(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
2015 年 3 月 19 日(19.03.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/037261 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
B60C 15/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056944

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 14 日(14.03.2014)

(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 2013-187396 2013 年 9 月 10 日(10.09.2013) JP

(71) 出願人: 東洋ゴム工業株式会社(TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目１７番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 野村　健治(NOMURA, Kenji); 〒5508661 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 Osaka (JP). 田中　惇(TANAKA, Makoto); 〒5508661 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 Osaka (JP). 箕内　則夫(MINOUCHI, Norio); 〒5508661 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　ユニアス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１３－９　新大阪ＭＴビル１号館 Osaka (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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)）

WO 2015/037261 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING RUBBER WET MASTER BATCH

(54) 発明の名称 : ゴムウエットマスターバッチの製造方法

(57) **Abstract**: In a step (I) of producing a filler-containing slurry solution by dispersing a filler in a dispersion solvent, two types of fillers, i.e., carbon black (A) having a specific surface area by a nitrogen adsorption method (a N_2SA-(A) value) of 130 m^2/g or less and carbon black (B) having a N_2SA-(B) value that is lower by 25 m^2/g or more than the N_2SA-(A) value, are used. The formula: $1.1\alpha(B)\times\beta(B) \leq \alpha(A)\times\beta(A) \leq 1.5\alpha(B)\times\beta(B)$ is satisfied, wherein α(A) and α(B) respectively represent the dispersion treatment time (min) for carbon black (A) in the dispersion solvent and the dispersion treatment time (min) for carbon black (B) in the dispersion solvent, and wherein β(A) and β(B) respectively represent the number of revolutions (rpm) of a rotor of a dispersion treatment apparatus which is used in the dispersion treatment of carbon black (A) and the number of revolutions (rpm) of a rotor of a dispersion treatment apparatus which is used in the dispersion treatment of carbon black (B).

(57) 要約:　充填材を分散溶媒中に分散させて充填材含有スラリー溶液を製造する工程（Ｉ）において、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ－（Ａ））が１３０m^2／ｇ以下であるカーボンブラックＡと、N_2ＳＡ－（Ａ）よりも２５m^2／ｇ以上低いN_2ＳＡ－（Ｂ）を示すカーボンブラックＢとからなる２種類の充填材を使用する。そして、分散溶媒中でのカーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）をそれぞれα（Ａ），α（Ｂ）、カーボンブラックＡ，Ｂを分散させるに際し、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）をそれぞれβ（Ａ），β（Ｂ）としたとき、１．１α（Ｂ）×β（Ｂ）≦α（Ａ）×β（Ａ）≦１．５α（Ｂ）×β（Ｂ）とする。

明　細　書

発明の名称 ： ゴムウエットマスターバッチの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも充填材、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として得られるゴムウエットマスターバッチおよびその製造方法、ゴムウエットマスターバッチを含有するゴム組成物、ならびにゴム組成物を用いて得られた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来から、ゴム業界においては、カーボンブラックなど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、ゴムウエットマスターバッチを用いることが知られている。これは、充填材と分散溶媒とを予め一定の割合で混合し、機械的な力で充填材を分散溶媒中に分散させた充填材含有スラリー溶液と、ゴムラテックス溶液と、を液相で混合し、その後、酸などの凝固剤を加えて凝固させたものを回収して乾燥するものである。ゴムウエットマスターバッチを用いる場合、充填材とゴムとを固相で混合して得られるゴムドライマスターバッチを用いる場合に比べて、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。このような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、耐疲労性に優れた空気入りタイヤなどのゴム製品を製造することができる。

[0003] ゴムウエットマスターバッチを製造する技術において、様々な加硫ゴム物性の向上を目的として、２種類以上のカーボンブラックを併用する技術が報告されている。

[0004] 下記特許文献１では、充填剤含有ゴム組成物において、ジエン系ゴム１００質量部、ならびにハード級カーボンブラック８０質量％以上、他の充填剤２０質量％以下を予備混合してなる予備混合充填剤１～１５０質量部を含むものとし、他の充填剤にカーボンブラックが含まれている場合にはそのカー

ボンブラックの一次凝集体の平均粒径を、ハード級カーボンブラックの一次凝集体の平均粒径の０．７倍以下とする技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－２５６１０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者が鋭意検討した結果、上記先行技術には新たな課題が存在することが判明した。具体的には、特許文献１に記載の技術では、平均粒径の異なる２種類のカーボンブラックを使用することにより、加硫ゴムの機械的特性と粘弾性特性との両方を向上することを目的とするが、それぞれのカーボンブラックの分散性を高めるための製造工程上の工夫がされているわけではない。

[0007] 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、低発熱性能および耐疲労性能の両方がバランス良く向上した加硫ゴムの原料となるゴムウエットマスターバッチおよびその製造方法、ゴム組成物ならびに空気入りタイヤを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するため、２種類以上のカーボンブラックを使用した時、その分散性が加硫ゴムの低発熱性能および耐疲労性能に与える影響について鋭意検討した結果、本発明者は、以下の現象を見出した。

（ｉ）カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）と分散性との関係について検討した結果、N_2SAが高いカーボンブラックは分散性が悪く、分散性を高めるために多くのエネルギーを要すること。

（ｉｉ）N_2SAに差がある２種類のカーボンブラックを同一条件で分散処理を行うと、N_2SAが高いカーボンブラックの分散不良、あるいはN_2SAが低いカーボンブラックのストラクチャー破壊のいずれかが発生し、カーボン

