるカーボンブラックスラリーを調製した。

[0044] (比較例3及び5～7のカーボンブラックスラリーの調製)

上記実施例1等で用いた乾燥したカーボンブラック(旭カーボン株式会社製、「SB700」)を用いて、オゾン濃度、処理時間を変えて酸化処理されたカーボンブラックを用いた。このカーボンブラックスラリーの表面平均酸性官能基量が $0.36 (\mu\text{eq}/\text{m}^2)$ であり、DBP吸油量が $55 (\text{ml}/100\text{g})$ であり、STSAが $120 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。これを所定量の水(スラリー中のカーボンブラックの含有率(固形分濃度)が10質量%になるように計量)と〔所定量の水酸化ナトリウム水溶液(スラリー中の水酸化ナトリウムの含有率が0.07質量%になるように計量)に混合〕し、ハイシアーマキサー(シルバーソン社製「BX60」)によって、分散処理を行うことによりカーボンブラックスラリー中のカーボンブラックの90体積%粒径(D90)が $1\mu\text{m}$ 以下であるカーボンブラックスラリーを調製した。

[0045] (ゴム成分を分散させてなるゴム液の調製)

天然ゴム(NR)ラテックスと、水(精製水)とからなる各ゴム液を用いた。この各固形分濃度(Lt×濃度)は下記表1に示す。

[0046] (実施例1～11及び比較例3～7:得られた混合物により作製した凝固物

スラリーの調製)

ゴム成分量 100 質量部に対して実施例 1～8 の各カーボンブラック量 54 質量部となるように、また、実施例 9～11 及び比較例 3～7 の各カーボンブラック量 40 質量部となるように天然ゴムラテックス液（ゴム液）とカーボンブラックスラリーを混合して分散液を調製し、下記構成の混合装置：マツボー社製マイルダー MDN303V を用いて、下記表 1 に示す、種々の混合分散処理条件〔分散処理周速（m/s）、回転部の歯の形状、カーボンブラックの表面平均酸性官能基量及びその配合量（部数）、ゴム液（固形分）濃度（L t x 濃度：w t %）、カーボンブラックスラリーの（固形分）濃度・pH、分散液〔カーボンブラックスラリー＋ゴム液〕（固形分）濃度、一定混合処理時間〕で混合させた。なお、表 1 中の回転部の歯の形状が一枚刃とは、突起（櫛歯）により形成される環が前記回転子及び固定子のそれぞれに同心円状に一段あるものをいい、三枚刃とは、突起（櫛歯）により形成される環が前記回転子及び固定子のそれぞれに同心円状に三段あるものをいう。

こうして得た混合液を攪拌しながら、凝固剤としてギ酸を溶液 pH が 4.5 付近になるまで添加して天然ゴムとカーボンブラックの混合物を凝固させた。

混合液中の凝固物の 90 体積% 粒径（D90）を、日機装社製マイクロトラック MT300 で測定した。

また、実施例 1～11 及び比較例 3～7 において、混合処理上の問題（無：良好に混合分散処理できる。閉塞：混合分散中又は混合分散後凝固工程などで閉塞する。）を確認した。

[0047]（実施例 1～11 及び比較例 3～7 の固液分離・脱水）

柳河エンジニアリング社製一枚ろ布型脱水装置 RF300 を用いて、凝固物スラリーの固液分離・脱水を行った。

[0048]（実施例 1～11 及び比較例 3～7 の乾燥）

脱水固形物を真空乾燥機にて真空下で 60℃、3 時間乾燥させ、含水率を

2質量%以下まで下げた。固形物の水分含量を、(株)エー・アンド・ディ社製の加熱乾燥式水分計MX-50により、測定した。得られた実施例1~11及び比較例3~7、並びに、後述する比較例1, 2の各固形物の水分含量はすべて1.0質量%~2.0質量%の範囲であった。

[0049] (実施例1~11及び比較例3~7のゴム組成物の調製)

