

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6811750号
(P6811750)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月17日(2020.12.17)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/193 (2006.01) CO1B 33/193
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36
B60C 1/00 (2006.01) B60C 1/00 A

請求項の数 7 (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2018-151033 (P2018-151033)</p> <p>(22) 出願日 平成30年8月10日 (2018. 8. 10)</p> <p>(65) 公開番号 特開2020-26363 (P2020-26363A)</p> <p>(43) 公開日 令和2年2月20日 (2020. 2. 20)</p> <p>審査請求日 令和2年10月16日 (2020. 10. 16)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000228903 東ソー・シリカ株式会社 東京都港区芝二丁目5番10号</p> <p>(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス</p> <p>(72) 発明者 今別府 勇太 山口県周南市開成町4560番地 東ソー・シリカ株式会社内</p> <p>(72) 発明者 金満 秀夫 山口県周南市開成町4560番地 東ソー・シリカ株式会社内</p> <p>審査官 森坂 英昭</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム補強充填用含水ケイ酸

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

BET比表面積が230～350m²/gの範囲であり、

a) : 水銀圧入法で測定した細孔半径1.9～100nmの細孔容積 (V_{HP-Hg}) が1.40～2.00cm³/gの範囲であり、

b) : 窒素吸脱着法による細孔半径1.6～100nmの範囲の全細孔容積 (V_{N₂}) が1.60～2.20cm³/gの範囲であり、

c) : a) 及びb) の細孔容積比V_{HP-Hg}/V_{N₂}が0.70～0.95の範囲であることを特徴とするゴム補強充填用含水ケイ酸。

【請求項2】

水銀圧入法で測定した細孔半径100～1,000nmの範囲の細孔容積が0.50～1.00cm³/gの範囲である、請求項1記載の含水ケイ酸。

【請求項3】

水銀圧入法で測定した細孔半径1.6～62μmの範囲の細孔容積が0.18～0.80cm³/gの範囲であり、

水銀圧入法で測定した10～400kPaの範囲のヒステリシス細孔容積差が0.07cm³/g以上である、請求項1～2のいずれか記載の含水ケイ酸。

【請求項4】

目開き200μmのふるいで分級したときの残分量が、全体の70重量%以上であり、かつ粒子硬度が5～35cNの範囲である、請求項1～3いずれか記載の含水ケイ酸。

10

20

【請求項5】

CATB比表面積が200～350m²/gの範囲である、請求項1～4いずれか記載の含水ケイ酸。

【請求項6】

4重量%スラリーのpHが5～8の範囲であり、そのスラリーの濾液の電気伝導度が1,000μS/cm未満であり、含水率が9%未満である、請求項1～5いずれか記載の含水ケイ酸。

【請求項7】

成形体である、請求項1～6いずれか記載の含水ケイ酸。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム補強充填用含水ケイ酸に関する。詳細には、タイヤや各種工業用ゴム製品に配合した際に、高度な分散性を実現でき、かつ高い補強性（特に耐摩耗性）が得られるゴム補強充填用含水ケイ酸を提供する。

【背景技術】

【0002】

ゴムの補強充填剤として古くからカーボンブラックが使用されている。その一方で近年、転がり抵抗を低減できるほか、ゴムのカラー化が容易などの理由で白色系の補強充填剤として含水ケイ酸が広く使用されるようになってきている。特に、含水ケイ酸を配合したゴムをタイヤトレッドに使用した場合、転がり抵抗を低減できる事から、近年、含水ケイ酸を配合した空気入りタイヤのトレッドは注目を集めている。さらに環境への配慮からゴムの補強性能（特に耐摩耗性）を良くする含水ケイ酸も求められており、その要求はますます高くなっている。

【0003】

含水ケイ酸は表面にシラノール基(-SiOH)を持っており、ゴム分子と結合して補強性の向上に寄与する。含水ケイ酸のシラノール基は比表面積が高い程（後述する一次粒子が小さい程）、個数が増えるため、高比表面積の含水ケイ酸程、ゴムの補強性を向上させると言われている。

【0004】

ゴム補強性能を向上させる含水ケイ酸の主な因子としては、(1)BET比表面積が高いこと、及び(2)分散性が良好であることの2つである。含水ケイ酸は10～60nm程度の一次粒子が2～100μm程度の粒子径に凝集した構造を有しており、BET比表面積は概ね50～250m²/gである。BET比表面積が高くなるほど一次粒子は小さくなり表面のシラノール基同士が水素結合によって密に凝集し凝集力が強くなることも知られている。一方、ゴム補強充填用含水ケイ酸の場合、比表面積を高くすることも重要だが、同時に、分散性が向上するほどゴム補強性能が増す。そのため、凝集力は弱い方が好ましい。

【0005】

BET比表面積に注目した技術としては、BET比表面積をより高くし、更に添加剤を加えることにより、ゴム補強性能を向上させる試みが行われている（特許文献1、2）

【0006】

特許文献1は、ゴム用含水ケイ酸の製法を開示する。ポリカルボン酸、アルミを加えポリマーと含水ケイ酸の結合力を高めて補強性能を向上させている。しかし、特許文献1に記載の製法では、酸性反応を用いるため、得られる含水ケイ酸は凝集力が強くなり、分散性に難があった。

【0007】

特許文献2は、表面にアルミニウムを付加した含水ケイ酸に関する発明を開示する。高比表面積（ここではCTAB比表面積が160m²/g以上）でかつ特定の窒素細孔分布を有する含水ケイ酸は、ゴム分子が侵入し易い。このような含水ケイ酸の表面にアルミニウムを付加することによりゴム分子との結合力を高めて補強性を向上することを提案する。

【0008】

含水ケイ酸の分散性改良に関しては、特許文献3がある。特許文献3は、wk率という尺度

10

20

30

40

50

で分散性を評価し、wk率が低く分散性の良い含水ケイ酸が提案されている。特許文献3では分散性を向上させることと同時に、含水ケイ酸に Al_2O_3 を加えることで、ポリマーと含水ケイ酸の結合力を高めて補強性能の向上も図る。特許文献3に記載の含水ケイ酸(沈降ケイ酸)は、2~5.0重量%の Al_2O_3 含有率、及び3.4未満のwk率、80~139 m^2/g のCTAB表面積、80~180 m^2/g のBET比表面積を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特表2017-514773号公報

【特許文献2】特開2017-2210号公報

10

【特許文献3】特開2000-72434号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

補強性、特に耐摩耗性を更に向上させることは勿論のこと、ゴム中への分散性が良く、混練作業の際には作業性の良い含水ケイ酸は従来にも増して求められている。しかし、特許文献1、2では比表面積を向上させているものの、前述のように高比表面積の含水ケイ酸は一次粒子が小さいことが原因で凝集構造が強くなり、十分な分散性が得られないという問題があった。特許文献3に記載の含水ケイ酸では、分散性はある程度改善できるものの比表面積が十分ではなく、補強性が十分ではない。

20

【0011】

また、比表面積が高い含水ケイ酸をハンドリング性能の向上のために粒状化した場合は、凝集構造が(低比表面積の場合と比べて)より強くなり、更なる分散性の悪化を招くという問題があった。特に酸性反応で中和合成する特許文献1の方法では、BET比表面積を容易に高くする事ができる利点があり、同時にゴム中へ含水ケイ酸を配合する(混練する)際には、序盤段階で含水ケイ酸が早く練り込まれるため、ハンドリング性能は非常に優れている反面、ゴム配合の終盤になっても含水ケイ酸はゴム中で分散せず十分な補強性が得られない欠点があった。これらの分散不良は補強性能の向上に寄与しないだけでなく、品質安定性の問題からも少ない方が好ましいと言える。

【0012】

このように比較的高いBET比表面積(例えば、230 m^2/g 以上)を有するゴム補強充填用含水ケイ酸であって、ゴム中への分散性が改良され、耐摩耗性が更に向上し、かつハンドリング性能の向上した含水ケイ酸の開発が求められている。

30

【0013】

本発明が解決すべき課題は、ゴムへの配合の際のハンドリング性能が向上し、ゴム中への分散性が改良され、かつ配合したゴムにおいて、ゴム補強性能として所望の引裂強さ及び耐摩耗性を有する、ゴム補強充填用含水ケイ酸を提供することにある。