ブラックの補強効果が低減すること。

本発明は、上記（ｉ）および（ｉｉ）の知見に基づき完成されたものであり、下記構成を備える。

[0009] 即ち本発明は、少なくとも充填材、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として得られるゴムウエットマスターバッチの製造方法であって、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させて充填材含有スラリー溶液を製造する工程（Ｉ）、前記充填材含有スラリー溶液と前記ゴムラテックス溶液とを混合して、充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ＩＩ）、および前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥させる工程（ＩＩＩ）を有し、前記充填材が、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ－（Ａ））が１３０m^2／ｇ以下であるカーボンブラックＡと、前記N_2ＳＡ－（Ａ）よりも２５m^2／ｇ以上低いN_2ＳＡ－（Ｂ）を示すカーボンブラックＢとからなる２種類の充填材を含み、前記工程（Ｉ）における、前記分散溶媒中での前記カーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）をそれぞれα（Ａ），α（Ｂ）、前記カーボンブラックＡ，Ｂを分散させるに際し、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）をそれぞれβ（Ａ），β（Ｂ）としたとき、１．１α（Ｂ）×β（Ｂ）≦α（Ａ）×β（Ａ）≦１．５α（Ｂ）×β（Ｂ）（１）であることを特徴とするゴムウエットマスターバッチの製造方法、に関する。

[0010] 本発明に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法では、充填材として少なくとも窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ－（Ａ））が１３０m^2／ｇ以下であるカーボンブラックＡと、N_2ＳＡ－（Ａ）よりも２５m^2／ｇ以上低いN_2ＳＡ－（Ｂ）を示すカーボンブラックＢとからなる２種類の充填材を使用する。カーボンブラックＡは主として、加硫ゴムの低発熱性能の向上に寄与し、カーボンブラックＢは主として、加硫ゴムの耐疲労性能の向上に寄与する。これら２種類のカーボンブラックを併用することにより、本発明に係る製造方法により得られるゴムウエットマスターバッチの加硫ゴムでは、加硫ゴムの低発熱性能および耐疲労性能を両立することができる。

[0011] ただし、N_2SAに差がある２種類のカーボンブラックを同一条件で分散処理を行うと、N_2SAが高いカーボンブラックの分散不良、あるいはN_2SAが低いカーボンブラックのストラクチャー破壊のいずれかが発生し、最終的に得られる加硫ゴムの低発熱性能および耐疲労性能を両立できないことは前述のとおりである。

[0012] 本発明においては、工程（Ｉ）における、分散溶媒中でのカーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）をそれぞれα（Ａ），α（Ｂ）、カーボンブラックＡ，Ｂを分散させるに際し、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）をそれぞれβ（Ａ），β（Ｂ）としたとき、１．１α（Ｂ）×β（Ｂ）≦α（Ａ）×β（Ａ）≦１．５α（Ｂ）×β（Ｂ）とする点が特徴である。カーボンブラックＢに比して、カーボンブラックＡを分散処理する際に多くのエネルギーを付与することで、分散性が悪いカーボンブラックＡの分散性を高め、分散性の良いカーボンブラックＢに対しては、分散処理する際に付与するエネルギーを低く抑え、カーボンブラックＢのストラクチャー構造を保持しつつ、その分散性を高めることができる。その結果、本発明においては、N_2SAが高いカーボンブラックＡの分散不良、およびN_2SAが低いカーボンブラックＢのストラクチャー破壊のいずれも防止しつつ、これら両方の分散性を高めて、加硫ゴムの低発熱性能および耐疲労性能を両立することができる。

[0013] 上記製造方法において、工程（Ｉ）において、（１）の関係を満たすように、前記カーボンブラックＡおよび前記カーボンブラックＢの分散処理を別々に行い、処理後にこれらを事前混合することが好ましい。カーボンブラックＡ含有スラリー溶液とカーボンブラックＢ含有スラリー溶液とを事前混合し、その後工程（ＩＩ）においてゴムラテックス溶液とを混合して、充填材含有ゴムラテックス溶液を製造することにより、最終的に得られる加硫ゴムの低発熱性能がさらに向上する。

[0014] 上記製造方法において、前記工程（Ｉ）が、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加するこ

とにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ｉ－（ａ））であり、前記工程（ＩＩ）が、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ＩＩ－（ａ））であることが好ましい。

[0015] 上記製造方法によれば、充填材を分散溶媒中に分散させる際に、ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する（工程（Ｉ）－（ａ））。これにより、充填材の表面の一部あるいは全部に、極薄いラテックス相が生成し、工程（ＩＩ－（ａ））において残りのゴムラテックス溶液と混合する際、充填材の再凝集を防止することができる。その結果、充填材が均一に分散し、経時的にも充填材の分散安定性に優れたゴムウエットマスターバッチを製造することができる。かかるウエットマスターバッチは充填材が均一に分散し、かつ経時的な分散材の再凝集も抑制されているため、これを含有するゴム組成物を原料として得られる加硫ゴムでは、低発熱性能および耐疲労性能が著しく向上する。

[0016] なお、上記製造方法では、単に充填材を分散溶媒中に分散させてスラリー溶液を製造する場合に比べて、スラリー溶液中の充填材の分散性に優れ、かつ充填材の再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性にも優れるという効果も奏する。

[0017] また、本発明は、前記いずれかに記載の製造方法により製造されたゴムウエットマスターバッチおよび該ゴムウエットマスターバッチを含有するゴム組成物に関する。かかるゴムウエットマスターバッチは、主として加硫ゴムの低発熱性能の向上に寄与カーボンブラックＡ、および主として加硫ゴムの耐疲労性能の向上に寄与するカーボンブラックＢの両方が、ストラクチャーが破壊されることなく、良好に分散している。このため、該ゴムウエットマスターバッチを含有するゴム組成物の加硫ゴムおよび空気入りタイヤは、低

発熱性能および耐疲労性能がバランス良く向上する。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、少なくとも充填材、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として得られるゴムウエットマスターバッチの製造方法に関する。

[0019] 本発明において、充填材とは、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウムなど、ゴム工業において通常使用される無機充填材を意味する。上記無機充填材の中でも、本発明においては、充填材として少なくとも、窒素吸着比表面積（N_2SA－（A））が１３０m^2／ｇ以下であるカーボンブラックＡと、N_2SA－（A）よりも２５m^2／ｇ以上低いN_2SA－（B）を示すカーボンブラックＢとからなる２種類のカーボンブラックを含む。