異なる混合処理条件により得られた各ウェットマスターバッチを用いて、ゴム組成物を調製した。ゴム組成物の配合は、ウェットマスターバッチ66.2重量部に対し、亜鉛華(白水化学株式会社製「1号亜鉛華」)5.2重量部、活性亜鉛華(正同化学工業株式会社製「活性亜鉛華」)を1.3重量部、老化防止剤(N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製「ノクラック6C」)0.6重量部、老化防止剤(精工化学株式会社製)0.3重量部、コバルト・ホウ素系接着剤(DIC製)0.2重量部、作業性改良剤(N-シクロヘキシルチオフタルイミド)0.03重量部、加硫促進剤(N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)0.6重量部、及び硫黄3.8重量部を配合した。ゴム組成物の加硫条件は145℃×90minとした。

[0050] (実施例1~11及び比較例3~7のウェットマスターバッチの分散性評価)

アルファテクノロジー株式会社製「 α view SR」を使用して、ゴム切断面の凸部分を分散塊と認識し、分散判定及び分散塊粒径分布を求める方法により、サンプル画像とリファレンス写真の比較によりカーボンブラック分散度(ディスバグレーターX値)を算出した。この値が大きいほど分散性が優れていることを示す。これらの評価結果を下記表1に示す。

[0051] (比較例1のゴム組成物調製)

比較例1は、ラテックスとカーボンブラックスラリーの混合手段として月島機械社製ユニバーサルミキサー「EM25B」を用いて、周速2.8m/sで5分間攪拌した。それ以外の操作は上記実施例と同様の操作を行った。

比較例 1 の各評価結果を下記表 1 に示す。

[0052] (比較例 2 のゴム組成物調製)

比較例 2 は、ラテックスとカーボンブラックスラリーの混合手段としてアズワン社製トルネード「SMT-102」を用いて、周速 1.3 m/s で 5 分間攪拌した。それ以外の操作は上記実施例と同様の操作を行った。比較例 2 の各評価結果を下記表 1 に示す。

[0053]

[表1]

	実 施 例											比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7
分散処理速度 (m/s)	7.9	7.9	7.9	15.7	7.9	4.7	4.7	4.7	7.9	15.7	15.7	2.8	1.3	7.9	7.9	7.9	15.7	7.9
回転部の歯の形状	1枚刃	1枚刃	1枚刃	1枚刃	3枚刃	1枚刃	1枚刃	1枚刃	1枚刃	1枚刃	3枚刃	-	-	1枚刃	1枚刃	1枚刃	1枚刃	3枚刃
カーボンブラック表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$)	0.7	1.5	2.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.45	0.45	0.45	0.7	0.7	0.36	0.45	0.36	0.36	0.36
カーボンブラック部数	54	54	54	54	54	54	54	54	40	40	40	54	54	40	40	40	40	40
Lix濃度 (wt%)	22	22	22	22	22	27	20.6	27	16.8	16.8	16.8	22	22	61.5	61.5	16.8	16.8	16.8
カーボンブラックスラリー濃度 (wt%)	5	5	5	5	5	10	10	8.2	5	5	5	5	5	10	10	5	5	5
カーボンブラックスラリーpH	11.35	11.28	11.05	11.35	11.35	11.76	11.76	11.55	11.39	11.39	11.39	11.35	11.35	11.92	11.56	11.86	11.86	11.86
分散液濃度 (wt%)	10	10	10	10	10	17	15	15	10	10	10	10	10	22	22	10	10	10
混合液の90%体積%粒径 (D90) (μm)	30.1	29.8	24.6	40.7	30.9	83.7	51.3	49.9	12.5	40.9	27.9	28.1	33.6	1mm以上	1mm以上	1mm以上	1mm以上	1mm以上
カーボンブラック分散度 (ディスプレイグレート-X値)	8.26	9.35	10.1	8.91	8.84	8.37	8.38	8.37	8.97	8.95	9.08	7.56	7.79	-	-	-	-	-
混合処理上の問題	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞

[0054] 上記表1の結果に示すように、本発明となる実施例1～11は、本発明の

範囲外となる比較例 1～2 及び 3～7 に較べて、ゴム成分の物性を低下や劣化等をさせずに、カーボンブラックの分散性を大幅に向上することができるカーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどの混合物に好適な混合物となることが判った。

これに対して、比較例 1～7 を考察すると、比較例 1, 2 は、従来のユニバーサルミキサーなどを用いた混合方法であり、これらの場合は、カーボンブラックの分散性が劣ることが確認できた。また、比較例 3, 5～7 はカーボンブラックの表面平均酸性官能基量が本発明の範囲から外れるものであり、また、比較例 3, 4 は、スラリーとゴム液との固形分濃度の総和が 20 質量%超過の分散液となるものであり、これらの場合は、本発明の混合分散処理条件では、閉塞し目的の混合物（ウェットマスターバッチ）が得られないことを確認できた。

産業上の利用可能性

[0055] カーボンブラックを含有するウェットマスターバッチなどのゴム製品用のゴム組成物等に好適な混合物が得られる。

符号の説明

- [0056] 1 a スラリー
2 a ゴム液
1 0 混合装置
2 0 混合部
3 0 混合物
4 0、4 1、4 2 スタティックミキサー

請求の範囲

[請求項1] カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液とを混合する混合工程を含む混合物の製造方法であって、

 前記カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリー中のカーボンブラックは、表面平均酸性官能基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) が0.40以上3.00未満で、スラリーのpHが8以上であり、かつ、前記カーボンブラックを含む充填材を分散させてなるスラリーと、ゴム成分を分散または溶解させてなるゴム液との固形分濃度の総和が20質量%以下であり、

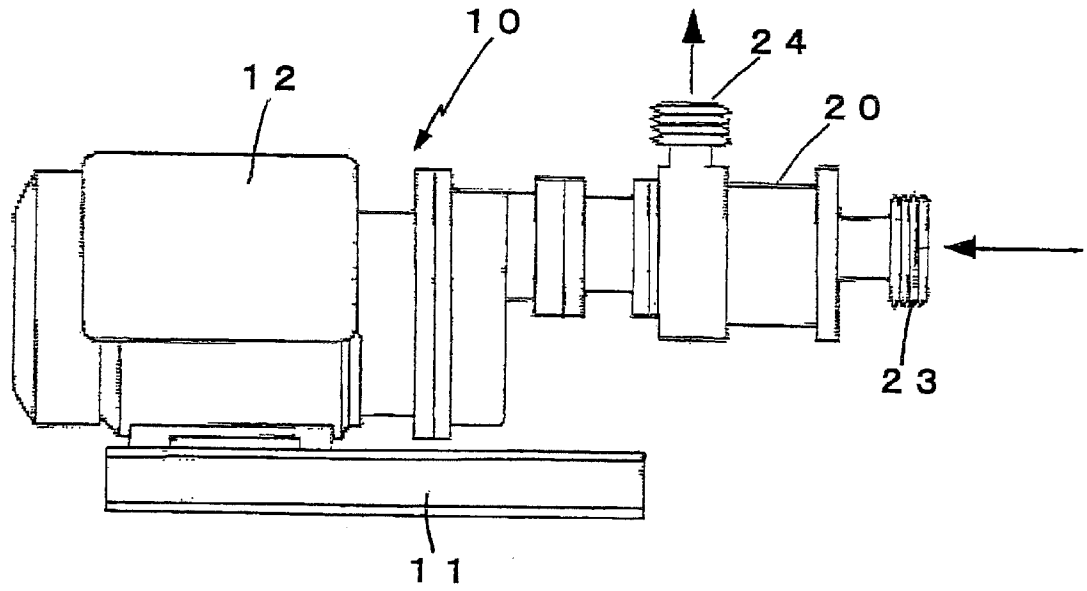
 前記混合工程に用いる混合装置が、回転軸方向に回転可能に配置される1個または複数個の回転子と、前記回転軸方向に回転不能に配置される1個または複数個の固定子を有し、かつ、前記回転子と固定子は、回転軸を中心に環状に配置される複数の突起を有し、前記突起により形成される環が同心円状に一段又は多段に形成されており、前記回転子と固定子の前記突起が、交互に組み合わさるように対向しており、前記固形分濃度の総和が20質量%以下となるスラリーとゴム液とを、前記回転子が回転する状態で前記回転子と固定子の間を通過させることによって混合工程を行うことを特徴とする混合物の製造方法。