【0014】

ゴム補強性能は、前述のように比較的高いBET比表面積(例えば、230 m^2/g 以上)を有する含水ケイ酸であれば、従来も得られていたが、本発明では、BET比表面積により得られるゴム補強性能に加えて、含水ケイ酸のゴム中への分散性が改良されることで機能が付加されるゴム補強性能、特に耐摩耗性を有する含水ケイ酸を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、高BET比表面積(例えば、230 m^2/g 以上)を有する含水ケイ酸であって、ゴムに配合する際のハンドリング性能が向上し、かつゴムに対する分散性も向上した含水ケイ酸を開発するために種々の検討を行った。

【0016】

本発明者らは、特に、含水ケイ酸をゴムに配合し、混練する際に、混練時間の経過に応じて、含水ケイ酸がどのようにゴム中に分散されていくのかを解析した。この解析結果を

50

元に、含水ケイ酸がどのような粒子構造及び細孔構造を有していれば、上記課題を解決できるかさらに検討した。

その結果、BET比表面積が230～350m²/gであり、

a)：水銀圧入法で測定した細孔半径1.9nm～100nmの細孔容積 (V_{HP-Hg}) が1.40～2.00cm³/gの範囲、

b)：窒素吸脱着法による細孔半径1.6nm～100nmの範囲の全細孔容積 (V_{N_2}) が1.60～2.20cm³/gの範囲、

c)：a)及びb)の細孔容積比 V_{HP-Hg}/V_{N_2} が0.70～0.95の範囲

である含水ケイ酸が、高BET比表面積、高分散性、ハンドリング性能、という独立する3つの性能を同時に満たすゴム補強充填用含水ケイ酸として、理想的な性能を有する含水ケイ酸であることを見出して本発明を完成させた。

10

【0017】

本発明は以下の通りである。

[1]

BET比表面積が230～350m²/gの範囲であり、

a)：水銀圧入法で測定した細孔半径1.9～100nmの細孔容積 (V_{HP-Hg}) が1.40～2.00cm³/gの範囲であり、

b)：窒素吸脱着法による細孔半径1.6～100nmの範囲の全細孔容積 (V_{N_2}) が1.60～2.20cm³/gの範囲であり、

c)：a)及びb)の細孔容積比 V_{HP-Hg}/V_{N_2} が0.70～0.95の範囲

であることを特徴とするゴム補強充填用含水ケイ酸。

20

[2]

水銀圧入法で測定した細孔半径100～1,000nmの範囲の細孔容積が0.50～1.00cm³/gの範囲である、[1]記載の含水ケイ酸。

[3]

水銀圧入法で測定した細孔半径1.6～62μmの範囲の細孔容積が0.18～0.80cm³/gの範囲であり、

水銀圧入法で測定した10～400kPaの範囲のヒステリシス細孔容積差が0.07cm³/g以上である、[1]～[2]のいずれか記載の含水ケイ酸。

[4]

目開き200μmのふるいで分級したときの残分量が、全体の70重量%以上であり、かつ粒子硬度が5～35cNの範囲である、[1]～[3]いずれか記載の含水ケイ酸。

30

[5]

CATB比表面積が200～350m²/gの範囲である、[1]～[4]いずれか記載の含水ケイ酸。

[6]

4重量%スラリーのpHが5～8の範囲であり、そのスラリーの濾液の電気伝導度が1,000μS/cm未満であり、含水率が9%未満である、[1]～[5]いずれか記載の含水ケイ酸。

[7]

成形体である、[1]～[6]いずれか記載の含水ケイ酸。

【発明の効果】

40

【0018】

本発明によれば、ゴムに配合する際のハンドリング性能が向上し、かつBET比表面積を所定範囲にすることにより得られるゴム補強性能に加えて、含水ケイ酸のゴム中への分散性が改良されることで機能が付加される優れたゴム補強性能、特に耐摩耗性を有する含水ケイ酸を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1に実施例1で得られた含水ケイ酸の、窒素吸脱着法及び水銀圧入法で測定した細孔半径100nm以下の累積細孔容積の比較を示す。

【図2】図2は、実施例1で得られた水銀圧入法1(測定範囲 $r = 1.9 \sim 6,400\text{nm}$)の累積細

50

孔容積を含む細孔分布図である。

【図3】図3は、実施例1で得られた窒素吸脱着法（測定範囲 $r = 1.6 \sim 100\text{nm}$ ）の累積細孔容積を含む細孔分布図である。

【図4】図4は、実施例1で得られた水銀圧入法2（測定範囲 $r = 1.6 \sim 62 \mu\text{m}$ [1,600 ~ 62,000nm]）の累積細孔容積を含む細孔分布図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

<含水ケイ酸>

本発明は、ゴム補強充填用含水ケイ酸であって、

BET比表面積が $230 \sim 350\text{m}^2/\text{g}$ であり、

a) : 水銀圧入法で測定した細孔半径 $1.9 \sim 100\text{nm}$ の細孔容積 ($V_{\text{HP-Hg}}$) が $1.40 \sim 2.00\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲であり、

b) : 窒素吸脱着法による細孔半径 $1.6 \sim 100\text{nm}$ の範囲の全細孔容積 (V_{N_2}) が $1.60 \sim 2.20\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲であり、

c) : a) 及び b) の細孔容積比 $V_{\text{HP-Hg}}/V_{\text{N}_2}$ が $0.70 \sim 0.95$ の範囲であることを特徴とする。

【0021】

本発明の含水ケイ酸において、BET比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、補強性が従来通りで不十分である。BET比表面積が高くなると含水ケイ酸の製造は難しくなる傾向があり、BET比表面積が $350\text{m}^2/\text{g}$ 超の含水ケイ酸の製造は、事実上は困難である。BET比表面積の範囲は、好ましくは $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $240\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $250\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $340\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $330\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $325\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0022】

a) : 水銀圧入法で、 100kPa から最高圧力を 400MPa まで昇圧することで、細孔半径 $1.9\text{nm} \sim 6,400\text{nm}$ の範囲の細孔容積を測定することができる。本発明の含水ケイ酸は、水銀圧入法で測定した 1.9nm 以上、 100nm 以下の範囲の細孔容積 ($V_{\text{HP-Hg}}$) が $1.40 \sim 2.00\text{cm}^3/\text{g}$ である。水銀圧入法による細孔分布測定は、試料に濡れにくい水銀を加圧し試料に圧入する量から細孔分布を求める方法である。本発明の水銀圧入法による細孔分布は、特段の断りがない限り、圧力を昇圧した時において得られる（細孔径が大きい方から測定する）細孔分布である。

【0023】

$V_{\text{HP-Hg}}$ が $1.40\text{cm}^3/\text{g}$ 未満では、ゴム補強性が不足し、 $2.00\text{cm}^3/\text{g}$ 超では、含水ケイ酸の実際の製造が困難となる傾向がある。 $V_{\text{HP-Hg}}$ は好ましくは $1.50\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.60\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であり、 $1.95\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.90\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。

【0024】

b) : 窒素吸脱着法による細孔半径 $1.6\text{nm} \sim 100\text{nm}$ の範囲の全細孔容積 (V_{N_2}) は $1.60 \sim 2.20\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である。窒素吸脱着法による細孔分布測定は、液体窒素下 (-196°C) で、真空状態から常圧の範囲で試料表面に窒素ガス分子を吸着させ、常圧から真空の範囲で脱着させて、吸脱着等温線から細孔分布を測定する方法であり、測定可能な細孔半径範囲は $1.6\text{nm} \sim 100\text{nm}$ である。本発明の窒素吸脱着法による細孔分布は、脱着分布において得られる（細孔径が大きい方から測定する）細孔分布である。

【0025】

V_{N_2} が $1.60\text{cm}^3/\text{g}$ 未満ではゴム補強性が不足し、 V_{N_2} が $2.20\text{cm}^3/\text{g}$ 超の場合は、含水ケイ酸の実際の製造が困難となる傾向がある。 V_{N_2} は好ましくは $1.70\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.80\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $2.15\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。

【0026】

従来、 $V_{\text{HP-Hg}}/V_{\text{N}_2}$ ($V_{\text{HP-Hg}}/V_{\text{N}_2} > 1$) の含水ケイ酸は、一般的なゴム補強充填用含水ケイ酸、特に BET $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上のゴム補強充填用含水ケイ酸では知られていた。しかし、 V_{HP}

$-Hg$ V_{N_2} ($V_{HP-Hg}/V_{N_2} - 1$) の含水ケイ酸は、ゴムに混練した際に半径100nm以下の細孔が測定圧力で押し潰されない程の強固な凝集体であるため、ゴム中に分散しても、大きな凝集体として残留する。その結果、凝集体の中心部までゴム分子も侵入せず、分散不良となり、十分なゴム補強性を得ることが困難になる。

