

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



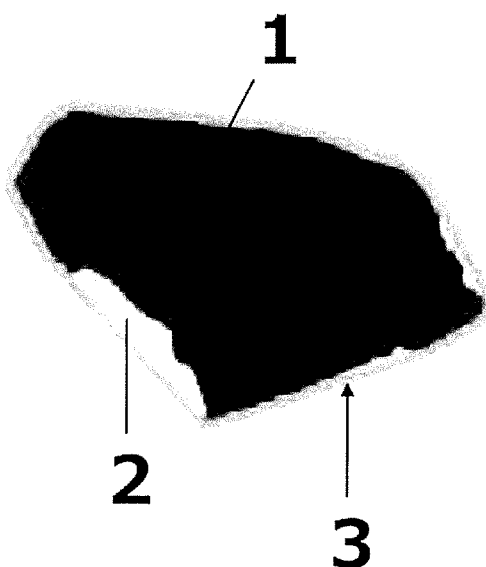
(10) 国際公開番号

WO 2019/130803 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/040513
- (22) 国際出願日: 2018年10月31日(31.10.2018)
- (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 2017-249016 2017年12月26日(26.12.2017) JP
特願 2017-249022 2017年12月26日(26.12.2017) JP
- (71) 出願人: **TOYO TIRE 株式会社(TOYO TIRE CORPORATION)** [JP/JP]; 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 箕内 則夫 (MINOUCHI, Norio); 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 東洋ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIVS 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2階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION, PNEUMATIC TIRE, PRODUCTION METHOD FOR WET RUBBER MASTERBATCH, AND PRODUCTION METHOD FOR RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物および空気入りタイヤ、ならびにゴムウエットマスターバッチの製造方法およびゴム組成物の製造方法



(57) **Abstract:** A rubber composition which contains carbon black, wherein the carbon black satisfies the following requirements: the 90-vol% particle diameter (D90) is 35 μm or smaller; and the degree of particle surface ruggedness expressed by the ratio of the area (μm^2) (A) of a projected image of a carbon black particle to the area (μm^2) (B) of a contour formed by surrounding the projected image of the carbon black particle by one line having a minimum length, (A)/(B), is 0.9 or less. The rubber composition of the present invention gives a vulcanized rubber having low heat build-up properties.

(57) 要約: カーボンブラックを含むゴム組成物であって、前記カーボンブラックは、90体積%粒径(D90)が35 μm 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積(μm^2)(A)/前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積(μm^2)(B)の比率((A)/(B))で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすゴム組成物。本発明のゴム組成物は、低発熱性を有する加硫ゴムが得られる。

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))

明 細 書

発明の名称：

ゴム組成物および空気入りタイヤ、ならびにゴムウエットマスターバッチの製造方法およびゴム組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物および空気入りタイヤ、ならびにゴムウエットマスターバッチの製造方法およびゴム組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、例えば空気入りタイヤに用いられるゴム組成物においては、タイヤの低燃費性を向上させる観点から、発熱しにくくすることで転がり抵抗を低減することが求められている。また、当該ゴム組成物の充填材としては、通常、カーボンブラックが用いられ、各種形状を有するカーボンブラックが知られている（特許文献１～２）。

[0003] また、ゴム業界においては、カーボンブラックを含有するゴム組成物を製造する際の加工性やカーボンブラック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、カーボンブラックと分散溶媒とを予め一定の割合で混合し、機械的な力でカーボンブラックを分散溶媒中に分散させたカーボンブラック含有スラリー溶液と、ゴムラテックス溶液を液相で混合し、その後、酸などの凝固剤を加えて凝固させたもの（カーボンブラック含有ゴム凝固物）を回収して乾燥するものである。

[0004] ゴムウエットマスターバッチを用いる場合、カーボンブラック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、カーボンブラックの分散性に優れ、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（加硫ゴム）を製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 8 － 5 6 7 8 1 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 4 － 1 0 6 8 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、市場では、ゴム組成物を原料としたタイヤ（加硫ゴム）において、より低発熱性を有するものが求められているが、上記の特許文献のようなゴム組成物から得られた加硫ゴムは、当該特性に改善の余地があった。

[0007] 本発明の第 1 の目的は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、低発熱性を有する加硫ゴムが得られるゴム組成物を提供することである。

[0008] また、本発明の第 2 の目的は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、低発熱性を有する加硫ゴムが得られるゴムウエットマスターバッチの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、カーボンブラックを含むゴム組成物であって、前記カーボンブラックは、90体積%粒径（D90）が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積（ μm^2 ）（A）／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積の比率（（A）／（B））で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすゴム組成物、に関する。

[0010] また、本発明は、前記ゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤ、に関する。

[0011] また、本発明は、少なくともカーボンブラック、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、前記カーボンブラック、前記分散溶媒、および前記ゴムラテックス溶液を混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（1）と、得られたカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固して

、カーボンブラック含有ゴム凝固物を製造する工程（ⅠⅠ）と、得られたカーボンブラック含有ゴム凝固物を脱水・乾燥してゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅠⅠⅠ）を含み、前記カーボンブラックは、90体積％粒径（D90）が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積（ μm^2 ）（A）／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積（ μm^2 ）（B）の比率（（A）／（B））で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすゴムウエットマスターバッチの製造方法、に関する。

[0012] また、本発明は、前記ゴムウエットマスターバッチの製造方法で得られたゴムウエットマスターバッチを用いて、乾式混合する工程（ⅠⅤ）を含むゴム組成物の製造方法、に関する。

