

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3998793号
(P3998793)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/193 (2006.01) CO1B 33/193
CO1B 33/143 (2006.01) CO1B 33/143
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36

請求項の数 3 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-35287 (22) 出願日 平成10年2月18日(1998.2.18) (65) 公開番号 特開平11-228126 (43) 公開日 平成11年8月24日(1999.8.24) 審査請求日 平成16年8月31日(2004.8.31)</p>	<p>(73) 特許権者 000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号 (72) 発明者 林 浩克 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 (72) 発明者 福山 良樹 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 (72) 発明者 重田 実 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 審査官 西山 義之</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】沈降シリカ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)の吸着により測定した比表面積(S(CTAB))が180~270m²/gであって、水銀圧入法により測定した細孔分布に関して、細孔半径400オングストローム以下の細孔の容積に占める50オングストローム以上、70オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が10~30%、70オングストロームを越え、100オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が20~40%、および100オングストロームを越え、150オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が10~30%の範囲にあり、且つ、窒素吸着法により測定した比表面積(S(BET))と水銀圧入法により測定した比表面積(S(PO))との比S(BET)/S(PO)が0.8~1.0となる比表面積を有することを特徴とする沈降シリカ。

【請求項2】

水銀圧入法により測定した細孔分布に関して、細孔半径400オングストローム以下の細孔の容積に占める50~150オングストロームの細孔半径を有する細孔の容積の割合が50%以上である請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項3】

珪酸アルカリ水溶液中に珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを反応系の温度を40~70に保ちながら同時に添加してシリカを析出せしめ、該シリカの凝集を確認した後に、反応系の温度を90~100に昇温し、且つ、pHをアルカリ側に制御することを特徴とする沈

降シリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な沈降シリカおよびその製造方法に関する。詳しくは、特に、エラストマーや樹脂等の基材マトリックス中に充填した場合に、優れた補強性能を発現する沈降シリカである。

【0002】

【従来の技術】

珪酸アルカリを酸で中和し、得られた反応スラリー中の固形成分を回収、乾燥して得られる二酸化珪素は、沈降シリカあるいはホワイトカーボンと呼ばれ、各種エラストマー、特に合成ゴムの補強充填剤、農薬の担体、新聞用紙の填料、合成樹脂の配合剤、塗料・接着剤・印刷インキ等の増粘剤、練り歯みがきの配合剤等々、幅広い用途に使用されている。

【0003】

沈降シリカは、上記の用途のうち、特にエラストマーや樹脂の充填剤として使用される場合、その補強効果においてバランスのとれた性能を発揮することが要求される。

【0004】

従来の沈降シリカ、特に、微粒子径のため比表面積が大きいシリカでは、エラストマーや樹脂の物性の1つに対しては効果的に働くが、その代わり他の物性が悪化することが指摘されてきた。一例として、動的物性である貯蔵弾性率を高める目的で微粒子径のシリカを製造しても、引っ張り強度の低下を招き、バランスのとれた補強性能が得られなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、エラストマーや樹脂等の基材マトリックス中に充填した場合に、高い貯蔵弾性率と引っ張り強度の向上とを両立し得る、バランスのとれた補強性能をもつ沈降シリカの開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記のような問題点を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、沈降シリカの細孔分布とエラストマーや樹脂等の基材マトリックス中に混合した場合の基材に及ぼすシリカの補強効果との関係について、以下のような知見を得た。

【0007】

従来の沈降シリカの製造方法においては、シリカの比表面積を大きくすると、シリカ粒子の粒子径が揃いがちで、そのため、シリカ粒子同士の凝集によって形成される細孔の孔径分布（以下、「細孔分布」ともいう）がシャープになる傾向がある。

【0008】

本発明者らの確認によれば、S (CTAB)が180～270 m²/gの範囲にある従来のシリカの1つは、ピーク細孔半径が70～100 オングストロームの間であって、その前後の50～70 オングストローム、または、100～150 オングストロームの細孔半径を有する細孔の容積の割合が比較的小さかった。

【0009】

このような比表面積と細孔分布との関係が生じる理由は下記の機構によるものと推定される。即ち、珪酸アルカリ水溶液の鉍酸による中和で合成される沈降シリカの生成過程は、一般に、大別すると3段階で構成される。まず、1 核粒子の生成が起こる。これは、中和反応で生成するシリカの濃度が反応系の温度、pH等の条件で決まる一定の濃度を上まわったときに起こる。次に、核粒子がある程度成長した後、2 凝集が起こる。その後、3 粒子の成長がさらに進行して最終シリカが得られる。比表面積が大きいシリカ、すなわち、粒子径が小さいシリカは、3 の粒子成長が十分に進行していないシリカであって、そのようなシリカは、粒子径に差がつきにくく、その結果、粒子間の空隙である細孔のサイズに差がなく、細孔分布がシャープになる。