[0020] カーボンブラックＡは、窒素吸着比表面積（N_2SA）が１３０m^2／ｇ以下であれば、特に限定なく使用可能であり、例えばＡＳＴＭ Ｄ１７６５に規定されたＮ２２０（N_2SA；１１９m^2／ｇ）、Ｎ２３４（N_2SA；１２６m^2／ｇ）、Ｎ３３０（N_2SA；７９m^2／ｇ）、Ｎ３３９（N_2SA；９３m^2／ｇ）、Ｎ５５０（N_2SA；４２m^2／ｇ）、Ｎ７７４（N_2SA；２７m^2／ｇ）が挙げられる。一方、カーボンブラックＢは、カーボンブラックＡのN_2SA－（A）よりも２５m^2／ｇ以上高いN_2SA－（B）を示すものであればよく、この関係を満たす範囲で、前記例示したカーボンブラックを任意に選択可能である。

[0021] 加硫ゴムの低発熱性能を効果的に高めるために、カーボンブラックＡの配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、７～６８質量部が好ましく、１２～４８質量部がより好ましい。また、加硫ゴムの耐疲労性能を効果的に高めるために、カーボンブラックＢの配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、８～７８質量部が好ましく、１２～５８質量部がより好ましい。

[0022] カーボンブラックＡおよびカーボンブラックＢ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、造粒物であってもよく、未造粒物であってもよい。

[0023] 分散溶媒としては、特に水を使用することが好ましいが、例えば有機溶媒を含有する水であってもよい。

[0024] ゴムラテックス溶液としては、天然ゴムラテックス溶液および合成ゴムラテックス溶液を使用することができる。

[0025] 天然ゴムラテックス溶液は、植物の代謝作用による天然の生産物であり、特に分散溶媒が水である、天然ゴム／水系のものが好ましい。天然ゴムラテックス溶液については濃縮ラテックスやフィールドラテックスといわれる新鮮ラテックスなど区別なく使用できる。合成ゴムラテックス溶液としては、例えばスチレン－ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムを乳化重合により製造したものがある。

[0026] 以下に、本発明に係るゴムウエットマスターバッチの製造方法について説明する。かかる製造方法は、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させて充填材含有スラリー溶液を製造する工程（Ｉ）、前記充填材含有スラリー溶液と前記ゴムラテックス溶液とを混合して、充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ＩＩ）、および前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥させる工程（ＩＩＩ）を有する。

[0027] そして、本発明においては、工程（Ｉ）において、分散溶媒中でのカーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）をそれぞれα（Ａ），α（Ｂ）、カーボンブラックＡ，Ｂを分散させるに際し、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）をそれぞれβ（Ａ），β（Ｂ）としたとき、

１．１α（Ｂ）×β（Ｂ）≦α（Ａ）×β（Ａ）≦１．５α（Ｂ）×β（Ｂ） （１）

である点が特徴である。

[0028] 本発明においては、１．１α（Ｂ）×β（Ｂ）≦α（Ａ）×β（Ａ）≦１．５α（Ｂ）×β（Ｂ）の関係を満たす範囲で、分散溶媒中でのカーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）および分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）を適宜選択可能である。

[0029] なお、工程（Ｉ）において、カーボンブラックＡおよびカーボンブラック

Ｂは、例えば分散溶媒中において、先にカーボンブラックＡの分散処理を行って得られたスラリー溶液に、カーボンブラックＢを添加し、これを混合することで、（１）を満たすように調整しても良い。あるいは、（１）の関係を満たすように、カーボンブラックＡおよびカーボンブラックＢの分散処理を別々に行い、処理後にこれらを事前混合した後に使用しても良い。

[0030] 工程（Ｉ）において、ゴムラテックス溶液存在下でカーボンブラックＡおよびカーボンブラックＢ、ならびに分散溶媒を混合する方法としては、高せん断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサーなどの分散機を使用してカーボンブラックを分散させる方法が挙げられる。いずれにせよ、分散機のローター回転数（ｒｐｍ）が（１）を満たすように選択される必要がある。

[0031] 上記「高せん断ミキサー」とは、ローターとステーターとを備えるミキサーであって、高速回転が可能なローターと、固定されたステーターと、の間に精密なクリアランスを設けた状態でローターが回転することにより、高せん断作用が働くミキサーを意味する。このような高せん断作用を生み出すためには、ローターとステーターとのクリアランスを０．８ｍｍ以下とし、ローターの周速を５ｍ／ｓ以上とすることが好ましい。このような高せん断ミキサーは、市販品を使用することができ、例えばＳＩＬＶＥＲＳＯＮ社製「ハイシアーミキサー」が挙げられる。

[0032] 特に、本発明においては、前記工程（Ｉ）が、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ｉ－（ａ））であり、前記工程（ＩＩ）が、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ＩＩ－（ａ））であることが好ましい。以下に、工程（Ｉ－（ａ））および工程（ＩＩ－（ａ））について説明する。

[0033] （１）工程（Ｉ－（ａ））

工程（Ｉ－（ａ））では、カーボンブラック（１）および導電性フィラー（２）を含む分散材を分散溶媒中に分散させる際に、ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する。ゴムラテックス溶液は、あらかじめ分散溶媒と混合した後、充填材を添加し、分散させても良い。また、分散溶媒中に充填材を添加し、次いで所定の添加速度で、ゴムラテックス溶液を添加しつつ、分散溶媒中で充填材を分散させても良く、あるいは分散溶媒中に充填材を添加し、次いで何回かに分けて一定量のゴムラテックス溶液を添加しつつ、分散溶媒中で充填材を分散させても良い。ゴムラテックス溶液が存在する状態で、分散溶媒中に充填材を分散させることにより、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造することができる。工程（Ｉ－（ａ））におけるゴムラテックス溶液の添加量としては、使用するゴムラテックス溶液の全量（工程（Ｉ－（ａ））および工程（ＩＩ－（ａ））で添加する全量）に対して、０．０７５～１２質量％が例示される。