発明の効果

[0013] 本発明にかかるゴム組成物およびゴムウエットマスターバッチの製造方法における効果の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。但し、本発明は、この作用メカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0014] 本発明のゴム組成物およびゴムウエットマスターバッチの製造方法は、原料として、90体積％粒径（D90）が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積（ μm^2 ）（A）／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積（ μm^2 ）（B）の比率（（A）／（B））で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすカーボンブラックを含む。当該カーボンブラックは、90体積％粒径（D90）が $35\mu\text{m}$ 以下であるため、小粒径であり、かつ上記の（A）／（B）が0.9以下であるため、粒子の表面形状における凹凸の程度が大きいことから、ゴム組成物中のゴム成分、あるいはゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分、との相互作用が強くなるものと推定される。したがって、当該カーボンブラックを含むゴム組成物、あるいはゴムウエットマスターバッチを原料としたタイヤ（加硫ゴム）は、ゴム成

分が拘束されるため、優れた低発熱性を発現するものと推定される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の代表的なカーボンブラック粒子の投影図、およびカーボンブラック粒子の投影図における粒子表面凹凸度の概念を示す図である。

[図2]本発明のカーボンブラックの製造に使用される反応炉の形態例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、少なくとも、90体積%粒径(D90)が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積(μm^2)(A)／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積(μm^2)(B)の比率((A)／(B))で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすカーボンブラックを含有する。なお、前記カーボンブラック粒子は、所謂、アグリゲートと呼ばれる複合粒子を示す。

[0017] <カーボンブラック>

本発明のカーボンブラックは、90体積%粒径(D90)が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積(μm^2)(A)／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積(μm^2)(B)の比率((A)／(B))で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすカーボンブラックを含む。

[0018] 前記90体積%粒径(D90)は、画像解析粒度分布計(粒度分布画像解析装置)を用いた2次元画像データのカーボンブラック粒子の粒子分布から測定することができる。前記90体積%粒径(D90)は、全粒子の体積に対する累積体積が90%になる時の粒子径を示す。前記画像解析粒度分布計(粒度分布画像解析装置)としては、例えば、ジャスコインタナショナル(株)製の「IF-3200」などが使用できる。

[0019] 前記90体積%粒径(D90)は、カーボンブラックの分散性を向上させる観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0020] 前記粒子表面凹凸度は、前記画像解析粒度分布計(粒度分布画像解析装置)を用いた2次元画像データのカーボンブラック粒子の投影図から測定することができる。前記カーボンブラック粒子の投影図の面積(μm^2)(A)は、図1の1(黒塗り箇所)で示すように、カーボンブラック粒子の投影図の面積を示す。また、前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積(μm^2)(B)は、図1の3(線)で示すように、一本の線で、当該線の長さが最も短くなるように、前記カーボンブラック粒子の投影図を囲んで得られる、当該糸の輪郭形状の面積(図1の2)を示す。

[0021] 前記粒子表面凹凸度は、粒子の表面形状における凹凸の程度を示す指標であり、当該値が小さいほど、粒子の表面形状における凹凸の程度が大きいことを表す。よって、前記粒子表面凹凸度は、粒子の表面形状における凹凸の程度を高めて、当該粒子とゴム組成物中のゴム成分、あるいは後述するゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分、との相互作用を高める観点から、0.85以下であることが好ましく、0.80以下であることがより好ましく、0.75以下であることがさらに好ましく、0.70以下であることがよりさらに好ましい。

[0022] 2次元画像データのカーボンブラック粒子の向きによる誤差を排除するために、前記90体積%粒径および前記粒子表面凹凸度は、任意に選定した15,000個以上の粒子の平均値として算出する。

[0023] 前記カーボンブラックは、窒素吸着比表面積が、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下程度であることが好ましく、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下程度であることがより好ましい。

[0024] <カーボンブラックの製造方法>

前記カーボンブラックの製造方法は、反応炉として、ガス流路の上流から

下流方向に向かって、燃料燃焼帯域、原料炭化水素導入帯域および反応帯域が順次設けられたものを使用する。当該方法は、前記燃料燃焼帯域に、酸素含有ガスと燃料を流入し混合燃焼させることで高温燃焼ガスを発生させ、次いで、前記原料炭化水素導入帯域に高温燃焼ガスと原料炭化水素を導入することでカーボンブラック含有ガスを発生させた後、冷却液などにより反応を停止させる方法である。このような反応炉としては、例えば、図2に模式的に示すような広径円筒反応炉を挙げることができ、例えば、特開2017-145359号公報、特開2011-162596号公報などに開示のカーボンブラックの製造方法が参考となる。以下、前記カーボンブラックの製造方法を、図2に示す反応炉を適宜例にとって説明する。

[0025] 図2に示す反応炉には、炉内に形成されたガス流路の上流から下流方向に向かって連通する、燃料燃焼帯域A、原料炭化水素導入帯域E、および反応帯域Fが順次設けられている。

[0026] 図2に示す反応炉において、前記燃料燃焼帯域Aは、炉軸方向に空気等の酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入口Cと、炉軸方向に燃料を供給する燃焼用バーナーBとを備えている。また、前記原料炭化水素導入帯域Eは、炉軸方向に原料炭化水素を供給する原料導入ノズルDを備え、前記燃料燃焼帯域Aと同軸的に連通して設けられている。また、前記反応帯域Fに同軸的に連通して反応停止帯域も設けられており、同反応停止帯域には、炉軸方向に冷却液を噴霧する冷却液導入ノズルGが設けられている。

[0027] 前記燃料燃焼帯域Aでは、酸素含有ガスと燃料を導入し混合燃焼させて、高温燃焼ガス流を発生させる。前記酸素含有ガスとしては、例えば、酸素、空気またはこれらの混合物からなるガスなどが挙げられ、また、前記燃料としては、例えば、水素、一酸化炭素、天然ガス、石油ガス、FCC残渣油；重油などの石油系液体燃料；クレオソート油などの石炭系液体燃料；などが挙げられる。