[請求項2] 前記混合工程において前記回転子の周速が3～16m/sであることを特徴とする請求項1に記載の混合物の製造方法。

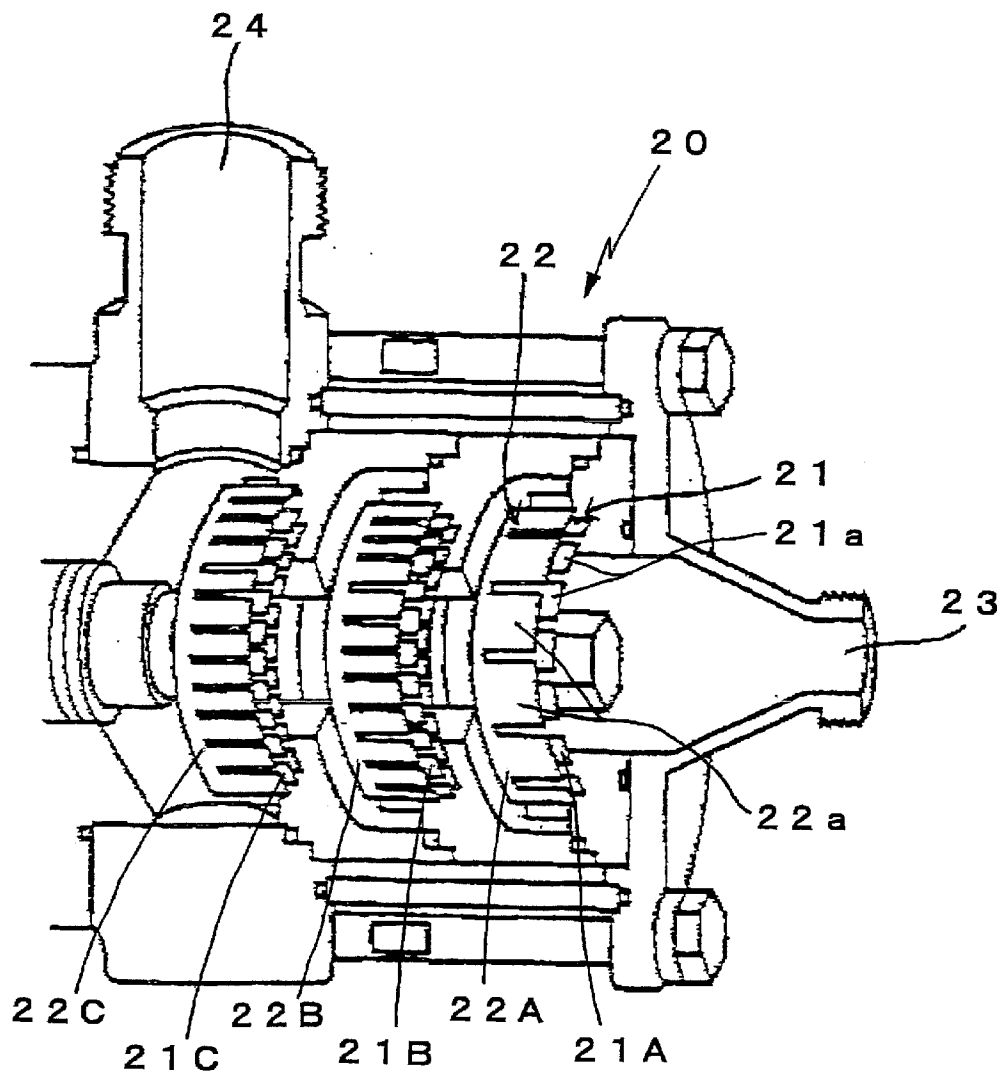
[請求項3] 前記混合工程で製造された混合物は、スタティックミキサーで連続して凝固される凝固工程を経ることを特徴とする請求項1又は2記載の混合物の製造方法。