[0034] 工程（Ｉ－（ａ））では、添加するゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量が、充填材との質量比で０．２５～１５％であることが好ましく、０．５～６％であることが好ましい。また、添加するゴムラテックス溶液中の固形分（ゴム）濃度が、０．２～５質量％であることが好ましく、０．２５～１．５質量％であることがより好ましい。これらの場合、ゴムラテックス粒子を充填材に確実に付着させつつ、充填材の分散度合いを高めたゴムウエットマスターバッチを製造することができる。

[0035] 本発明においては、ゴムラテックス溶液存在下で充填材および分散溶媒を混合し、ゴムラテックス粒子が付着した充填材を含有するスラリー溶液を製造する際、充填材の分散性向上のために界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、ゴム業界において公知の界面活性剤を使用することができ、例えば非イオン性界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤などが挙げられる。また、界面活性剤に代えて、あるいは界面活性剤に加えて、エタノールなどのアルコールを使用しても

良い。ただし、界面活性剤を使用した場合、最終的な加硫ゴムのゴム物性が低下することが懸念されるため、界面活性剤の配合量は、ゴムラテックス溶液の固形分（ゴム）量１００質量部に対して、２質量部以下であることが好ましく、１質量部以下であることがより好ましく、実質的に界面活性剤を使用しないことが好ましい。

[0036] 工程（Ｉ－（ａ））において製造されるスラリー溶液中、ゴムラテックス粒子が付着した充填材は、９０％体積粒径（μｍ）（「Ｄ９０」）が、３１μｍ以上であることが好ましく、３５μｍ以上であることがより好ましい。この場合、スラリー溶液中の充填材の分散性に優れ、かつ充填材の再凝集を防止することができるため、スラリー溶液の保存安定性に優れると共に、最終的な加硫ゴムの発熱性、耐久性およびゴム強度にも優れる。

[0037] （２）工程（ＩＩ－（ａ））

工程（ＩＩ－（ａ））では、スラリー溶液と、残りのゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する。スラリー溶液と、残りのゴムラテックス溶液とを液相で混合する方法は特に限定されるものではなく、スラリー溶液および残りのゴムラテックス溶液とを高せん断ミキサー、ハイシアーミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミル、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を使用して混合する方法が挙げられる。必要に応じて、混合の際に分散機などの混合系全体を加温してもよい。

[0038] 残りのゴムラテックス溶液は、工程（ＩＩＩ）での乾燥時間・労力を考慮した場合、工程（Ｉ－（ａ））で添加したゴムラテックス溶液よりも固形分（ゴム）濃度が高いことが好ましく、具体的には固形分（ゴム）濃度が１０～６０質量％であることが好ましく、２０～３０質量％であることがより好ましい。

[0039] （３）工程（ＩＩＩ）

工程（ＩＩＩ）では、充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固させる。凝固方法としては、ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有ゴムラ

テックス溶液中に凝固剤を添加して凝固物を得る方法が挙げられる。

[0040] 凝固剤としては、ゴムラテックス溶液の凝固用として通常使用されるギ酸、硫酸などの酸や、塩化ナトリウムなどの塩を使用することができる。

[0041] 工程（ＩＩＩ）では、凝固段階で得られた凝固物を溶液から分離（固液分離）し、乾燥してゴムウエットマスターバッチを製造する。固液分離段階では、必要に応じて、充填材含有ゴムラテックス溶液中に、凝集剤を含有させた後、得られた凝集体を回収し、乾燥させてもよい。凝集剤としては、ゴムラテックス溶液の凝集剤として公知のものを限定なく使用でき、具体的には例えば、カチオン性凝集剤が挙げられる。また、固液分離は当業者に公知の手法、例えば遠心分離やろ過などを実施することができる。

[0042] 凝固物の乾燥方法としては、オーブン、真空乾燥機、エアードライヤーなどの各種乾燥装置を使用することができる。

[0043] 工程（ＩＩＩ）実施後、得られたゴムウエットマスターバッチと各種配合剤とを乾式混合する。使用可能な配合剤としては、例えば、硫黄系加硫剤、加硫促進剤、シリカ、シランカップリング剤、酸化亜鉛、メチレン受容体およびメチレン供与体、ステアリン酸、加硫促進助剤、加硫遅延剤、有機過酸化物、老化防止剤、ワックスやオイルなどの軟化剤、加工助剤などの通常ゴム工業で使用される配合剤が挙げられる。

[0044] 硫黄系加硫剤としての硫黄は通常のゴム用硫黄であればよく、例えば粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などを用いることができる。本発明に係るゴム組成物における硫黄の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して０．３～６質量部であることが好ましい。硫黄の含有量が０．３質量部未満であると、加硫ゴムの架橋密度が不足してゴム強度などが低下し、６．５質量部を超えると、特に耐熱性および耐久性の両方が悪化する。加硫ゴムのゴム強度を良好に確保し、耐熱性と耐久性をより向上するためには、硫黄の含有量がゴム成分１００質量部に対して１．５～５．５質量部であることがより好ましく、２．０～４．５質量部であることがさらに好ましい。

[0045] 加硫促進剤としては、ゴム加硫用として通常用いられる、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の加硫促進剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して１．０～５．０質量部であることがより好ましく、１．５～４．０質量部であることがさらに好ましい。

[0046] 老化防止剤としては、ゴム用として通常用いられる、芳香族アミン系老化防止剤、アミン－ケトン系老化防止剤、モノフェノール系老化防止剤、ビスフェノール系老化防止剤、ポリフェノール系老化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系老化防止剤、チオウレア系老化防止剤などの老化防止剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。老化防止剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して０．５～６．０質量部であることがより好ましく、１．０～４．５質量部であることがさらに好ましい。

[0047] また、本発明に係るゴム組成物では、例えばタイヤ用として使用する場合に、タイヤのベルトとの接着性を向上するため、メチレン受容体およびメチレン供与体を配合しても良い。メチレン受容体およびメチレン供与体を含有するゴム組成物の加硫ゴムでは、メチレン受容体の水酸基とメチレン供与体のメチレン基とが硬化反応することで、他の部材との接着性を高めることができる。