[0028] 前記燃料燃焼帯域Aにおいて、前記酸素含有ガスの供給量は、2000 kg/h～5000 kg/h程度であることが好ましく、2500 kg/h～

4500 kg/h程度であることがより好ましい。また、前記燃料燃焼帯域Aにおいて、前記燃料の供給量は、50 kg/h～400 kg/h程度であることが好ましく、100 kg/h～200 kg/h程度であることがより好ましい。前記燃料燃焼帯域Aにおいては、例えば、500℃～800℃程度に予熱した前記酸素含有ガスを供給しつつ前記燃料を供給することにより、両者を混合燃焼させて前記高温燃焼ガス流を発生させることができる。

[0029] 前記カーボンブラックの製造方法は、前記高温燃焼ガス流を、原料炭化水素導入帯域Eに導入しつつ、当該原料炭化水素導入帯域Eに原料導入ノズルDから原料炭化水素を導入する。

[0030] 前記原料炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素；クレオソート油、カルボン酸油などの石炭系炭化水素；エチレンヘビーエンドオイル、FCC残渣油などの石油系重質油；アセチレン系不飽和炭化水素、エチレン系炭化水素、ペンタンやヘキサンなどの脂肪族飽和炭化水素などが挙げられる。また、前記原料導入ノズルDとしては、例えば、一流体ノズルが挙げられる。

[0031] 前記原料炭化水素の導入量は、50 kg/h～1000 kg/h程度であることが好ましく、80 kg/h～500 kg/h程度であることがより好ましく、100 kg/h～400 kg/h程度であることがさらに好ましい。

[0032] 前記カーボンブラックの製造方法は、前記反応帯域Fで発生した、高温燃焼ガス中に浮遊懸濁したカーボンブラック粒子（カーボンブラック含有ガス）が、反応停止帯域に導入され、冷却液が噴霧される。前記冷却液としては水などを挙げることができ、冷却液を噴霧することにより、前記カーボンブラック含有ガスが冷却される。前記冷却液の噴霧は、例えば、図2に示す冷却液導入ノズルGから冷却液を噴霧することにより行うことができる。

[0033] また、前記高温燃焼ガス流と前記原料炭化水素が初期接触した後から、前記反応停止帯域における冷却液導入ノズルGで冷却されるまでに経過した時間（以下、滞留時間ともいう）は、0.001 sec～0.01 sec程度

であることが好ましく、0.002 sec～0.005 sec程度であることがより好ましい。

[0034] また、反応域帯Fから冷却液導入ノズルGへ達した時間における平均温度（以下、反応温度ともいう）は、1200℃～2000℃程度であることが好ましく、1400℃～1900℃程度であることがより好ましく、1550℃～1850℃程度であることがさらに好ましい。

[0035] また、原料炭化水素導入域帯Eから反応域帯Fへ達した時間における、平均温度（以下、滞留温度ともいう）は、1000℃～1800℃程度であることが好ましく、1200℃～1600℃程度であることがより好ましい。

[0036] 前記冷却液にて冷却されたカーボンブラック粒子は、煙道Hなどを経て、サイクロンやバグフィルターなどの捕集系（分離捕集装置）により分離捕集することにより、目的とするカーボンブラックを回収することができる。

[0037] <ゴム組成物>

本発明では、前記カーボンブラックを用いて、ゴム組成物を調製することができる。また、前記ゴム組成物の原料としては、通常ゴム業界で使用される、ゴム、各種配合剤が挙げられる。

[0038] 前記ゴムとしては、例えば、天然ゴム（NR）や、イソプレングム（IR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレングム（CR）、ニトリルゴム（NBR）などの合成ジエン系ゴムが挙げられる。ゴムは、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0039] 前記カーボンブラックは、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、10～120重量部であることが好ましい。前記カーボンブラックは、加硫ゴムの補強性を向上させる観点から、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、20重量部以上であることが好ましく、30重量部以上であることがより好ましく、そして、100重量部以下であることが好ましく、80重量部以下であることがより好ましい。

[0040] 前記各種配合剤としては、例えば、硫黄系加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、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、ワックスやオイルなどの軟化剤、加工助剤などが挙げられる。

[0041] 前記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。硫黄系加硫剤は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0042] 前記硫黄の含有量は、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して0.3～6.5重量部であることが好ましい。硫黄の含有量が0.3重量部未満であると、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重量部を超えると、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組成物中のゴム成分100重量部に対して1.0～5.5重量部であることがより好ましい。

[0043] 前記加硫促進剤としては、通常のゴム用加硫促進剤であればよく、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が挙げられる。加硫促進剤は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0044] 前記加硫促進剤の含有量は、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して1～5重量部であることが好ましい。

[0045] 前記老化防止剤としては、通常のゴム用老化防止剤であればよく、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が挙げられる。老化防止剤は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0046] 前記老化防止剤の含有量は、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して1～5重量部であることが好ましい。

[0047] 前記カーボンブラック、前記ゴム、および前記各種配合剤の配合（添加）の方法は、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの通常のゴ

ム工業において使用される混練機を用いて混練する方法が挙げられる。

[0048] 前記混練する方法は特に限定されないが、例えば、硫黄系加硫剤および加硫促進剤などの加硫系成分以外の成分を、任意の順序で添加し混練する方法、同時に添加して混練する方法、また、全成分を同時に添加して混練する方法などが挙げられる。また、混練する回数は、1回または複数回であってもよい。混練する時間は、使用する混練機の大きさなどによって異なるが、通常、2～5分程度とすればよい。また、混練機の排出温度は、120～170℃とすることが好ましく、120～150℃とすることがより好ましい。なお、混練機の排出温度は、前記加硫系成分を含む場合、80～110℃とすることが好ましく、80～100℃とすることがより好ましい。