【0027】

窒素吸脱着法と水銀圧入法の細孔分布のうち、両者が共通する細孔半径100nm以下の範囲（マイクロ孔～マクロ孔の範囲）で比較した場合、含水ケイ酸のBET比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上になると、一般的には上述のとおり、含水ケイ酸の凝集力が強くなる。このため、特に400MPaの圧力まで圧入する水銀圧入法による測定でも、半径100nm以下の細孔は、圧力で押し潰されることなく、真空から常圧で測定する窒素細孔容積と比較しても、細孔容積差は同等かむしろ水銀細孔容積の方が大きく検出される ($V_{HP-Hg} - V_{N_2}$)。

10

【0028】

それに対して本発明の含水ケイ酸は、凝集構造を制御しているため、細孔半径100nm以下の細孔分布のうち、 V_{HP-Hg} が $1.40 \sim 2.00\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲であり、 V_{N_2} が $1.60 \sim 2.20\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である。しかし、この細孔容積範囲での凝集構造は、従来のBET比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上の含水ケイ酸に比べて弱く、そのため水銀圧入法での測定時の圧力によって凝集構造が大きく潰れ易い。そこで、さらにc) : a) 及びb) の細孔容積比 V_{HP-Hg}/V_{N_2} は $0.70 \sim 0.95$ の範囲であることを特徴としている。 V_{HP-Hg}/V_{N_2} が0.70未満の含水ケイ酸は製造することが難しく、 V_{HP-Hg}/V_{N_2} が0.95超の含水ケイ酸は、凝集力が強くゴム中での分散が困難である。

20

である。

【0029】

細孔容積比 V_{HP-Hg}/V_{N_2} は、好ましくは $0.75 \sim 0.95$ 、より好ましくは $0.78 \sim 0.93$ の範囲である。

【0030】

上記細孔容積比 V_{HP-Hg}/V_{N_2} を有する含水ケイ酸は、マクロ孔及びメソ孔(触媒学会)との用語を用いて言い換えると、マクロ孔～メソ孔の範囲での凝集体が、従来の含水ケイ酸と比べて崩壊し易いと推定され、そのため、ゴム中に分散し易く、優れた補強性を有しているものと推察される。

【0031】

本発明の含水ケイ酸は、好ましくは、水銀圧入法で測定した細孔半径 $100 \sim 1,000\text{nm}$ の範囲(中圧領域)の細孔容積 V_{MP-Hg} が $0.50 \sim 1.00\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である([2]に記載の態様)。

30

【0032】

細孔容積 V_{MP-Hg} が $0.50\text{cm}^3/\text{g}$ 未満では、この範囲(マクロ孔)での凝集構造が強すぎる(凝集が崩壊しないレベルで圧密された状態)か、若しくは凝集構造が極端に弱いために、水銀の圧力によって細孔が押し潰されて固まっているかの何れかが生じる傾向がある。そのため、混練してゴム中に分散したとしても、ゴム中で含水ケイ酸凝集物として存在する傾向が強く、補強性の向上が不十分になる場合がある。

【0033】

逆に細孔容積 V_{MP-Hg} が $1.00\text{cm}^3/\text{g}$ 超の含水ケイ酸は、含水ケイ酸が微粒子の状態で存在していることが多い。または嵩比重が低く(軽く)なり、混練中でも粉塵が発生し作業環境の悪化を招くことがあり、ゴム中への侵入も困難になる場合がある。そのため、混練する際の序盤の分散が悪化し、十分な分散が行われず、結果的に補強性の低下を招くことがある。

40

【0034】

本発明の含水ケイ酸は、好ましくは、水銀圧入法で測定した細孔半径 $1.6 \sim 62\ \mu\text{m}$ の範囲(低圧領域)の細孔容積 V_{LP-Hg} が $0.18 \sim 0.80\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲であり、

さらに本発明の含水ケイ酸は、好ましくは、水銀圧入法で400kPaまで昇圧を行った後、10kPaまで降圧した時の細孔容積(10～400kPaの範囲(低圧領域)のヒステリシス細孔容積差)が $0.07\text{cm}^3/\text{g}$ 以上である([3]に記載の態様)。

50

【0035】

細孔容積 V_{LP-Hg} が $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であれば、圧密度が高くなりすぎて分散不良の原因となることはなく、細孔容積 V_{LP-Hg} が $0.80\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であれば、成形体として十分であり、ハンドリング性能も良好である。細孔容積 V_{LP-Hg} は、より好ましくは $0.18\sim 0.50\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である。

【0036】

ヒステリシス細孔容積差が $0.07\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であれば、凝集構造が強すぎてゴム中に混練する際の序盤段階で分散しない状態を示すことはない(初期分散性が良好である)。ヒステリシス細孔容積差は、より好ましくは $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以上である。

【0037】

本発明の含水ケイ酸は、好ましくは目開き $200\mu\text{m}$ のふるいで分級したときの残分量が全体の70重量%以上であり、かつ粒子硬度が $5\sim 35\text{cN}$ である([4]に記載の態様)。目開き $200\mu\text{m}$ のふるいで分級したときの残分量が全体の70重量%以上であれば、ハンドリング性能が良好なまま粉塵の発生が抑制できる。粒子硬度が 5cN 以上であれば、粉塵発生を防止でき、ハンドリングも良好であり、序盤の分散性能も良好である。粒子硬度が 35cN 以下であれば、最終的な分散性能も良好である。

【0038】

本発明の含水ケイ酸は、好ましくはCTAB比表面積が $200\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である([5]に記載の態様)。少なくとも[1]に記載の本発明の条件を満たす含水ケイ酸であれば、ゴムに配合した際に高補強性が得られるが、それに加えて、CTAB比表面積が上記範囲であることで、確実に高補強性が得られる。尚、CTAB比表面積が $350\text{m}^2/\text{g}$ 超の場合には含水ケイ酸自体の製造が困難である場合がある。CTAB比表面積は、好ましくは $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $240\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

【0039】

加えて、本発明の含水ケイ酸においては、BETとCTABの2つの比表面積比であるBET/CTAB比が、 $1.0\sim 1.2$ の範囲であることが好ましい。BET/CTAB比が 1.2 以下であれば密な凝集体を形成することはない、ゴム中での分散性は良好である。BET/CTAB比が 1.0 以上のシリカであれば、製造することができる。

【0040】

本発明の含水ケイ酸は、好ましくは、4重量%スラリーの濾液の電気伝導度が $1,000\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満であり、pHが $5\sim 8$ の範囲であり([6]に記載の態様)、含水率が9%未満である。電気伝導度が $1,000\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満であれば、経時凝集を起こし難く、より好ましくは $800\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、さらに好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満である。

【0041】

4重量%スラリーのpHの範囲 $5\sim 8$ は、通常の含水ケイ酸のpHと同等である。pHがこの範囲内であれば、良好な加硫特性と補強性を得ることができる。

【0042】

本発明の含水ケイ酸は、含水率が9%未満であることが適当であり、含水率9%未満は、通常の含水ケイ酸の含水率とほぼ同等である。含水率がこの範囲内であれば、良好な加硫特性と補強性を得ることができる。電気伝導度とpHは製造工程における水洗工程で制御し、含水率は乾燥工程で制御することができる。

【0043】

<製造方法>

本発明の含水ケイ酸は上述のように、これまでの含水ケイ酸とは異なる凝集構造を有する新規な含水ケイ酸である。この含水ケイ酸の製法について例示して説明する(本発明の方法は多段反応という。)

以下のような多段反応による合成方法を例示でき、i)~vii)の工程を含む合成方法により本発明の含水ケイ酸を得ることができる。但し、圧密成形工程vii)は、工程vi)で、含水ケイ酸の粒状化がある程度行えれば、省くこともできる。

【0044】

10

20

30

40

50

- i) ケイ酸アルカリ水溶液を、所定量のpH (pH9.5~12) になるよう調整して反応槽にあらかじめ仕込む工程、
- ii) ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸を同時に滴下する工程、およびケイ酸アルカリ水溶液を添加せず鉍酸のみを滴下する工程を含む中和反応工程、
- iii) ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸を同時に滴下する工程、但し、それぞれの流量は、独立に、工程ii)の同時に滴下する工程における流量の20~80%の範囲とする中和反応工程、
- iv) ケイ酸アルカリ水溶液を添加せず、鉍酸のみを滴下し、pH<7にして中和反応を停止する工程。