[図1]

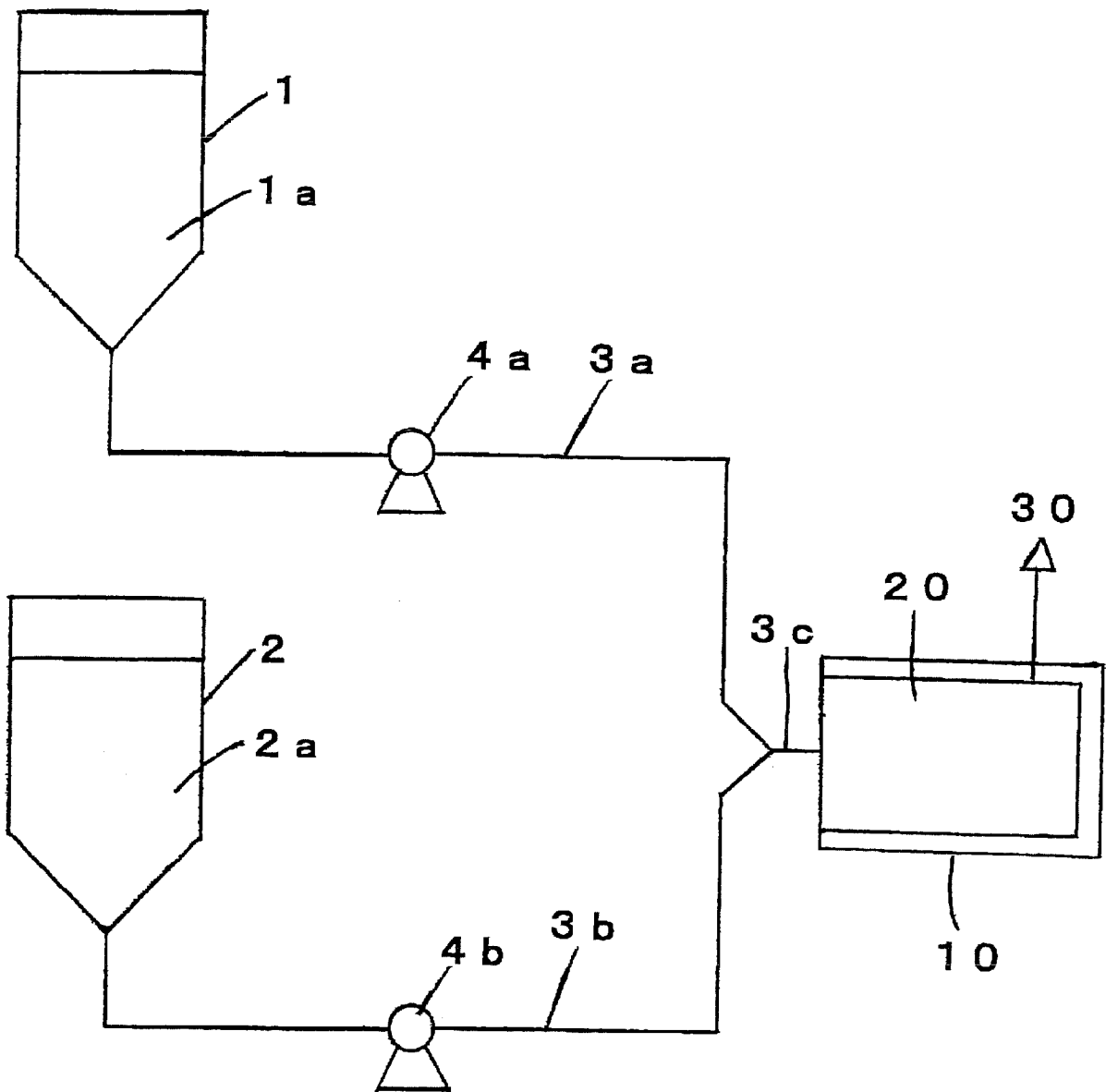
(a)