[0049] 本発明のカーボンブラックを含むゴム組成物から得られた加硫ゴムは、低発熱性を有するため、空気入りタイヤ用に適している。

[0050] <ゴムウエットマスターバッチの製造方法>

本発明のゴムウエットマスターバッチの製造方法は、少なくとも前記カーボンブラック、分散溶媒、およびゴムラテックス溶液を原料として使用する。

[0051] 前記カーボンブラックは、ゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分100重量部に対して、10～120重量部であることが好ましい。前記カーボンブラックは、加硫ゴムの補強性を向上させる観点から、ゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分100重量部に対して、20重量部以上であることが好ましく、30重量部以上であることがより好ましく、そして、100重量部以下であることが好ましく、80重量部以下であることがより好ましい。

[0052] <分散溶媒>

本発明の分散溶媒としては、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。前記分散溶媒は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0053] <ゴムラテックス溶液>

本発明の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。

[0054] 前記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。前記天然ゴムラテックス中に含まれる天然ゴムの数平均分子量は、200万以上であることが好ましく、250万以上であることがより好ましい。前記天然ゴムラテックス溶液としては、濃縮ラテックス、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。前記合成ゴムラテックス溶液としては、例えば、スチレンーブタジエンゴム、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挙げられる。前記ゴムラテックス溶液は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0055] 以下に、本発明のゴムウエットマスターバッチの製造方法について具体的に説明する。かかる製造方法は、前記カーボンブラック、前記分散溶媒、および前記ゴムラテックス溶液を混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（Ⅰ）と、得られたカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固して、カーボンブラック含有ゴム凝固物を製造する工程（ⅠⅠ）と、得られたカーボンブラック含有ゴム凝固物を乾燥してゴムウエットマスターバッチを製造する工程（ⅠⅠⅠ）を含む。

[0056] <工程（Ⅰ）>

本発明の工程（Ⅰ）では、前記カーボンブラック、前記分散溶媒、および前記ゴムラテックス溶液を混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する。特に、本発明においては、前記工程（Ⅰ）が、前記カーボンブラックを前記分散溶媒中に分散させて、カーボンブラック含有スラリー溶液（以下、スラリー溶液ともいう）を製造する工程（Ⅰーa1）と、得られたカーボンブラック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、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（Ⅰーb1）を含むことが好ましい。また、本発明においては、前記工程（Ⅰ）が、前記カーボンブラック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カーボンブラック含有スラリー溶液を製造する工程（1-a 2）と、得られたゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液と、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カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（1-b 2）を含むこともできる。

[0057] <工程（1-a 1）>

前記工程（1-a 1）において、カーボンブラックおよび分散溶媒を混合する方法としては、例えば、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カーボンブラックを分散させる方法が挙げられる。

[0058] 前記「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0.8 mm以下とし、ローターの周速を5 m/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。

[0059] <工程（1-a 2）>

前記工程（1-a 2）では、カーボンブラック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カーボンブラック含有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、カーボンブラックを添加し、分散させても良い。また、分散溶媒中にカーボンブラックを添加し、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、分散溶媒中でカーボンブラックを分散させても良く、あるいは分散溶媒中にカーボン

ブラックを添加し、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、分散溶媒中でカーボンブラック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、分散溶媒中にカーボンブラック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カーボンブラック含有スラリー溶液を製造することができる。工程（１－a 2）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（１－a 2）および工程（１－b 2）で添加する全量）に対して、0.5～50重量％が例示される。

[0060] 前記工程（１－a 2）では、添加するゴムラテックス溶液のゴム固形分量が、カーボンブラックとの重量比で0.5～10％であることが好ましく、1～6％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ゴム固形分の濃度が、0.25～5重量％であることが好ましく、0.5～1.5重量％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カーボンブラックに確実に付着させつつ、カーボンブラック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。

[0061] 前記工程（１－a 2）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および分散溶媒を混合する方法としては、上述したカーボンブラックおよび分散溶媒を混合する方法と同様の方法が挙げられる。

[0062] <工程（１－b 1）>

前記工程（１－b 1）では、前記スラリー溶液と、ゴムラテックス溶液とを混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する。スラリー溶液と、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ゴムラテックス溶液とを、例えば、高せん断ミキサー、ハイシアーマキサー、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や円筒状容器内でブレードが回転する混合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熱してもよい。

[0063] <工程（１－ｂ２）>

前記工程（１－ｂ２）では、前記ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液と、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カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する。前記ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液と、残りのゴムラテックス溶液とを液相で混合する方法は、上述した、スラリー溶液と、ゴムラテックス溶液とを液相で混合する方法と同様の方法が挙げられる。

[0064] 前記残りのゴムラテックス溶液は、後述する工程（１１１）での脱水時間・労力を考慮した場合、工程（１－ａ２）で添加したゴムラテックス溶液よりもゴム固形分の濃度が高いことが好ましく、具体的には、ゴム固形分の濃度が１０～６０重量％であることが好ましく、２０～３０重量％であることがより好ましい。

[0065] なお、前記工程（１）では、カーボンブラックの分散性向上のために界面活性剤を添加しても良い。前記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、前記界面活性剤に代えて、あるいは前記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、前記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、前記界面活性剤の配合量は、前記ゴムラテックス溶液のゴム固形分量１００重量部に対して、２重量部以下であることが好ましく、１重量部以下であることがより好ましく、実質的に前記界面活性剤を使用しないことが好ましい。

[0066] <工程（１１）>

本発明の工程（１１）では、上記で得られたカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固して、カーボンブラック含有ゴム凝固物を製造する。

[0067] 前記凝固の方法としては、前記カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液

中に、凝固剤を含有させる方法が挙げられる。前記凝固剤としては、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；塩化ナトリウムなどの塩；などを使用することができる。