【0045】

10

ただし、工程i)~iv)は反応スラリーを攪拌または/および循環を行いながら、70~90の範囲を維持しながら実施し、工程ii)~iii)はpH9.5~12の範囲を維持しながら実施する。

【0046】

- v) 得られた含水ケイ酸スラリーの濾過を行い、かつ得られた含水ケイ酸のケーキと同量以上の水で水洗を行う工程、
- vi) 含水ケイ酸の含水率を調整する乾燥工程、
- vii) 得られた含水ケイ酸の圧密成形を行う工程。

【0047】

ケイ酸アルカリ水溶液は、特に限定しないが例えば、市販のケイ酸ソーダを使用することができる。鉍酸も、特に限定しないが、硫酸であることが好ましく、濃度は、希硫酸~濃硫酸のいずれも使用することができる。

20

【0048】

工程i)~ii)はBET比表面積を230m²/g以上にするための準備工程と半径100nm以下の細孔容積を形成する準備工程である。工程i)は、例えば、市販のケイ酸アルカリ水溶液を水で希釈して所定のpHに調整する。pHを所定範囲に維持できれば、塩類等のほかの化合物の添加の有無は問わない。

【0049】

工程ii)でのケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸を同時に滴下する工程、およびケイ酸アルカリ水溶液を添加せず鉍酸のみを滴下する順序は、順不同である。例えば、ケイ酸アルカリ水溶液を添加せず鉍酸のみを滴下する工程は工程ii)の前半、中間、後半の何れかに実施すれば良い。

30

【0050】

工程iii)は、従来の方法にない本発明で新たに加えられた工程である。この工程を加えることで、半径100nm以下の細孔の構造性を形成しつつ半径100nm超、1,000nm以下の細孔容積とその構造性を制御することができる。工程iii)は、例えば、工程ii)の同時に滴下する工程に対し、20~80%の範囲のいずれか1つの一定流量で実施しても良いし、流量を工程の途中で、上記範囲内で少なくとも1回変化させて実施しても良い。ケイ酸アルカリ水溶液及び鉍酸の流量は、所望の構造性を有するシリカを得るという観点からは、好ましくは工程ii)でのケイ酸アルカリ水溶液及び鉍酸の流量の20~60%の範囲である。

40

【0051】

工程ii)及び工程iii)は、合計で80~140分程度、好ましくは100~130分程度で完了する方法が推奨される。尚、工程ii)及び工程iii)は、2回以上繰り返し行うこともできる。即ち、例えば、1回目の工程ii)及び工程iii)を実施し、次いで、工程iv)に進まず、再度工程ii)及び工程iii)を実施し、その後に工程iv)に進むことができる。工程ii)及び工程iii)の繰り返しは、例えば、2回、3回又は4回行うことができる。工程ii)及び工程iii)を繰り返し行うことで、所望の構造性を有するシリカを得易いという利点がある。

【0052】

本発明の含水ケイ酸は中和反応工程において、反応を停止するまで(上記工程iii)ま

50

で)は常にpH7以上、好ましくはpH10.0~12.0、より好ましくはpH11.0~12.0になるように保持する。さらに、中和反応中は、スラリーの攪拌、循環のうち一方または両方を行うことが適当である。特に攪拌速度や循環速度は早い方が、含水ケイ酸の凝集を抑制でき、本発明の含水ケイ酸の製造には有利である。

【0053】

工程iv)の中和反応を停止する工程は、ケイ酸アルカリ水溶液の添加を停止し、鉱酸のみの滴下を継続することで実施される。鉱酸のみの滴下継続は、反応液(スラリー)がpH<7になるまで行うことが適当である。

【0054】

工程v)の含水ケイ酸の濾過、水洗は例えば、フィルタープレスなどで行っても良いし、これに圧搾機能を付けたフィルタープレスを用いて、水洗を行った後、圧搾を加えても良い。

10

【0055】

工程vi)は、含水率を所定の数値になるように制御する乾燥工程である。乾燥工程の方法は特に限定するものではなく、具体的には、静置乾燥方式でも良いし、前述のスプレードライヤーのほかスピンドラッシュドライヤーなどの市販の乾燥機で制御する方法が例示できる。これらいずれかの乾燥方法によって乾燥に加えて粒状化も行った場合には、工程vii)の圧密成形を省略することができる。粒状化は、乾燥方法により条件を適宜設定することが可能である。

【0056】

20

(添加剤の使用)

水洗後にゴム補強性を向上させるための添加剤(アルミや界面活性剤、シランカップリング剤などをあらかじめ)を添加してもよい。但し、本発明の含水ケイ酸は、これらの添加剤を何も添加しなくても高補強性が得られ易いため、添加剤は後述のゴム配合時に添加する方が好ましい。やむを得ず添加剤を添加する場合は、例えば工程v)で得られた含水ケイ酸ケーキに水を加えて再スラリー化した後に添加剤を加えてスプレードライヤー等で乾燥する方法が例示できる。

【0057】

工程vii)は乾燥工程で得られた含水ケイ酸を圧密成形する工程である。圧密成形することにより、半径1.6 μ m~62 μ m(1,600~62,000nm)の細孔容積とその構造性を制御することができる。前述のように、上記工程vi)のみでも制御することができるが、乾燥後の含水ケイ酸を圧密成形することが、安定的に構造性を制御することができるという観点から好ましい。さらに、圧密成形することで、目開き200 μ m以上のふるいで分級したときの残分量を、全体の70重量%以上、粒子硬度を5~35cNにすることが可能になるという観点でも好ましい。

30

【0058】

具体的な圧密成形方法は、市販の乾式法による成形機を使用することができるが、特に制限はない。圧密成形方法は、大きく分けて混成型法、強形成形法及び熱利用成形法の3種があるが、本発明では特に強形成形法を用いることが好ましい。

【0059】

40

強形成形法には、更に圧縮ロール、ブリケットングロール、打錠等の圧密成形法やスクリュウ等を用いる押し出し成型法等があり、本発明では、特に圧密成形法を用いることが好ましい。但し、打錠機などの過度の圧密成形機は、含水ケイ酸の細孔構造を過度に潰してしまうので、本発明の目的を達成することができない可能性もあり、好ましくない。

【0060】

市販のロール式成形機の場合は、含水ケイ酸の粉体がフィードスクリュウの回転により加圧されながら、回転するプレスロール間に押し込まれて圧縮され、板状または粒状に圧密成形される。プレスロールには、平滑、溝付き、波付き等があり、本発明ではいずれのロールも使用可能である。何れにしても、上記説明のような適度な細孔と粒度、粒子硬度になるようにロール形状や速度、圧力などを調整して使用する。

50

【0061】

粒状化や圧密成形などの方法は、含水ケイ酸の粉塵発生の防止やハンドリング性能をより向上させるため、ゴム補強充填用の含水ケイ酸では一般的によく行われている方法である。

【0062】

本発明の含水ケイ酸は、BET比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上にも関わらず、一定の条件下で粒状化や圧密成形等の加工を行っても、半径 $1,000\text{nm}$ 以下（マイクロ孔～マクロ孔）の細孔容積は変化することが少ないので良好なゴム補強性を維持することができる。そのため、適度な一定条件での圧密成形や粒状化を行っても、粉塵発生の防止やハンドリング性能の向上のみに働き、ゴム補強性能が低下することはない。

10

【0063】

<ゴム配合>

本発明の含水ケイ酸は、種々のゴム組成物の補強充填用として応用でき、ゴム組成物の用途は、タイヤのみではなく、ベルト等の工業用部品も含む。本発明の含水ケイ酸を用いる（配合する）ことができるゴム組成物は特に制限はないが、ゴムとしては、天然ゴム（NR）又はジエン系合成ゴムを単独又はこれらをブレンドして含むゴム組成物であることができる。合成ゴムとしては、例えば、合成ポリイソブレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）やスチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、等が挙げられる。

【0064】

本発明の含水ケイ酸は、天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴム100重量部に対して、例えば、5~100重量部を配合できる。但し、この範囲に限定する意図ではない。

20

【0065】

<ゴム配合時の添加剤>

上記のゴム組成物は、ゴム配合時に必要に応じて（含水ケイ酸に添加する以外に）アルミ化合物、シランカップリング剤、界面活性剤等のゴム組成物に用いられている各種添加剤を加えることも可能である。