[0048] メチレン受容体としては、フェノール類化合物、またはフェノール類化合物をホルムアルデヒドで縮合したフェノール系樹脂が用いられる。かかるフェノール類化合物としては、フェノール、レゾルシンまたはこれらのアルキル誘導体が含まれる。アルキル誘導体には、クレゾール、キシレノールなどのメチル基誘導体、ノニルフェノール、オクチルフェノールなどの長鎖アルキル基による誘導体が含まれる。フェノール類化合物は、アセチル基などのアシル基を置換基に含むものであってもよい。

[0049] また、フェノール類化合物をホルムアルデヒドで縮合したフェノール系樹脂には、レゾルシン－ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂（フェノール

－ホルムアルデヒド樹脂）、クレゾール樹脂（クレゾール－ホルムアルデヒド樹脂）など、さらには複数のフェノール類化合物からなるホルムアルデヒド樹脂などが含まれる。これらは、未硬化の樹脂であって、液状または熱流動性を有するものが用いられる。

[0050] これらの中でも、ゴム成分や他の成分との相溶性、硬化後の樹脂の緻密さ、さらには信頼性の見地から、メチレン受容体としてはレゾルシンまたはレゾルシン誘導体が好ましく、特には、レゾルシン、またはレゾルシン－アルキルフェノール－ホルマリン樹脂が好ましい。

[0051] 上記メチレン供与体としては、ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン樹脂が用いられる。かかるメラミン樹脂としては、例えば、メチロールメラミン、メチロールメラミンの部分エーテル化物、メラミンとホルムアルデヒドとメタノールの縮合物などが用いられ、その中でもヘキサメトキシメチルメラミンが特に好ましい。

[0052] 上述のとおり、工程（ＩＩＩ）で得られるゴムウエットマスターバッチは、カーボンブラックＡおよびカーボンブラックＢの分散性に優れる。このため、このゴム組成物を用いて製造された空気入りタイヤ、具体的にはトレッドゴム、サイドゴム、プライもしくはベルトコーティングゴム、またはビードフィラーゴムに本発明に係るゴム組成物を使用した空気入りタイヤは、低発熱性能および耐疲労性能が両立したゴム部を備える。

実施例

[0053] 以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

[0054] （使用原料）

ａ）充填材

カーボンブラック「Ｎ１１０」；「シースト９」（東海カーボン社製）（N_2SA　１４２m^2／ｇ）

カーボンブラック「Ｎ２２０」；「シースト６」（東海カーボン社製）（N_2SA　１１９m^2／ｇ）

カーボンブラック「Ｎ２３４」；「シースト７ＨＭ」（東海カーボン社製

）（N_2ＳＡ　１２６m^2／ｇ）

カーボンブラック「Ｎ３３０」；「シースト３」（東海カーボン社製）（N_2ＳＡ　７９m^2／ｇ）

カーボンブラック「Ｎ３３９」：「シーストＫＨ」（東海カーボン社製）（N_2ＳＡ　９３m^2／ｇ）

カーボンブラック「Ｎ５５０」；「シーストＳＯ」（東海カーボン社製）（N_2ＳＡ　４２m^2／ｇ）

カーボンブラック「Ｎ７７４」；「シーストＳ」（東海カーボン社製）（N_2ＳＡ　２７m^2／ｇ）

ｂ）分散溶媒　水

ｃ）ゴムラテックス溶液

天然ゴムラテックス溶液（ＮＲ濃縮ラテックス）；（レヂテックス社製）（ＤＲＣ（Ｄｒｙ　Ｒｕｂｂｅｒ　Ｃｏｎｔｅｎｔ）＝６０％のものをゴム濃度が２５質量％となるように調整、質量平均分子量Ｍｗ＝２３．６万）

天然ゴムラテックス溶液（ＮＲフィールドラテックス）；（Ｇｏｌｄｅｎ　Ｈｏｐｅ社製）（ＤＲＣ＝３１．２％のものをゴム濃度が２５質量％となるように調整、質量平均分子量Ｍｗ＝２３．２万）

ｄ）凝固剤　ギ酸（一級８５％、１０％溶液を希釈して、ｐＨ１．２に調整したもの）；「ナカライテスク社製」

ｅ）亜鉛華　亜鉛華３号；（三井金属社製）

ｆ）ステアリン酸；（日油社製）

ｇ）ワックス；（日本精蝋社製）

ｈ）老化防止剤

（Ａ）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　「６ＰＰＤ」、（モンサント社製）、融点４４℃

（Ｂ）２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体「ＲＤ」、（大内新興化学工業社製）、融点８０～１００℃

ｉ）硫黄、（鶴見化学工業社製）

ｊ）加硫促進剤

（Ａ）Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド；「サンセラーＣＭ」、（三新化学工業社製）

（Ｂ）１，３－ジフェニルグアニジン；「ノクセラーＤ」、（大内新興化学工業社製）

[0055] 実施例１

０．５質量％に調整した希薄ラテックス水溶液にカーボンブラックＡとして、「Ｎ２２０」４０質量部を添加し、ＰＲＩＭＩＸ社製ロボミックスを使用して、カーボンブラックを分散させることにより（該ロボミックスの条件（β（Ａ））＝９０００ｒｐｍ、分散処理時間（分）α（Ａ）＝３５分）、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックＡ含有スラリー溶液を製造した（工程（Ｉ－（ａ））。別途、０．５質量％に調整した希薄ラテックス水溶液にカーボンブラックＢとして、「Ｎ５５０」２０質量部を添加し、ＰＲＩＭＩＸ社製ロボミックスを使用して、フィラーを分散させることにより（該ロボミックスの条件（β（Ｂ））＝９０００ｒｐｍ、分散処理時間（分）α（Ｂ）＝３０分）、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックＢ含有スラリー溶液を製造した（工程（Ｉ－（ａ））。