[0068] <工程（ⅠⅠⅠ）>

本発明の工程（ⅠⅠⅠ）では、上記で得られたカーボンブラック含有ゴム凝固物を脱水・乾燥して、ゴムウエットマスターバッチを製造する。前記脱水・乾燥の方法としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、オーブン、コンベアー式乾燥機、真空乾燥機、エアードライヤーなどの各種脱水・乾燥装置を使用することができる。なお、工程（ⅠⅠⅠ）の前に、必要に応じて、カーボンブラック含有ゴム凝固物が含む水分量を適度に低減する目的として、例えば、遠心分離工程や振動スクリーンを使用した固液分離工程を設けてもよく、あるいは、洗浄を目的として、水洗法などの洗浄工程などを設けてもよい。

[0069] <工程（ⅠⅤ）>

本発明のゴム組成物の製造方法は、上記で得られたゴムウエットマスターバッチを用いて、乾式混合する工程（ⅠⅤ）を含む。

[0070] 前記工程（ⅠⅤ）では、さらに、前記ゴム、前記各種配合剤を上記の含有量の範囲にて用いることができる。

[0071] 前記カーボンブラックは、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、１０～１２０重量部であることが好ましい。前記カーボンブラックは、加硫ゴムの補強性を向上させる観点から、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、２０重量部以上であることが好ましく、３０重量部以上であることがより好ましく、そして、１００重量部以下であることが好ましく、８０重量部以下であることがより好ましい。

[0072] 本発明のゴムウエットマスターバッチの製造方法、あるいはゴム組成物の製造方法によれば、低発熱性を有する加硫ゴムが得られる。また、本発明のゴムウエットマスターバッチおよびゴム組成物は、空気入りタイヤに適している。

実施例

[0073] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0074] <合成例>

<カーボンブラック 1～7 の製造>

上述した広径円筒反応炉を用い、表 1 に記載の製造条件にて、カーボンブラック 1～7 を合成して得る。

[0075] <比較合成例>

<カーボンブラック A、B の製造>

上述した広径円筒反応炉を用い、表 1 に記載の製造条件にて、カーボンブラック A、B を合成して得る。

[0076]

[表1]

	カーボンブラック									
	1	2	3	4	5	6	7	A	B	
原料炭化水素の導入量 (kg/h)	335	315	302	250	142	140	138	340	150	
酸素含有ガスの供給量 (kg/h)	1820	1870	1902	2007	4180	4198	4250	1780	4100	
燃料の供給量 (kg/h)	172	165	160	150	138	137	130	180	140	
酸素含有ガスの温度 (℃)	652	670	680	698	760	788	795	605	700	
滞留時間 (sec)	0.0031	0.0029	0.0027	0.0023	0.0020	0.0019	0.0018	0.0035	0.0022	
反応温度 (℃)	1600	1630	1653	1677	1790	1807	1819	1500	1709	
滞留温度 (℃)	1205	1210	1220	1275	1509	1520	1535	1150	1450	

[0077] <カーボンブラックの特性分析>

＜90体積%粒径（D90）および粒子表面凹凸度の評価＞

上記で合成例および比較合成例で得られるカーボンブラックに水を加え、超音波ホモジナイザー（三井電気精機社製、「UX-300」）で20分間照射して、0.005重量%のカーボンブラック分散体を調製した。次いで、画像解析粒度分布計（ジャスコインタナショナル（株）製、「IF-3200」、解析ソフト「PIA-Pro画像解析ソフトウェア ver. 2016」、測定条件：セル厚みが50 μ m、サンプル濃度が0.005重量%、測定前に超音波を5分照射、解析する累積粒子個数が15,000～30,000個）を用いて、各カーボンブラックの90体積%粒径（D90）および粒子表面凹凸度を求めた。結果を表2に示す。

[0078] ＜窒素吸着比表面積の評価＞

窒素吸着比表面積は、上記の合成例および比較合成例で得られるカーボンブラックを、JIS K 6217-7に準じて求めた。結果を表2に示す。

[0079] [表2]

	カーボンブラック								
	1	2	3	4	5	6	7	A	B
90体積%粒径 (μ m)	16	17	17	15	12	13	14	15	12
粒子表面凹凸度	0.85	0.79	0.70	0.65	0.81	0.78	0.75	0.96	0.96
窒素吸着比表面積 (m^2/g)	113	118	119	107	137	145	140	119	142

[0080] なお、表2中、カーボンブラックAは、東海カーボン社製「シート6（ISAF）」；

カーボンブラックBは、東海カーボン社製「シート9（SAF）」；を示す。

[0081] （表3におけるカーボンブラック以外の使用原料）

- a) 天然ゴム：「RSS # 3」
- b) オイル：「プロセスN140」（JX日鉱日石サンエナジー社製）
- c) 酸化亜鉛：「亜鉛華1号」（三井金属鉱業社製）
- d) 老化防止剤（A）：「ノクラック6C」（大内新興化学工業社製）
- e) 老化防止剤（B）：「ノクラック224」（大内新興化学工業社製）
- f) ステアリン酸：「ルナックS20」（花王社製）
- g) ワックス：「OZOACE0355」（日本精蠟社製）
- h) 硫黄：「5%油入微粉末硫黄」（鶴見化学工業社製）
- i) 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-G」（三新化学工業社製）
- j) 加硫促進剤（B）：1,3-ジフェニルグアニジン、「ノクセラーD」（大内新興化学社製）

[0082] <実施例1～8、比較例1～3>

<ゴム組成物および未加硫ゴム組成物の製造>

表3に記載の各原料（硫黄と加硫促進剤を除く成分）を、バンバリーミキサーを用いて乾式混合（混練り時間：3分、排出温度：150℃）することにより、ゴム組成物を製造した。次いで、得られたゴム組成物に、表3に記載の硫黄、加硫促進剤を加え、バンバリーミキサーを用いて乾式混合（混練り時間：1分、排出温度：90℃）することにより、未加硫ゴム組成物を製造した。なお、表3中の配合比率は、ゴム組成物に含まれるゴム成分を100重量部としたときの重量部（phr）で示す。