本発明の含水ケイ酸をゴム組成物に用いる場合には、上記のゴム（添加剤）以外に、必要に応じて、カーボンブラック、軟化剤（ワックス、オイル）、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等の通常ゴム工業で使用される配合剤を適宜配合することができる。ゴム組成物は、上記ゴム成分、含水ケイ酸、シランカップリング剤、上記必要に応じて配合する上記カーボンブラック、ゴム配合剤等をミキシングロールやバンバリーミキサーなどの市販の混練機で調製することができる。

30

混練されたゴム組成物は、所望の形状に成型された後、加硫して各種ゴム製品となる。

【0066】

本発明の含水ケイ酸を配合したゴム組成物は、タイヤ、コンベアベルト、ホースなどのゴム製品に好適に適用できるものであり、製品となったタイヤ、コンベアベルト、ホースなどのゴム製品は補強性、高耐摩耗性等に優れたものとなる。また、本発明の含水ケイ酸を配合したゴム組成物を用いた空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤトレッド部に使用したものであることができ、タイヤトレッド部の補強性、高耐摩耗性に優れた空気入りタイヤが得られる。

40

【実施例】

【0067】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。但し、実施例は本発明の例示であって、本発明は実施例に限定される意図ではない。

含水ケイ酸の各物性の測定法

【0068】

BET比表面積（ N_2 法比表面積）

全自動比表面積測定装置（型式：Macrosorb(R) HM model-1201；マウンテック社製）を用いて1点法により測定した。

50

【 0 0 6 9 】

CTAB比表面積

JIS K 6430(ゴム用配合剤-シリカ-試験方法)に基づき測定した。但し、CTAB分子の吸着断面積を 35 \AA^2 として算出した。

【 0 0 7 0 】

窒素吸脱着法による細孔分布

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置(型式: Belsorp max; 日本ベル社製)を用いてBarrett-Joyner-Halenda法(BJH法)により細孔半径 $1.6 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積(V_{N_2})を測定した。なお、測定結果は、脱着側の(細孔容積が大きい方から測定した)細孔分布と細孔容積である。

10

【 0 0 7 1 】

水銀圧入法による細孔分布1[細孔半径 $1.9 \sim 1,000 \text{ nm}$]

水銀ポロシメーター(型式: PASCAL 440; ThermoQuest社製)を用いて、 100 kPa から最高圧力 400 MPa まで昇圧し、細孔半径 $1.9 \sim 6,400 \text{ nm}$ の範囲の水銀細孔分布と細孔容積を測定した。なお、測定結果は、昇圧時に(細孔容積が大きい方から)測定する細孔分布と細孔容積である。得られた測定結果は付属のソフトウェアにより解析し、 $1.9 \sim 100 \text{ nm}$ (V_{HP-Hg})、 $100 \sim 1,000 \text{ nm}$ の細孔容積及び窒素吸脱着法による細孔容積(V_{N_2})との細孔容積比 V_{HP-Hg} / V_{N_2} の比率計算等を行った。

【 0 0 7 2 】

水銀圧入法による細孔分布2[細孔半径 $1.6 \sim 62 \text{ \mu m}$ ($1,600 \sim 62,000 \text{ nm}$)]

水銀ポロシメーター(型式: PASCAL 140; ThermoQuest社製)を用いて、 10 kPa から 400 kPa まで昇圧し、細孔半径 $1,600 \sim 62,000 \text{ nm}$ (又は $1.6 \sim 62 \text{ \mu m}$)の範囲の水銀細孔を測定した。更に 400 kPa まで昇圧したのち、 10 kPa まで降圧した時の細孔容積(ヒステリシス細孔容積差)も測定した。成形した 1.5 mm 程度の含水ケイ酸を測定した。

20

【 0 0 7 3 】

pHの測定

JIS K 5101-17-2(顔料試験方法)に基づき、純水で4重量%に調整したスラリーのpHを、市販のガラス電極pHメーター(型式: F-53; 堀場製作所社製)で指示値の安定した値を測定した。

【 0 0 7 4 】

電気伝導度

50 ml の蒸留水中に 4 g の含水ケイ酸(105、2時間乾燥後の加熱減量が6%以下)を添加し、よく混合した後、5分間煮沸処理した。その後、蒸留水を用いて全容量を 100 ml に調整した後、濾別し、この濾液について、電気伝導度計(型式: CM30R 東亜DKK社製)を用いて測定した。

30

【 0 0 7 5 】

含水率

JIS K 5101-15-1(顔料試験方法)に基づき、105、2時間乾燥後の重量減量値から求めた。

【 0 0 7 6 】

粒子硬度

JIS K 6219-3(ゴム用カーボンブラック-造粒粒子の特性)の粒子硬度 B法に基づき、目開き 1.4 mm 、 1.7 mm のふるいの順序で積み重ね、 1.7 mm のふるい上に試料をのせ振とう機にかけた。その後、 1.4 mm のふるい上の造粒粒子を20個測定し、平均値を造粒粒子の硬さとして求めた。

40

【 0 0 7 7 】

篩残分

JIS K 0069(化学製品のふるい分け試験方法)の乾式ふるい分け試験方法の手動ふるい分けに基づき、目開き 200 \mu m のふるいを用いてふるいを20度傾斜させて、1分間に120回の割合でふるいを手で叩きふるい上の残分重量から算出した。

50

【 0 0 7 8 】

ゴム配合物調製法および関連する各物性の測定法

配合物調製法 1

表1に示した配合に従って、下記混練手順によりゴム試験用サンプルを調製した。8インチオープンロールに市販のNBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）100重量部を巻き付け、素練りを3分間行った後、配合物Aを順番に35分間かけて投入した。このマスターバッチを室温にて冷却後、再び8インチオープンロールにて配合物Bの含水ケイ酸30重量部を十分に混練して未加硫のゴム組成物を得た。

【 0 0 7 9 】

粉塵濃度測定

マスターバッチに含水ケイ酸を混練する時に、8インチオープンロールの真上30cmに、デジタル粉塵計（型式：LD-5D；柴田科学社製）を設置し、含水ケイ酸30重量部をマスターバッチに投入した時の粉塵測定を行った。デジタル粉塵計で測定した粉塵相対濃度（CPM）から質量濃度換算係数（K値、粉塵濃度 = K値 × CPM）を算出し、粉塵濃度（g/m³）に換算した。

【 0 0 8 0 】

【表1】

配 合		配合量	備 考
ポリマー	NBR	100	アクリロニトリルブタジエンゴム (日本ゼオン社製 Nipol 1042)
配合物A	ステアリン酸	1.5	つばき（日油社製）
	亜鉛華	5.0	酸化亜鉛 2種（堺化学工業社製）
	加硫促進剤 1	1.5	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (大内新興化学工業社製 サンセラーCZ)
	加硫促進剤 2	1.5	テトラメチルチウラムジスルフィド (大内新興化学工業社製 ノクセラーTT-P)
	硫黄	0.7	微粉硫黄 200 メッシュ (鶴見化学工業社製)
	老化防止剤	1.5	N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン (大内新興化学工業社製 ノクラック810-NA)
配合物B	含水ケイ酸	30	

※表中の単位は phr（ポリマー100 重量部に対する重量部）

【 0 0 8 1 】

配合物調製法 2

表2に示した配合に従って、下記混練手順によりゴム試験用サンプルを調製した。

(i) 1.7Lバンバリーミキサー（神戸製鋼社製）にてポリマー700gを30秒間素練りし、表2の配合物Aを加え、取り出し時のコンパウンド温度を140～150 になるようラム圧や回転数で調節を行い、5分間混練後に取り出した。

(ii) コンパウンドを室温にて冷却後、再び1.7Lバンバリーミキサーにて表2の配合物Bを加え50秒間混練後に取り出し（取り出し時の温度を100 以下とする）、8インチオープンロー

10

20

30

40

50

ルにてシーティングを行い未加硫のゴム組成物を得た。

【0082】

【表2】

配合		配合量	備考
ポリマー	SBR	80	スチレンブタジエンゴム (JSR社製 SL-552)
	IR	20	イソプレンゴム (JSR社製 IR2200)
配合物A	含水ケイ酸	45	
	ステアリン酸	2.0	つばき (日油社製)
	シランカップリング剤	変量	ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフイド [*] (信越化学社工業製 KBE-846)
配合物B	亜鉛華	3.0	酸化亜鉛 2種 (堺化学工業社製)
	老化防止剤	1.0	N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン (大内新興化学工業社製 ノクラック 810-NA)
	加硫促進剤1	1.2	1,3-ジフェニルグアニジン (大内新興化学工業社製 サンセラード)
	加硫促進剤2	1.5	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド [*] (大内新興化学工業社製 ノクセラードCZ)
	硫黄	1.5	微粉硫黄 200メッシュ (鶴見化学工業社製)