[0056] 次に、工程（Ｉ－（ａ））で製造されたカーボンブラックＡ含有スラリー溶液、カーボンブラックＢ含有スラリー溶液、および残りの天然ゴムラテックス溶液（固形分（ゴム）濃度２５質量％となるように水を添加して調整されたもの）を合わせて、固形分（ゴム）量で１００質量部となるように添加し、次いでＳＡＮＹＯ社製家庭用ミキサーを使用して（該ミキサーの条件：１１３００ｒｐｍ、３０分）、天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックＡ／Ｂ含有天然ゴムラテックス溶液を製造した（工程（ＩＩ－（ａ））。

[0057] 工程（ＩＩ－（ａ））で製造された天然ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックＡ／Ｂ含有天然ゴムラテックス溶液に、凝固剤としてギ酸１０質量％水溶液をｐＨ４に成るまで添加し、９０℃に加温した状態で、天然

ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラックＡ／Ｂ含有天然ゴムラテックス溶液を凝固させた（工程（ＩＩＩ））。

[0058] ＳＵＳ製パンチングメタル２．０φ、３．５Ｐを使用して、ろ過分離することにより、凝固物を溶液から分離し、スエヒロＥＰＭ社製スクイザー式１軸押出脱水機（Ｖ－０２型）で乾燥することにより、天然ゴムウエットマスターバッチを製造した（工程（ＩＩＩ））。

[0059] Ｂ型バンバリーミキサー（神戸製鋼社製）を使用し、得られた天然ゴムウエットマスターバッチに表１に記載の各種添加剤を配合してゴム組成物とし、その加硫ゴムの物性を測定した。結果を表１に示す。

[0060] 実施例２、比較例２～４，６，８

カーボンブラックＡ，Ｂの種類、およびカーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）α（Ａ），α（Ｂ）、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）β（Ａ），β（Ｂ）を表１，２に記載のものに記載のものに変更したこと以外は、実施例１と同じ条件でゴムウエットマスターバッチを製造した。

[0061] 実施例３～９

カーボンブラックＡ，Ｂの種類、およびカーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）α（Ａ），α（Ｂ）、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）β（Ａ），β（Ｂ）を表１，２に記載のものに記載のものに変更し、かつカーボンブラックＡ含有スラリー溶液とカーボンブラックＢ含有スラリー溶液とを、ＳＡＮＹＯ社製家庭用ミキサーを使用して事前混合し（該ミキサーの条件１１３００ｒｐｍ、事前混合時間５分）、その後工程（ＩＩ）においてゴムラテックス溶液とを混合して、カーボンブラックＡ／Ｂ含有ゴムラテックス溶液を製造したこと以外は、実施例１と同じ条件でゴムウエットマスターバッチを製造した。

[0062] 比較例１，５，７，９

ゴムウエットマスターバッチを製造して、これを原料としてゴム組成物を製造するのに代えて、表１，２に記載の各種配合剤を乾式混合によりゴム組

成物を製造した。結果を表１，２に示す。

[0063] （評価）

評価は、各ゴム組成物を所定の金型を使用して、１５０℃で３０分間加熱、加硫して得られたゴムについて行った。

[0064] （低発熱性能）

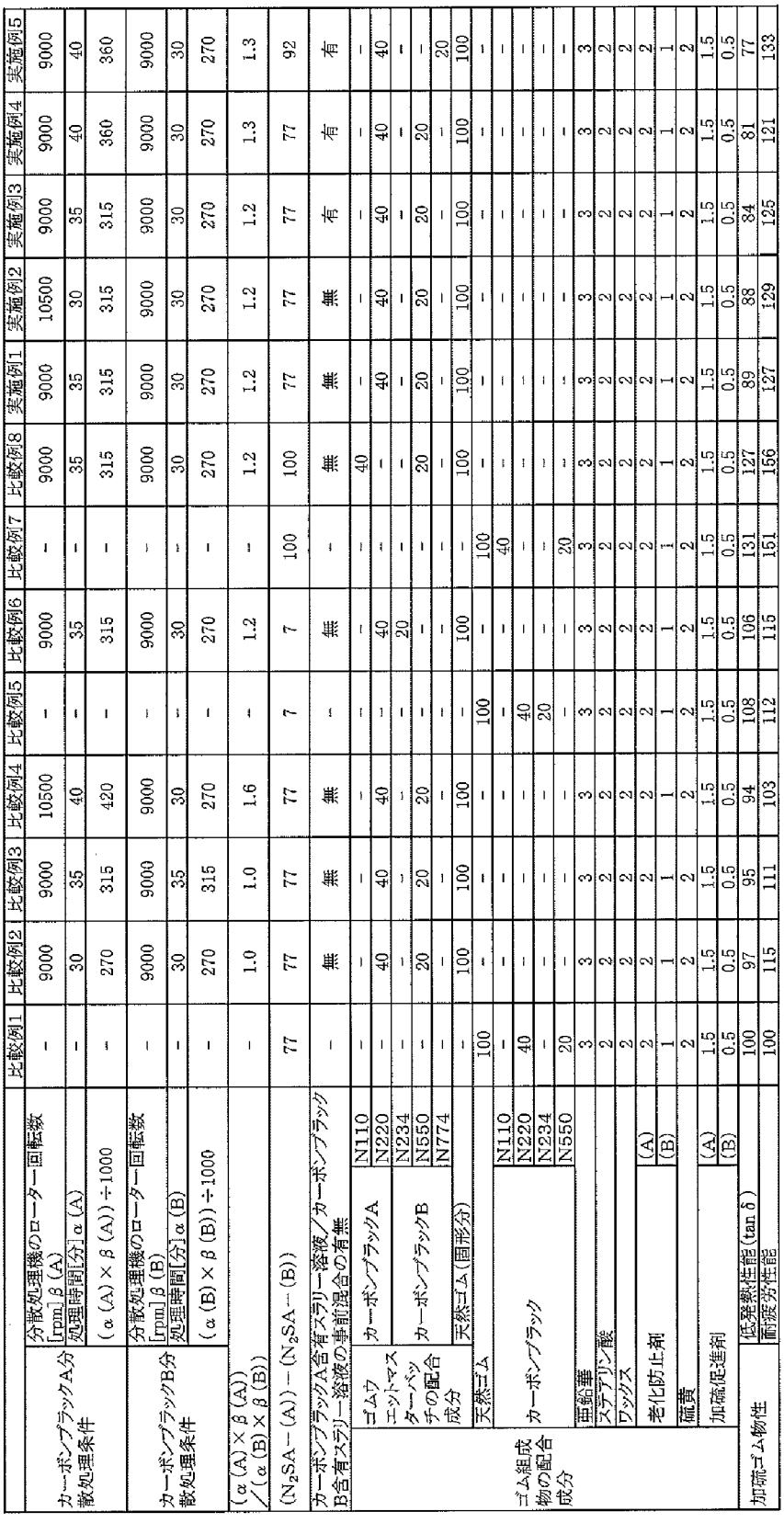
ＪＩＳ Ｋ６２６５に準じて、製造した加硫ゴムの低発熱性能を、損失正接ｔａｎδにより評価した。ＵＢＭ社製レオスペクトロメーターＥ４０００を使用し、５０Ｈｚ、８０℃、動的歪２％の条件で測定した。評価は実施例１－５，比較例２－８は比較例１を１００として指数評価し、実施例６－９は比較例９を１００として指数評価した。数値が低いほど低発熱性能に優れることを意味する。結果を表１，２に示す。