[0083] <加硫ゴムの製造>

上記の実施例及び比較例で得られた未加硫ゴム組成物を、150℃、30分間の条件で加硫することにより、加硫ゴムを製造した。得られた加硫ゴムについて以下の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0084] <発熱性の評価>

発熱性の評価は、JIS-K6394に準じて、（株）東洋精機製作所製の粘弾性試験機を用い、静歪み（初期歪み）10%、動歪み1%、周波数1

0 Hz、温度 60℃の条件下で、損失係数 $\tan \delta$ を測定し、実施例 1～4 は比較例 1 の値を 100 とした指数、実施例 5 は比較例 2 の値を 100 とした指数、実施例 6～8 は比較例 3 の値を 100 とした指数で表示した。指数が小さいほど、発熱し難く、低発熱性に優れるため、タイヤとしての低燃費性能に優れることを示す。

[0085]

[表3]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	実施例 5	比較例 3	実施例 6	実施例 7	実施例 8
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック1		50									
カーボンブラック2			50				55				
カーボンブラック3				50							
カーボンブラック4					50						
カーボンブラック5									45		
カーボンブラック6										45	
カーボンブラック7											45
カーボンブラックA	50					55		45			
カーボンブラックB											
オイル						15	15				
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 (B)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	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
加硫促進剤 (B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
発熱性	100	95	92	89	86	100	89	100	96	94	92

[0086] (表4におけるカーボンブラック以外の使用原料)

a) 天然ゴムラテックス溶液: 「NRフィールドラテックス」 (G o l d e

- n Hope社製) (DRC=31.2%)
- b) 酸化亜鉛:「亜鉛華1号」(三井金属鉱業社製)
- c) 老化防止剤(A):「ノクラック6C」(大内新興化学工業社製)
- d) 老化防止剤(B):Polymerized-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline、「アンテージRD」(川口化学工業社製)
- e) ステアリン酸:「ルナックS20」(花王社製)
- f) ワックス:「OZOACE0355」(日本精蠟社製)
- g) 硫黄:「5%油入微粉末硫黄」(鶴見化学工業社製)
- h) 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-G」(三新化学工業社製)
- i) 加硫促進剤(B):1,3-ジフェニルグアニジン、「ノクセラーD」(大内新興化学社製)

[0087] <実施例9>

<工程(1):カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液の製造>

水に上記のカーボンブラック1を50重量部添加し、これに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:9000rpm、30分)、カーボンブラック濃度が5重量%のカーボンブラック含有スラリー溶液を製造した(工程(1-a1))。次に、工程(1-a1)で製造したカーボンブラック含有スラリー溶液に、天然ゴムラテックス溶液(25重量%)を、工程(1-a1)で使用したカーボンブラック含有スラリー溶液と合わせて、固形分(ゴム)量が100重量部となるように添加し、次いでSANYO社製家庭用ミキサーSM-L56型を使用して混合し(ミキサー条件11300rpm、30分)、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造した(工程(1-b1))。

[0088] <工程(11):カーボンブラック含有ゴム凝固物の製造>

上記の工程(1)で製造したカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液に

、凝固剤として、ギ酸（１０％溶液）を溶液全体がｐＨ４となるまで添加し、カーボンブラック含有ゴム凝固物を製造した（工程（ⅠⅠ））。

[0089] ＜工程（ⅠⅠⅠ）：ゴムウエットマスターバッチの製造＞

上記の工程（ⅠⅠ）で製造したカーボンブラック含有ゴム凝固物を、スクイザー式１軸押出脱水機（スエヒロＥＰＭ社製Ｖ－０２型）で水分率が１．５％以下になるまで脱水および乾燥することにより、ゴムウエットマスターバッチを製造した（工程（ⅠⅠⅠ））。

[0090] ＜工程（ⅠⅤ）：ゴム組成物および未加硫ゴム組成物の製造＞

上記で得られたゴムウエットマスターバッチと、表４に記載の各原料（硫黄と加硫促進剤を除く成分）を、バンバリーミキサーを用いて乾式混合（混練時間：３分、排出温度：１５０℃）することにより、ゴム組成物を製造した。次いで、得られたゴム組成物に、表４に記載の硫黄、加硫促進剤を加え、バンバリーミキサーを用いて乾式混合（混練時間：１分、排出温度：９０℃）することにより、未加硫ゴム組成物を製造した。なお、表４中の配合比率は、ゴム組成物に含まれるゴム成分の全量を１００重量部としたときの重量部（ｐｈｒ）で示す。

[0091] ＜実施例１０＞

＜工程（Ⅰ）：カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液の製造＞

天然ゴムラテックス溶液に水を加え、濃度０．５重量％ゴム希薄ラテックス水溶液を調製した。得られたゴム希薄ラテックス水溶液に、上記のカーボンブラック２を５０重量部（ラテックス溶液の固形分量（ゴム量）が、カーボンブラックとの重量比で１重量部）添加し、これに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：９０００ｒｐｍ、３０分）、ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液を製造した（工程（Ⅰ－ａ２））。次に、工程（Ⅰ－ａ２）で製造したゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液に、残りの天然ゴムラテックス溶液（２５重量％）を、工程（Ⅰ－ａ２）で使用した天然ゴムラテックス水溶液カーボンブラック含

有スラリー溶液と合わせて、固形分（ゴム）量が100重量部となるように添加し、次いでSANYO社製家庭用ミキサーSM-L56型を使用して混合し（ミキサー条件11300rpm、30分）、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を製造した（工程（1-b2））。

[0092] <工程（11）：カーボンブラック含有ゴム凝固物の製造>

上記の工程（1）で製造した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に、凝固剤として、ギ酸（10%溶液）を溶液全体がpH4となるまで添加し、カーボンブラック含有ゴム凝固物を製造した（工程（11））。