10

20

※ 表中の単位は phr (ポリマー100重量部に対する重量部)

※ シランカップリング剤の配合量 (変量) = CTAB 比表面積 × 0.029 - 0.185

【0083】

配合物調製法1と2について

配合物調製法1と2は一概に比較できるものではないが、配合時の機械的強度(配合物にかかるシェアー)は配合物調製法1の方が弱く、差が判別し易い。また、配合物調製法1は、工業用ゴム等で使用される配合に比較的近く、配合物調製法2はタイヤのトレッド部分に使用される配合に近く、それぞれの配合でゴム物性は異なるため、本発明ではそれぞれの配合試験を行い、配合の種類の違いによる物性の変化も確認した。

30

【0084】

加硫

未加硫のゴム組成物をテストピース成形金型に入れ、蒸気加硫プレス(末次鉄工所社製)で、150 の温度で4.0~18MPaの圧力下で加硫を10~20分間行い、試験片を得た。

【0085】

加硫に用いたテストピース成形金型は以下の通りである。

- ・引裂強さ測定用金型 (型式: MP-124NJKAC; ダンベル社製)
- ・分散性測定用金型 (型式: MPA-609AK; ダンベル社製)
- ・摩耗試験用金型 (型式: MPL-309LAKC; ダンベル社製)

40

【0086】

分散性評価

ISO 11345に基づき、ディスパーグレーダー1000(OPTIGRADE社製)を用いて加硫後の試験片断面を測定した。分散度はX値として評価した。値が大きい程、分散性が良好であり、A, B, C, Dの4段階で評価した。配合物調製法1ではX値が8.5以上をA, 8.0~8.5をB, 7.5~8.0をC, 7.5未満をDとした。また配合物調製法2ではX値が8.0以上をA, 7.5~8.0をB, 7.0~7

50

.5をC, 7.0未満をDとした。いずれの場合もB以上を合格とした。

【 0 0 8 7 】

引裂強さ

JIS K 6252-1(加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引裂強さの求め方-)の試験方法Bに基づき、加硫ゴムシートを、裁断機を用いてアングル型(切り込み無し)に打ち抜き、ショッパー型引張試験機(島津製作所社製)にて試験片が破断するまで引っ張り、引裂強さを求めた。測定結果は参考例1を100(基準)とした場合の指数で求めた。指数が高い程、引裂強さが高いことを示し、A,B,C,Dの4段階で評価した。配合物調製法1では引裂強さが基準より15%以上向上した場合(指数115以上)をA、5~10%向上した場合(指数105~110)をB、基準と同等の場合(指数95~105)をC、基準より悪化した場合(指数95未満)をDとした。また、配合物調製法2では引裂強さが基準より10%以上向上した場合(指数110以上)をA、5~10%向上した場合(指数105~110)をB、基準と同等の場合(指数95~105)をC、基準より悪化した場合(指数90未満)をDとした。いずれの場合もB以上を合格とした。

10

【 0 0 8 8 】

摩耗試験

JIS K 6264-2(加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-耐摩耗性の求め方-)に基づき、アクロン型摩耗試験機で測定した。直径 63.5mm、厚さ12.7mm、中心孔12.7mmの試験片をセットし、傾角15°、荷重27N、試験片の回転速度75rpmにてなじみ運転1,000回転後に同条件で本試験1,000回転行った後、摩耗減容を測定した。測定結果は参考例1を100(基準)とした場合の指数で求めた。指数が高い程耐摩耗性が良いことを示し、A,B,C,Dの4段階で評価した。配合物調製法1では耐摩耗性が基準より20%以上向上した場合(指数120以上)をA、10~20%向上した場合(指数110~120)をB、基準と同等の場合(指数90~110)をC、基準より悪化した場合(指数90未満)をDとした。また、配合物調製法2では耐摩耗性が基準より30%以上向上した場合(指数130以上)をA、10~30%向上した場合(指数110~130)をB、基準と同等の場合(指数90~110)をC、基準よりも悪化した場合(指数90未満)をDとした。いずれの場合もB以上を合格とした。

20

【 0 0 8 9 】

[実施例 1]

以下の i) から vii) の工程を経て含水ケイ酸を製造し、評価を行った。なお、下記の工程 i) ~ iv) は攪拌機と循環ポンプを備えた240リットルステンレス容器で、温度を76℃に保ったまま、常に攪拌と循環を行いながら実施した。また、記載のケイ酸ソーダ水溶液はSiO₂濃度12.8wt%、Na₂O濃度4.0wt%、SiO₂/Na₂Oモル比3.2の3号ケイ曹を、硫酸は、95wt%の濃硫酸を使用した。

30

【 0 0 9 0 】

- i) 温水80リットル中にケイ酸ソーダ水溶液をpHが11.5になるまで加えた。
- ii-1) 硫酸1.06リットルをpH 11.5を維持するように流量を調整したケイ酸ソーダ水溶液と同時に35分間滴下した。
- ii-2) 次にケイ酸ソーダ水溶液の滴下を止めて、硫酸のみをpHが11.0になるまで滴下した。
- ii-3) 再び、pHを11.0に維持したまま、工程ii-1)と同一条件の流量でケイ酸ソーダ水溶液と硫酸を15分間同時に滴下した。
- iii) 工程ii-1)及びii-3)に対し、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸の流量が43%になるように、流量を調整し、pH 11.0を維持したまま60分間かけて同時に滴下した。
- iv) ケイ酸ソーダ水溶液の滴下を停止し、硫酸のみを滴下してpHを下げいき、pHが3.0になったら硫酸の滴下も停止して、中和反応を完全に終了させ、含水ケイ酸スラリーを得た。
- v) 得られた含水ケイ酸スラリーはフィルタープレスで濾過を行い、水洗も行って、含水ケイ酸ケーキを得た。
- vi) 含水ケイ酸ケーキはSiO₂濃度が120g/リットルになるように再び水を加えてスラリー化を行った後、スプレードライヤー(型式: AN-40R型 アシザワ・ニロアトマイザー社製)

40

50

を用いて含水率が9%未満になるように乾燥を行った。

vii) 得られた乾燥粉をロール加圧式成形機(ローラーコンパクター、型式:FR125×40型ターボ工業社製)及び付属のスクリーフィーダーを用いて、フィード量11.3kg/h、ロール間隔1.05mm、圧縮圧力0.3トン/cm、ロール回転数8rpmで混合成形し含水ケイ酸成形体を得た。

【0091】

[実施例2]

以下のi)からvii)の工程を経て含水ケイ酸を製造し、評価を行った。なお、装置、ケイ酸ソーダ水溶液、硫酸及び温度、並びに工程i)までは実施例1と同一条件で行った。

i) 温水80リットル中にケイ酸ソーダ水溶液をpHが11.5になるまで加えた。

ii-1) 次に硫酸のみを滴下してpHが11.0になるまで下げていった。

ii-2) 硫酸0.76リットルをpH 11.0を維持するように流量を調整したケイ酸ソーダ水溶液と同時に25分間滴下した。

iii-1) 工程ii-2)に対し、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸の流量が43%になるように、流量を調整し、pH 11.0を維持したまま25分間かけて同時に滴下した。

ii-3) 再び、pHを11.0に維持したまま、工程ii-2)と同一条件の流量でケイ酸ソーダ水溶液と硫酸を20分間同時に滴下した。

iii-2) 次に、pHを11.0に維持したまま、工程iii-1)と同一条件の流量でケイ酸ソーダ水溶液と硫酸を40分間同時に滴下した。

以降、工程iv)～vi)は実施例1と同一条件で行った。

vii) vi)で得られた乾燥粉のフィード量を11.5kg/hに増量させた以外は、実施例1と同じ条件で成形し含水ケイ酸成形体を得た。

【0092】

[実施例3]