[0065] （耐疲労性能）

ＪＩＳ Ｋ６２６０に準じて、製造した加硫ゴムの耐疲労性能を評価した。評価は実施例１－５，比較例２－８は比較例１を１００として指数評価し、実施例６－９は比較例９を１００として指数評価した。数値が高いほど耐疲労性能に優れることを意味する。結果を表１，２に示す。

[0066]

[表1]



			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
カーボンブラックA分散処理条件	分散処理機のローター回転数[rpm] β (A)		–	9000	9000	10500	–	9000	–	9000	9000	10500	9000	9000	9000
	処理時間[分] α (A)		–	30	35	40	–	35	–	35	35	30	35	40	40
	(α (A) × β (A)) ÷1000		–	270	315	420	–	315	–	315	315	315	315	360	360
カーボンブラックB分散処理条件	分散処理機のローター回転数[rpm] β (B)		–	9000	9000	9000	–	9000	–	9000	9000	9000	9000	9000	9000
	処理時間[分] α (B)		–	30	35	30	–	30	–	30	30	30	30	30	30
	(α (B) × β (B)) ÷1000		–	270	315	270	–	270	–	270	270	270	270	270	270
(α (A) × β (A)) ／(α (B) × β (B))			–	1.0	1.0	1.6	–	1.2	–	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
($N_2SA-(A)$) – ($N_2SA-(B)$)			77	77	77	77	7	7	100	100	77	77	77	77	92
カーボンブラックA含有スラリー溶液／カーボンブラックB含有スラリー溶液の事前混合の有無			–	無	無	無	–	無	–	無	無	無	有	有	有
ゴム組成物の配合成分	ゴムウエットマスターバッチの配合成分	カーボンブラックA N110	–	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–
		カーボンブラックA N220	–	40	40	40	–	40	–	–	40	40	40	40	40
		カーボンブラックB N234	–	–	–	–	–	20	–	–	–	–	–	–	–
		カーボンブラックB N550	–	20	20	20	–	–	–	20	20	20	20	20	–
		カーボンブラックB N774	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20
		天然ゴム(固形分)	–	100	100	100	–	100	–	100	100	100	100	100	100
	天然ゴム		100	–	–	–	100	–	100	–	–	–	–	–	–
	カーボンブラック	N110	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–
		N220	40	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–	–
		N234	–	–	–	–	20	–	–	–	–	–	–	–	–
		N550	20	–	–	–	–	–	20	–	–	–	–	–	–
	亜鉛華		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤	(A)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		(B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	(A)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		(B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫ゴム物性	低発熱性能(tan δ)		100	97	95	94	108	106	131	127	89	88	84	81	77
	耐疲労性能		100	115	111	103	112	115	151	156	127	129	125	121	133

[0067] [表2]

				比較例9	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
カーボンブラックA分散処理条件	分散処理機のローター回転数[rpm] β (A)			-	9000	9000	9000	9000
	処理時間[分] α (A)			-	40	40	40	40
	(α (A) × β (A)) ÷1000			-	360	360	360	360
カーボンブラックB分散処理条件	分散処理機のローター回転数[rpm] β (B)			-	9000	9000	9000	9000
	処理時間[分] α (B)			-	30	30	30	30
	(α (B) × β (B)) ÷1000			-	270	270	270	270
(α (A) × β (A)) ／(α (B) × β (B))				-	1.3	1.3	1.3	1.3
(N_2SA－(A))－(N_2SA－(B))				37	37	52	51	66
カーボンブラックA含有スラリー溶液／カーボンブラックB含有スラリー溶液の事前混合の有無				-	有	有	有	有
ゴム組成物の配合成分	ゴムウエットマスターバッチの配合成分	カーボンブラックA	N330	-	40	40	-	-
			N339	-	-	-	40	40
		カーボンブラックB	N550	-	20	-	20	-
			N774	-	-	20	-	20
		天然ゴム(固形分)		-	100	100	100	100
	天然ゴム			100	-	-	-	-
	カーボンブラック		N330	40	-	-	-	-
			N550	20	-	-	-	40
	亜鉛華			3	3	3	3	3
	ステアリン酸			2	2	2	2	2
	ワックス			2	2	2	2	2
	老化防止剤		(A)	2	2	2	2	2
			(B)	1	1	1	1	1
	硫黄			2	2	2	2	2
	加硫促進剤		(A)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
			(B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫ゴム物性	低発熱性能(tan δ)			100	86	79	88	83
	耐疲労性能			100	131	126	137	133