[0093] <工程（111）：ゴムウエットマスターバッチの製造>

上記の工程（11）で製造したカーボンブラック含有ゴム凝固物を、スクイザー式1軸押出脱水機（スエヒロEPM社製V-02型）で水分率が1.5%以下になるまで脱水および乾燥することにより、ゴムウエットマスターバッチを製造した（工程（111））。

[0094] <工程（1V）：ゴム組成物および未加硫ゴム組成物の製造>

上記で得られたゴムウエットマスターバッチと、表4に記載の各原料（硫黄と加硫促進剤を除く成分）を、バンバリーミキサーを用いて乾式混合（混練時間：3分、排出温度：150℃）することにより、ゴム組成物を製造した。次いで、得られたゴム組成物に、表4に記載の硫黄、加硫促進剤を加え、バンバリーミキサーを用いて乾式混合（混練時間：1分、排出温度：90℃）することにより、未加硫ゴム組成物を製造した。なお、表4中の配合比率は、ゴム組成物に含まれるゴム成分の全量を100重量部としたときの重量部（phr）で示す。

[0095] <実施例11～15および比較例4～5>

実施例9の<工程（1）：カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液の製造>において、使用するカーボンブラックを、表2に示す種類および表4に示す配合量に変更したこと以外は、実施例9と同様の方法により、実施例1

1～15および比較例4～5のゴムウエットマスターバッチ、ゴム組成物および未加硫ゴム組成物を製造した。

[0096] 上記の実施例及び比較例で得られた未加硫ゴム組成物を、150℃、30分間の条件で加硫することにより、加硫ゴムを製造した。得られた加硫ゴムについて以下の評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0097] <発熱性の評価>

発熱性の評価は、JIS-K6394に準じて、(株)東洋精機製作所製の粘弾性試験機を用い、静歪み(初期歪み)10%、動歪み1%、周波数10Hz、温度60℃の条件下で、損失係数 $\tan \delta$ を測定し、実施例9～12は比較例4の値を100とした指数、実施例13～15は比較例5の値を100とした指数で表示した。指数が小さいほど、発熱し難く、低発熱性に優れるため、タイヤとしての低燃費性能に優れることを示す。

[0098]

[表4]

	比較例4	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例5	実施例13	実施例14	実施例15
天然ゴムラテックス (固形分)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック1		50							
カーボンブラック2			50						
カーボンブラック3				50					
カーボンブラック4					50				
カーボンブラック5							45		
カーボンブラック6								45	
カーボンブラック7									45
カーボンブラックA	50								
カーボンブラックB						45			
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 (B)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	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
加硫促進剤 (B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	100	92	90	86	83	100	94	90	88

符号の説明

- [0099] 1 カーボンブラック粒子の投影図の面積 (μm^2) (A)
- 2 カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積 (μm^2) (B)
- 3 カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭
- A 燃料燃焼帯域
- B 燃焼用バーナー
- C 酸素含有ガス導入口
- D 原料導入ノズル
- E 原料炭化水素導入帯域
- F 反応帯域
- G 冷却液導入ノズル
- H 煙道

請求の範囲

- [請求項1] カーボンブラックを含むゴム組成物であって、
 前記カーボンブラックは、90体積%粒径（D90）が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積（ μm^2 ）（A）／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積（ μm^2 ）（B）の比率（（A）／（B））で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たすことを特徴とするゴム組成物。
- [請求項2] 前記カーボンブラックが、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、10～120重量部であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。
- [請求項3] 請求項1または2記載のゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤ。
- [請求項4] 少なくともカーボンブラック、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、
 前記カーボンブラック、前記分散溶媒、および前記ゴムラテックス溶液を混合して、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（I）と、
 得られたカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を凝固して、カーボンブラック含有ゴム凝固物を製造する工程（II）と、
 得られたカーボンブラック含有ゴム凝固物を脱水・乾燥してゴムウエットマスターバッチを製造する工程（III）を含み、
 前記カーボンブラックは、90体積%粒径（D90）が $35\mu\text{m}$ 以下であり、かつカーボンブラック粒子の投影図の面積（ μm^2 ）（A）／前記カーボンブラック粒子の投影図を一本の線で、当該線の長さが最短となるように囲んだ輪郭の面積（ μm^2 ）（B）の比率（（A）／（B））で表される粒子表面凹凸度が、0.9以下であることの条件を満たす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5] 前記工程（Ⅰ）が、前記カーボンブラックを前記分散溶媒中に分散させて、カーボンブラック含有スラリー溶液を製造する工程（Ⅰ－a 1）と、

得られたカーボンブラック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、カーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（Ⅰ－b 1）を含むことを特徴とする請求項4記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法。

[請求項6] 前記工程（Ⅰ）が、前記カーボンブラック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カーボンブラック含有スラリー溶液を製造する工程（Ⅰ－a 2）と、

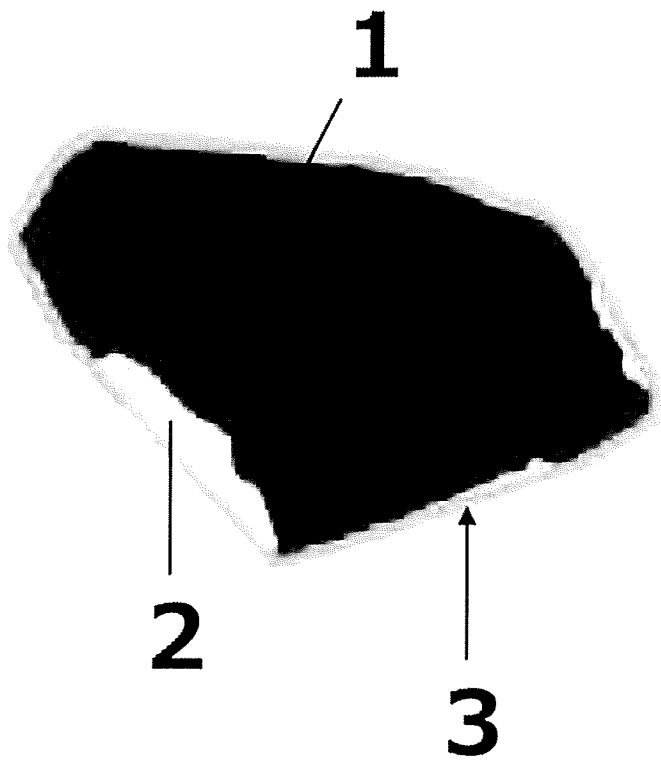
得られたゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有スラリー溶液と、残りの前記ゴムラテックス溶液とを混合して、ゴムラテックス粒子が付着したカーボンブラック含有ゴムラテックス溶液を製造する工程（Ⅰ－b 2）を含むことを特徴とする請求項4記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法。