以下のi)からvii)の工程を経て含水ケイ酸を製造し、評価を行った。なお、温度を81にした以外は、装置、ケイ酸ソーダ水溶液、硫酸、並びに工程i)までは実施例1と同一条件で行った。

i) 温水80リットル中にケイ酸ソーダ水溶液をpHが11.5になるまで加えた。

ii-1) 硫酸0.61リットルをpH 11.5を維持するように流量を調整したケイ酸ソーダ水溶液と同時に20分間滴下した。

ii-2) 次にケイ酸ソーダ水溶液の滴下を止めて、硫酸のみをpHが11.0になるまで滴下した。

ii-3) 再び、pHを11.0に維持したまま、工程ii-1)と同一条件の流量でケイ酸ソーダ水溶液と硫酸を30分間同時に滴下した。

iii) 工程ii-1)及びii-3)に対し、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸の流量が43%になるように、流量を調整し、pH 11.0を維持したまま60分間かけて同時に滴下した。

以降、工程iv)～vi)は実施例1と同一条件で行った。

vii) vi)で得られた乾燥粉のフィード量を13.2kg/hに増量させた以外は実施例1と同じ条件で成形し含水ケイ酸成形体を得た。

【0093】

[実施例4]

以下のi)からvii)の工程を経て含水ケイ酸を製造し、評価を行った。なお、温度を85にした以外は、装置、ケイ酸ソーダ水溶液、及び硫酸は実施例1と同一条件で行った。

i) 温水80リットル中にケイ酸ソーダ水溶液をpHが11.7になるまで加えた。

ii-1) 次に硫酸のみを滴下してpHが11.0になるまで下げていった。

ii-2) 硫酸1.52リットルをpH 11.0を維持するように流量を調整したケイ酸ソーダ水溶液と同時に50分間滴下した。

iii) 工程ii-2)に対し、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸の流量が43%になるように、流量を調整し、pH 11.0を維持したまま60分間かけて同時に滴下した。

以降、工程iv)～vi)は実施例1と同一条件で行った。

vii)vi)で得られた乾燥粉のフィード量を11.6kg/hに増量させた以外は実施例1と同じ条件で成形し含水ケイ酸成形体を得た。

【0094】

[実施例5]

以下のi)からvii)の工程を経て含水ケイ酸を製造し、評価を行った。なお、温度を87にした以外は、装置、ケイ酸ソーダ水溶液、及び硫酸までは実施例1と同一条件で行った。

i)温水80リットル中にケイ酸ソーダ水溶液をpHが11.6になるまで加えた。

ii-1)硫酸1.06リットルをpH 11.5を維持するように流量を調整したケイ酸ソーダ水溶液と同時に35分間滴下した。

ii-2)次にケイ酸ソーダ水溶液の滴下を止めて、硫酸のみをpHが11.0になるまで滴下した。

ii-3)再び、pHを11.0に維持したまま、工程ii-1)と同一条件の流量でケイ酸ソーダ水溶液と硫酸を15分間同時に滴下した。

iii)工程ii-1)及びii-3)に対し、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸の流量が43%になるように、流量を調整し、pH 11.0を維持したまま60分間かけて同時に滴下した。

以降、工程iv)～vi)は実施例1と同一条件で行った。

vii)vi)で得られた乾燥粉のフィード量を11.7kg/hに増量させた以外は実施例1と同じ条件で成形し含水ケイ酸成形体を得た。

【0095】

[参考例1]

220m²/g以上のBET比表面積を有し、かつゴム補強充填剤用含水ケイ酸として市販されている含水ケイ酸の例としてNipsil KQ(東ソー・シリカ社製)を使用して評価を行った。なお、ゴム配合物の耐摩耗性、引裂き強度等の各物性評価は、該Nipsil KQの物性値を基準(100)として指数で比較を行った。

【0096】

[比較例1]

特表2017-514773号公報(特許文献1)の実施例5に記載の方法と同一処方でシリカケーキを製造し、250m²/gのBET比表面積を有する実質的に球形のビーズの形態での含水ケイ酸を得た。

【0097】

なお、製造は実施例1と同一の装置(反応容器)を用い、特表2017-514773の実施例5に対して11分の1の処量で、含水ケイ酸の中和合成を行い、フィルタープレスで濾過してシリカケーキを得た後は、所定量のアルミン酸ナトリウム溶液と中和溶液を添加した以外は、実施例1の工程vi)の方法で含水率が9%未満になるように乾燥を行った。但し先行文献1の方法に従い、実施例1の工程vii)の操作は行わなかった。

【0098】

[比較例2]

実施例1と同じ反応容器を用いて特開平10-194722号公報の実施例1記載の方法と同一処方で、箱型乾燥の方法によって含水ケイ酸を得た。なお、製造は特開10-194722の実施例1に対し、1.2倍の処量で実施した。

【0099】

[比較例3]

実施例1と同じ反応容器を用いて特開2012-17440号公報の製造例2記載の方法と同一処方で、含水ケイ酸を製造した後、実施例4の工程vii)と同じ条件で含水ケイ酸の成形を行って含水ケイ酸成形体を得た。なお、製造は特開2012-17440の製造例2に対し、1.3倍の処量で実施した。

【0100】

比較例1～3の製造方法には、実施例1～5の工程iii)に相当する工程は存在しない。さら

10

20

30

40

50

に、比較例1及び2の製造方法では、実施例1～5の工程vii)に相当する工程も存在しない。

【0101】

結果説明<細孔>

図1に実施例1で得られた含水ケイ酸の、窒素吸脱着法及び水銀圧入法で測定した細孔半径100nm未満の累積細孔容積の比較を示す。

【0102】

比較結果より、実施例1の含水ケイ酸の100nm未満の細孔は水銀圧入法で測定した時 (V_{HP-Hg}) の方が、窒素吸脱着法で測定 (V_{N_2}) するよりも細孔容積が小さい ($V_{HP-Hg} < V_{N_2}$) ことが分かる。

【0103】

また、実施例1で得られた窒素吸脱着法 (測定範囲 $r = 1.6 \sim 100\text{nm}$)、水銀圧入法1 (測定範囲 $r = 1.9 \sim 6,400\text{nm}$)、水銀圧入法2 (測定範囲 $r = 1.6 \sim 62 \mu\text{m}[1,600 \sim 62,000\text{nm}]$) の累積細孔容積を含む細孔分布図を図2～4に示す。

【0104】

これらの図及び測定データから、窒素吸脱着法による細孔容積 (V_{N_2})、水銀圧入法による細孔半径1.9～100nmの範囲の細孔容積 (V_{HP-Hg}) と100～1,000nmの範囲の細孔容積、水銀圧入法による細孔半径1.6～62 $\mu\text{m}[1,600 \sim 62,000\text{nm}]$ の範囲の細孔容積とヒステリシス細孔容積差、すなわち、昇圧を行った後、降圧した時の細孔容積を求めた。

【0105】

結果説明(表)

実施例1～5、比較例1～3の含水ケイ酸の物性を表3に、ゴム配合試験結果を表4に示す。

【0106】

10

20

【表 3 - 1】

実施例の含水ケイ酸物性

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
含水率	%	4.0	3.5	4.1	3.6	4.3
pH (4% Susp.)		6.0	5.6	6.2	6.0	6.4
電気伝導度	μ S/cm	45	82	64	45	40
BET 比表面積	m ² /g	322	293	277	256	241
水銀細孔容積 高压側 Vol. [V _{HP-Hg}] r:1.9~100nm	cm ³ /g	1.64	1.74	1.71	1.82	1.69
窒素脱着側 Vol. [V _{N2}] r:1.6~100nm	cm ³ /g	2.06	1.92	2.04	2.06	2.01
V _{HP-Hg} /V _{N2} 比	—	0.80	0.91	0.84	0.88	0.84
水銀細孔容積 中圧側 Vol. r:100~1,000nm	cm ³ /g	0.51	0.66	0.62	0.74	0.87
水銀細孔容積 低压側 Vol. r:1.6~62 μ m(1,600~62,000nm)	cm ³ /g	0.31	0.26	0.18	0.43	0.24
	比表面積 cm ² /g	0.11	0.11	0.10	0.18	0.12
CTAB 比表面積	m ² /g	273	247	238	243	205
粒子硬度	cN	11	19	32	18	20
ふるい残分	%	80	85	90	90	85