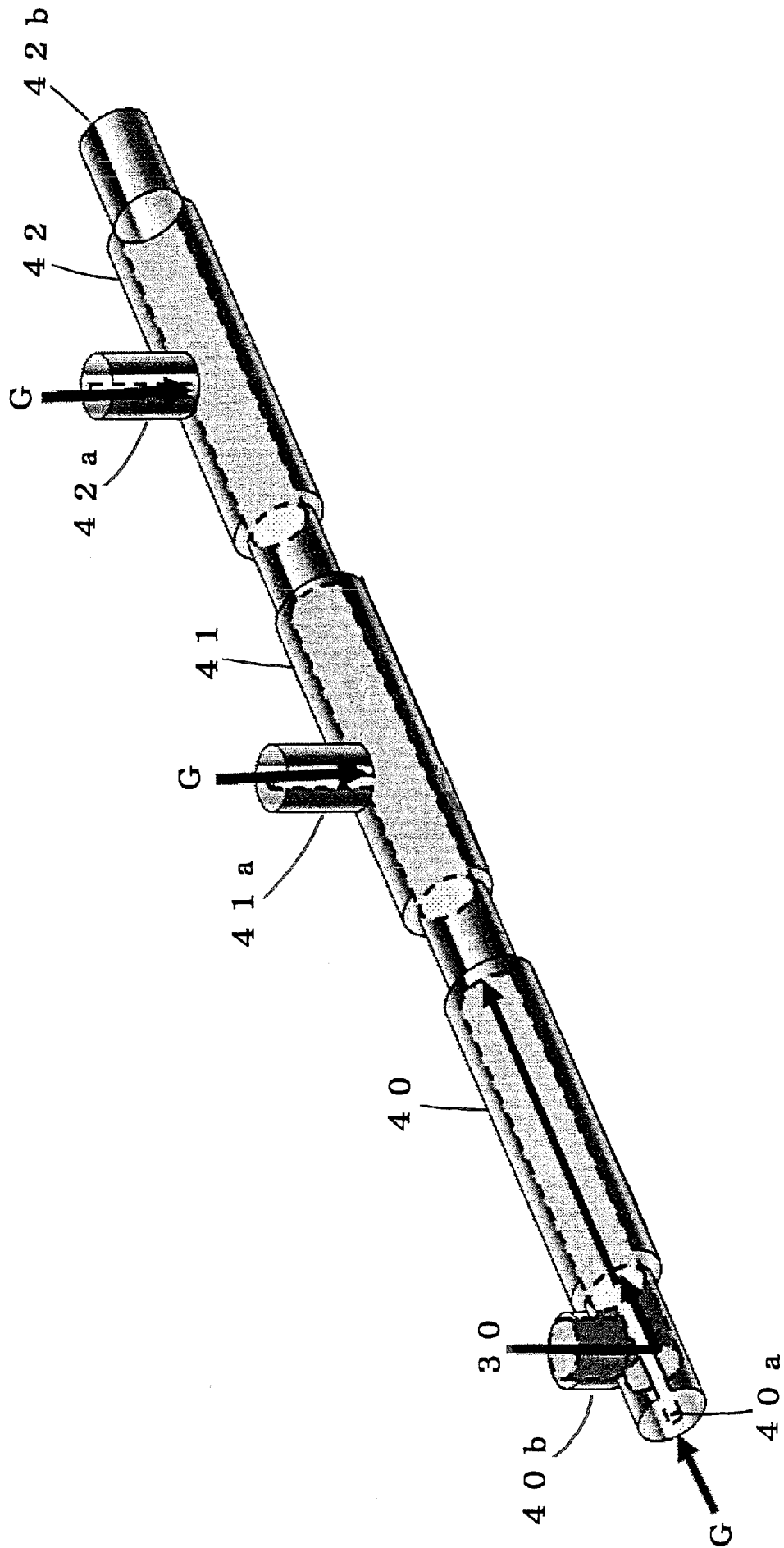
(b)