[請求項7] 前記カーボンブラックが、前記ゴムウエットマスターバッチ中のゴム成分100重量部に対して、10～120重量部であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法。

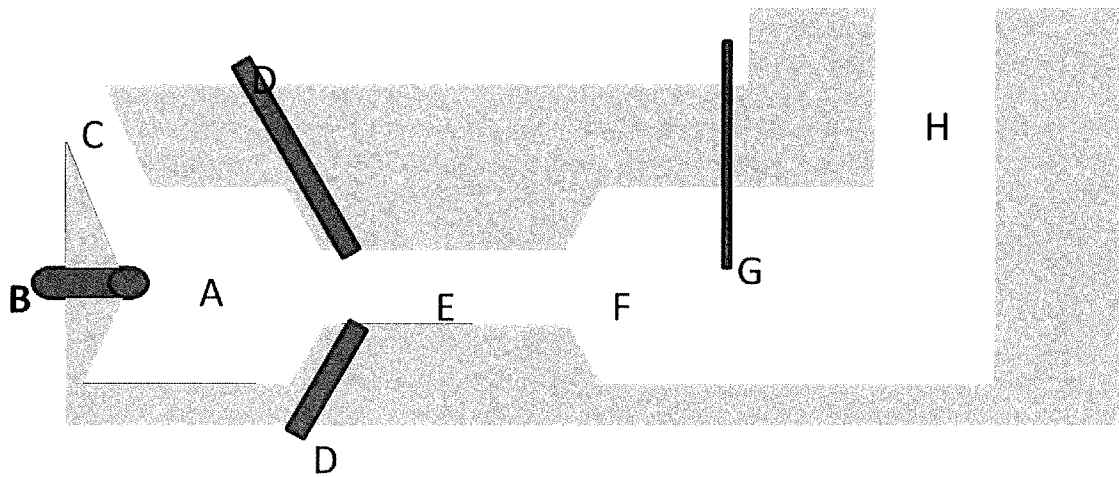
[請求項8] 請求項4～7のいずれかに記載のゴムウエットマスターバッチの製造方法で得られたゴムウエットマスターバッチを用いて、乾式混合する工程（ⅠV）を含むことを特徴とするゴム組成物の製造方法。

[請求項9] 前記カーボンブラックが、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、10～120重量部であることを特徴とする請求項8記載のゴム組成物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L21/00 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08J3/22 (2006.01) i, C08K3/04 (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)

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, B60C1/00-19/12, C08J3/00-3/28, C09C1/00-3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2011/018887 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CARBON CO., LTD.) 17 February 2011, claims 1-2, 5, paragraphs [0007], [0013], [0016]-[0018], [0022], [0026], [0031]-[0039], tables 1-5, examples 1-3 & CN 102471608 A	1-3 4-9
Y A	JP 2015-054870 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 23 March 2015, claims 1, 3-6, paragraphs [0002], [0007], [0043] & US 2016/0208058 A1, claims 1, 3-6, paragraphs [0002], [0007], [0049] & WO 2015/037261 A1 & CN 105492506 A	4-9 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 25.01.2019	Date of mailing of the international search report 05.02.2019
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/JP2018/040513

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 10-036704 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 10 February 1998, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-158662 A (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 23 August 2012, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-158627 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CARBON CO., LTD.) 23 August 2012, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2000-319539 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 21 November 2000, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-158699 A (ASAHI CARBON KK) 23 August 2012, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-184315 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 27 September 2012, entire text & US 2012/0225973 A1, entire text & DE 102012101743 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08K3/04(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, B60C1/00-19/12, C08J3/00-3/28, C09C1/00-3/12

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	WO 2011/018887 A1（新日化カーボン株式会社）2011.02.17, [請求項1]～[請求項2]、[請求項5]、[0007]、[0013]、[0016]～[0018]、[0022]、[0026]、[0031]～[0039]、[表1]～[表5]、実施例1～3 & CN 102471608 A	1-3 4-9
Y A	JP 2015-054870 A（東洋ゴム工業株式会社）2015.03.23, [請求項1]、[請求項3]～[請求項6]、[0002]、[0007]、[0043] & US 2016/0208058 A1, [請求項1]、[請求項3]～[請求項6]、[0	4-9 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
「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

25.01.2019

国際調査報告の発送日

05.02.2019

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）

藤井 明子

4 J

5813

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
	002]、[0007]、[0049] & WO 2015/037261 A1 & CN 105492506 A	
A	JP 10-036704 A (新日鐵化学株式会社) 1998.02.10, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-158662 A (横浜ゴム株式会社) 2012.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-158627 A (新日化カーボン株式会社) 2012.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2000-319539 A (三菱化学株式会社) 2000.11.21, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-158699 A (旭カーボン株式会社) 2012.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-184315 A (東洋ゴム工業株式会社) 2012.09.27, 全文 & US 2012/0225973 A1, 全文 & DE 102012101743 A1	1-9