含水ケイ酸物性

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

【 表 3 - 2 】

参考例、比較例の含水ケイ酸物性

		好ましくは	参考例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
含水率	%	9%未満	6.0	4.6	4.7	5.8
pH		5-8	6.1	6.6	6.2	5.9
電気伝導度	μ S/cm	1,000 未満	146	408	72	217
BET 比表面積	m^2/g	230-350	222	250	255	262
水銀細孔容積 高压側 Vol. [V _{HP-Hg}] r:1.9~100nm	cm^3/g	1.40-2.00	1.65	1.59	1.50	1.44
窒素脱着側 Vol. [V _{N2}] r:1.6~100nm	cm^3/g	1.60-2.20	1.60	1.61	1.51	1.42
V _{HP-Hg} /V _{N2} 比	—	0.70~0.95	1.03	0.99	0.99	1.01
水銀細孔容積 中压側 Vol. r:100~1,000nm	cm^3/g	0.50-1.00	0.55	0.34	0.72	0.41
水銀細孔容積 低压側 Vol. r:1.6~62 μ m(1,600~62,000nm)	cm^3/g	0.18-0.80	1.63	1.53	1.92	1.06
	ヒステリシス cm^3/g	0.07 以上	0.40	0.44	0.63	0.31
CTAB 比表面積	m^2/g	200-350	205	250	139	191
粒子硬度	cN	5-35	測定不可	測定不可	測定不可	24
ふるい残分	%	70 以上	0	0	0	95

ケイ酸塩ナノ粒子

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

【 表 4 】

配合物調整法 1、配合物調整法 2 によるゴム配合試験結果

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
1 配合物調整法 1	粉塵濃度 mg/m ³	1.0 A	1.3 A	1.6 B	1.2 A	1.5 B	1.2 A	4.4 C	4.5 D	0.8 A
	分散性評価 X 値	8.7 A	8.3 B	8.4 B	8.5 A	8.7 A	7.7 C	6.7 D	8.8 A	7.8 C
	引裂強さ 指数	121 A	121 A	119 A	116 A	112 B	100 C	107 B	95 C	93 D
	耐摩耗 指数	129 A	124 A	114 B	119 B	116 B	100 C	45 D	64 D	65 D
	分散性評価 X 値	8.3 A	8.0 A	7.9 B	8.1 A	8.3 A	7.4 C	7.4 C	8.7 A	7.4 C
	引裂強さ 指数	110 A	109 B	109 B	113 A	106 B	100 C	98 C	103 C	94 D
2 配合物調整法 2	粉塵濃度 mg/m ³	169 A	145 A	135 A	128 B	119 B	100 C	77 D	87 D	76 D
	分散性評価 X 値	8.3 A	8.0 A	7.9 B	8.1 A	8.3 A	7.4 C	7.4 C	8.7 A	7.4 C
	引裂強さ 指数	110 A	109 B	109 B	113 A	106 B	100 C	98 C	103 C	94 D
	耐摩耗 指数	169 A	145 A	135 A	128 B	119 B	100 C	77 D	87 D	76 D
	分散性評価 X 値	8.3 A	8.0 A	7.9 B	8.1 A	8.3 A	7.4 C	7.4 C	8.7 A	7.4 C
	引裂強さ 指数	110 A	109 B	109 B	113 A	106 B	100 C	98 C	103 C	94 D

10

20

30

40

【 0 1 0 9 】

表 4 (説明)

50

表3-1の実施例の含水ケイ酸はいずれも ($V_{HP-Hg} < V_{N_2}$) であり、 $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 0.70 \sim 0.95$ の範囲である。

表4の耐摩耗性、引裂強さの評価では、配合物調製法1、2の何れも比較例に比べて著しい改善効果が認められる。

特に耐摩耗性の改善効果が著しく、同時に補強性の向上に加え、粉立ちが少なくハンドリング性能も維持されたままである。

【0110】

参考例1は、微粒の顆粒状であるため、粒子硬度は測定不可であったが、粉塵濃度が低く作業性の良い市販の含水ケイ酸である。(ゴム物性評価基準)

【0111】

比較例1は、BET比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるが、 $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 0.99$ の含水ケイ酸である。圧密成形を行えば、粉塵濃度等は改善できる可能性はあるが、ゴム中への分散性や補強性の更なる低下が予想されたため、圧密成形を行わずゴム物性を評価した。

【0112】

比較例2は、 $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 0.99$ と高い。さらに、CTAB比表面積も低い為、高い補強性(特に耐摩耗性)が得られていない。また、圧密成形を行えば、粉塵濃度等は改善できる可能性はあるが、 $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 0.99$ であるためゴム補強性能(特に耐摩耗性)が著しく改善できる可能性は低い。

【0113】

比較例3は、成形することにより、混練時の粉塵濃度が少なくハンドリングに優れたBET $230\text{m}^2/\text{g}$ 以上の含水ケイ酸であるが、 $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 1.01$ であり、ゴム中での分散が十分ではなく補強性も不十分。

【0114】

総括すると、実施例1~5の含水ケイ酸は高比表面積かつ $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 0.70 \sim 0.95$ の範囲にあるのでゴムに混練した際に高い耐摩耗性と引裂き特性が得られる。また、成形しても分散し易いという特徴も兼ね備えており、作業性も改善した優れた含水ケイ酸であることが分かる。特に実施例1は、 $V_{HP-Hg}/V_{N_2} = 0.80$ と低い値であり、耐摩耗性向上の効果が顕著である。

【0115】

以上の説明のように、本発明の含水ケイ酸は、BET比表面積が $230 \sim 350\text{m}^2/\text{g}$ であるにもかかわらず、細孔半径 100nm 以下の細孔が従来の含水ケイ酸と比べて崩壊し易く、細孔半径 $100 \sim 1,000\text{nm}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 以上の細孔も適度な構造的性を有しているため、ハンドリング性能を向上させたままゴム中に配合でき、配合する際には良好に分散し、高い補強性(特に耐摩耗性)が得られる。

【0116】

従って、ゴムに配合する際のハンドリング性能が向上し、かつBET比表面積を所定範囲にすることにより得られるゴム補強性能に加えて、含水ケイ酸のゴム中への分散性が改良されることで機能が付加される優れたゴム補強性能、特に耐摩耗性を有する含水ケイ酸を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明は含水ケイ酸が関与する技術分野において有用である。

10

20

30

40

【 1 】

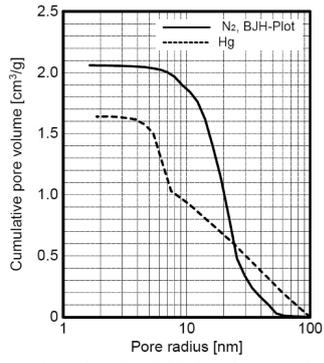


Fig. Pore size distribution of example 1 (at r=1-100 nm)

【 3 】

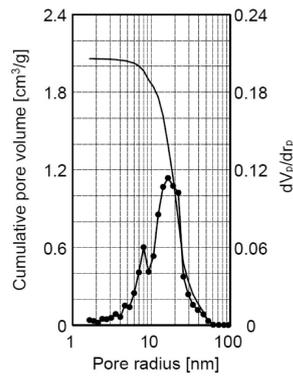


Fig. Pore size distribution of example 1 (N₂, BJH-Plot)

【 2 】

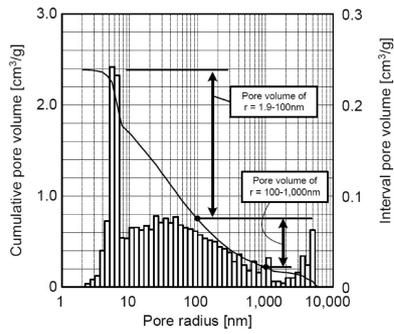


Fig. Pore size distribution of example 1 at 10kPa-400MPa (Hg)

【 4 】

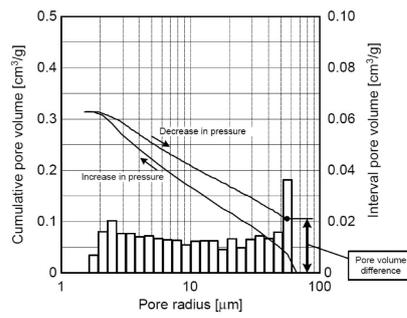


Fig. Pore size distribution of example 1 at 10-400kPa (Hg)

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2016/199744(WO, A1)
国際公開第2016/199429(WO, A1)
特開平11-240982(JP, A)
特開平10-194722(JP, A)
特開平11-228125(JP, A)
特表2011-516630(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B	33/00	-	33/193
C08K	3/00	-	13/08
C08L	1/00	-	101/14
B60C	1/00		