[0068] 表１，２の結果から、実施例１－９に係る製造方法により得られたゴムウエットマスターバッチを含有するゴム組成物の加硫ゴムは、低発熱性能および耐疲労性能に優れることがわかる。一方、比較例２では、カーボンブラックＡおよびカーボンブラックＢを同一条件で分散処理するものの、カーボンブラックＡの分散性が不十分となり、低発熱性能および耐疲労性能が向上しなかった。また、比較例３では、カーボンブラックＡおよびカーボンブラックＢを同一条件で分散処理するものの、比較例２に比べて分散処理時間を長く設定したところ、カーボンブラックＢのストラクチャー破壊が進行したため、加硫ゴムの耐疲労性能が悪化した。また、比較例４では、カーボンブラックＡの分散処理条件が強すぎるため、カーボンブラックＡのストラクチャー破壊が進行したため、加硫ゴムの耐疲労性能が悪化した。また、比較例６

では、カーボンブラックＡとカーボンブラックＢとのN_2ＳＡの差が２５未満であるため、加硫ゴムの低発熱性能と耐疲労性能との両方が向上しなかった。さらに、比較例８では、カーボンブラックＡのN_2ＳＡが１３０m^2／ｇを超えるため、加硫ゴムの低発熱性能が大幅に悪化した。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも充填材、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として得られるゴムウエットマスターバッチの製造方法であって、

前記充填材を前記分散溶媒中に分散させて充填材含有スラリー溶液を製造する工程（Ｉ）、前記充填材含有スラリー溶液と前記ゴムラテックス溶液とを混合して、充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ＩＩ）、および前記充填材含有ゴムラテックス溶液を凝固・乾燥させる工程（ＩＩＩ）を有し、

前記充填材が、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ－（Ａ））が１３０m^2／ｇ以下であるカーボンブラックＡと、前記N_2ＳＡ－（Ａ）よりも２５m^2／ｇ以上低いN_2ＳＡ－（Ｂ）を示すカーボンブラックＢとからなる２種類の充填材を含み、

前記工程（Ｉ）における、前記分散溶媒中での前記カーボンブラックＡ，Ｂの分散処理時間（分）をそれぞれα（Ａ），α（Ｂ）、前記カーボンブラックＡ，Ｂを分散させるに際し、分散処理時に使用する分散処理機のローター回転数（ｒｐｍ）をそれぞれβ（Ａ），β（Ｂ）としたとき、

１．１α（Ｂ）×β（Ｂ）≦α（Ａ）×β（Ａ）≦１．５α（Ｂ）×β（Ｂ） （１）

であることを特徴とするゴムウエットマスターバッチの製造方法。

[請求項2] 工程（Ｉ）において、（１）の関係を満たすように、前記カーボンブラックＡおよび前記カーボンブラックＢの分散処理を別々に行い、処理後にこれらを事前混合する請求項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] 前記工程（Ｉ）が、前記充填材を前記分散溶媒中に分散させる際に、前記ゴムラテックス溶液の少なくとも一部を添加することにより、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液を製造する工程（Ｉ－（ａ））であり、

前記工程（ＩＩ）が、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材を含有するスラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着した前記充填材含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（ＩＩ－（ａ））である請求項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。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の製造方法により製造されたゴムウエットマスターバッチ。

[請求項5] 請求項４に記載のゴムウエットマスターバッチを含有するゴム組成物。

[請求項6] 請求項５に記載のゴム組成物を用いて得られた空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/20(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *B60C15/06*(2006.01)i, *C08K3/04*(2006.01)i, *C08L21/00*(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, B60C1/00, B60C15/06, C08K3/04, C08L21/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2012-197375 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims; examples & WO 2012/127728 A1	1-6
A	JP 2009-96981 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0005] to [0006], [0016] to [0017]; examples (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 03 June, 2014 (03.06.14)	Date of mailing of the international search report 17 June, 2014 (17.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056944

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-256109 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 September 2002 (11.09.2002), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 59-27932 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 14 February 1984 (14.02.1984), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 59-49247 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 21 March 1984 (21.03.1984), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2003-26816 A (PKU Pulverkautschuk Union GmbH), 29 January 2003 (29.01.2003), claims; paragraph [0038]; examples & US 2003/0144406 A1 & EP 1270648 A3 & DE 10131327 A & DE 50206443 D & HU 202113 A & PL 354703 A & BR 202418 A & CZ 20022224 A & AT 323733 T & PT 1270648 E & TW 239341 B & ES 2260350 T & KR 10-2003-0003099 A & MX PA02006469 A & MY 139435 A & HU 202113 D0	1-6
A	JP 10-95856 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 14 April 1998 (14.04.1998), claims; examples & US 5780537 A & EP 814124 A2 & BR 9703645 A & CA 2198663 A & MX 9704345 A & CA 2198663 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５６９４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C15/06(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L21/00(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, B60C1/00, B60C15/06, C08K3/04, C08L21/00

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
A	JP 2012-197375 A (東洋ゴム工業株式会社) 2012.10.18, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2012/127728 A1	1-6
A	JP 2009-96981 A (東海ゴム工業株式会社) 2009.05.07, 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0006],[0016]-[0017], 実施例 (ファミリーなし)	1-6

☑　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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．０６．２０１４	国際調査報告の発送日 １７．０６．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｆ　３９３８ 中尾　奈穂子 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	JP 2002-256109 A（横浜ゴム株式会社）2002.09.11, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 59-27932 A（ブリヂストンタイヤ株式会社）1984.02.14, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 59-49247 A（三菱化成工業株式会社）1984.03.21, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2003-26816 A（ペー カー ウー プルファーカウチュク ウニオーン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング） 2003.01.29, 特許請求の範囲，段落[0038]，実施例 & US 2003/0144406 A1 & EP 1270648 A3 & DE 10131327 A & DE 50206443 D & HU 202113 A & PL 354703 A & BR 202418 A & CZ 20022224 A & AT 323733 T & PT 1270648 E & TW 239341 B & ES 2260350 T & KR 10-2003-0003099 A & MX PA02006469 A & MY 139435 A & HU 202113 D0	1-6
A	JP 10-95856 A（ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー）1998.04.14, 特許請求の範囲，実施例 & US 5780537 A & EP 814124 A2 & BR 9703645 A & CA 2198663 A & MX 9704345 A & CA 2198663 A1	1-6