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/058842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/215(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, 99/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DWPI (Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	WO 2015/170540 A1 (Bridgestone Corp.), 12 November 2015 (12.11.2015), claims 1, 4; paragraphs [0010], [0020], [0024]; examples (particularly, paragraph [0031]) & JP 2015-214625 A	1 2-3
A	WO 2009/072413 A1 (Bridgestone Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), entire text & US 2010/0311898 A1 & EP 2218749 A1 & CN 101883812 A	1-3
A	JP 2011-016874 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 27 January 2011 (27.01.2011), entire text (Family: none)	1-3

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 07 June 2016 (07.06.16)	Date of mailing of the international search report 21 June 2016 (21.06.16)
--	---

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/JP2016/058842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/012396 A1 (Bridgestone Corp.), 10 February 2005 (10.02.2005), entire text & US 2006/0205867 A1 & EP 1652873 A1	1-3
A	JP 2006-219593 A (Bridgestone Corp.), 24 August 2006 (24.08.2006), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2008-297428 A (Bridgestone Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2011-032373 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2008-230074 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text (Family: none)	1-3
A	US 6521691 B1 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER CO.), 18 February 2003 (18.02.2003), entire text & EP 1191052 A2	1-3
A	JP 2008-013704 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text (Family: none)	1-3
E,A	JP 2016-037547 A (Bridgestone Corp.), 22 March 2016 (22.03.2016), claim 1; paragraphs [0020], [0024]; examples (particularly, paragraph [0035]) (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/215(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, 99/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

DWPI (Thomson Innovation)

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
P, X	WO 2015/170540 A1 (株式会社ブリヂストン) 2015.11.12, 請求項 1, 4, [0010], [0020], [0024], 実施例<特に、[0031]>	1
P, A	& JP 2015-214625 A	2-3
A	WO 2009/072413 A1 (株式会社ブリヂストン) 2009.06.11, 全文 & US 2010/0311898 A1 & EP 2218749 A1 & CN 101883812 A	1-3
A	JP 2011-016874 A (東洋ゴム工業株式会社) 2011.01.27, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☑ 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

「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

07.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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)

岸 進

4 F

3549

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	WO 2005/012396 A1 (株式会社ブリヂストン) 2005.02.10, 全文 & US 2006/0205867 A1 & EP 1652873 A1	1-3
A	JP 2006-219593 A (株式会社ブリヂストン) 2006.08.24, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-297428 A (株式会社ブリヂストン) 2008.12.11, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2011-032373 A (東洋ゴム工業株式会社) 2011.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-230074 A (東洋ゴム工業株式会社) 2008.10.02, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	US 6521691 B1 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 2003.02.18, 全文 & EP 1191052 A2	1-3
A	JP 2008-013704 A (住友ゴム工業株式会社) 2008.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-3
E, A	JP 2016-037547 A (株式会社ブリヂストン) 2016.03.22, 請求項1, [0020], [0024], 実施例<特に、[0035]> (ファミリーなし)	1-3