10

20

30

40

50

【0010】

そして、上記した従来の比表面積の大きい沈降シリカがバランスのとれた補強性能を達成できなかった理由は、細孔分布がシャープとなることに起因し、該細孔分布をブロードとするほど、それをエラストマーや樹脂等の基材マトリックス中に充填した場合に、応用物性として高い貯蔵弾性率と引っ張り強度の向上とを両立する方向に改善されることを見出した。

【0011】

さらに、そのような比表面積が大きく、かつ、細孔分布がブロードの沈降シリカは、低温で珪酸アルカリ水溶液中に珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを同時に添加してシリカを析出させ、析出したシリカが凝集した後に、高温に昇温する方法によって得られることを確認し、本発明を完成するに至った。

10

【0012】

即ち、本発明は、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) の吸着により測定した比表面積 ($S(CTAB)$) が $180 \sim 270 \text{ m}^2 / \text{g}$ であって、水銀圧入法により測定した細孔分布に関して、細孔半径 400 オングストローム以下の細孔の容積に占める 50 オングストローム以上、 70 オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が $10 \sim 30\%$ 、 70 オングストロームを越え、 100 オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が $20 \sim 40\%$ 、および 100 オングストロームを越え、 150 オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が $10 \sim 30\%$ の範囲にあり、且つ、窒素吸着法により測定した比表面積 ($S(BET)$) と水銀圧入法により測定した比表面積 ($S(PO)$) との比 $S(BET) / S(PO)$ が $0.8 \sim 1.0$ となる比表面積を有することを特徴とする沈降シリカを提供する。

20

【0014】

また、本発明の沈降シリカのもう一つの有利な態様として、水銀圧入法により測定した細孔分布に関して、細孔半径 400 オングストローム以下の細孔の容積に占める 50 オングストローム以上、 150 オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が 50% 以上であるものをも提供する。

【0015】

さらに、本発明は、そのような沈降シリカを製造する方法として、珪酸アルカリ水溶液中に珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを反応系の温度を $40 \sim 70$ に保ちながら同時に添加してシリカを析出せしめ、該シリカの凝集を確認した後に、反応系の温度を $90 \sim 100$ に昇温し、且つ、pHをアルカリ側に制御することを特徴とする沈降シリカの製造方法を提供する。

30

【0016】

上述の方法で製造された沈降シリカは、比表面積が大きいにもかかわらずブロードな細孔分布をもつため、これをエラストマーや樹脂に充填した場合、動的粘弾性と引っ張り強度の2つの性能を両立し、その意味でバランスのとれた補強効果を達成できる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の沈降シリカは、 $S(CTAB)$ が $180 \sim 270 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、好ましくは $190 \sim 260 \text{ m}^2 / \text{g}$ がよく、さらに好ましくは $200 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるという特徴を有する。

40

【0018】

即ち、 $S(CTAB)$ の値は、一般にエラストマーや樹脂の物性値との相関がとれやすい指標とされる。従って、 $S(CTAB)$ が $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さいとシリカによる補強効果が不十分となるので好ましくない。また、 $270 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい $S(CTAB)$ である場合、シリカの表面活性が高くなって、シリカ同士の凝集が強くなり適度な分散を困難にするだけでなく、ろ過性能の悪化や容器への付着等が起こり易く、取扱いが困難な粉体となるため好ましくない。

【0019】

50

本発明の沈降シリカは、水銀圧入法により測定した細孔分布に関して、細孔半径400オングストローム以下の細孔の容積に占める細孔半径50オングストローム以上、70オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が10～30%、70オングストロームを越え、100オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が20～40%、および100オングストロームを越え、150オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が10～30%の範囲にあることに最大の特徴を有する。

【0020】

水銀圧入法により測定した細孔分布に関して、上記特定の範囲を満足する本発明の沈降シリカは、従来シリカとは異なって、微粒子でありながらその細孔分布がブロードであることを表す。

【0021】

従って、上記特定の細孔容積の割合が本発明の範囲外にある、シャープな細孔分布をもつシリカは、エラストマーや樹脂等の基材マトリックス中に充填した場合、その補強効果に対して動的粘弾性と引っ張り強度の2つの性能を両立することができない。また、上記値よりさらにブロードな細孔分布をもつ沈降シリカは製造することが困難である。

【0022】

尚、本発明の沈降シリカにおいて、細孔半径400オングストロームを越える細孔については特に制限されない。

【0023】

即ち、細孔半径400オングストローム以下の細孔は、それと同じ程度の大きさの微小なシリカ凝集粒子がエラストマーや樹脂中で分散する過程に影響を及ぼすが、細孔半径400オングストロームよりも大きい細孔、特に1000オングストロームを超える細孔はそのような分散過程に実質的な影響を及ぼさないことが確認された。

【0024】

本発明の沈降シリカは、上記の特徴を満足するものであれば良いが、本発明の沈降シリカについて、特に、好ましい態様として下記の態様が挙げられる。

【0025】

本発明では、細孔半径400オングストローム以下の細孔の容積に占める、50オングストローム以上、150オングストローム以下の細孔半径を有する細孔の容積の割合が50%以上であることが好ましい。かかる範囲の細孔は、沈降シリカが基材マトリックス中で分散するために有効なファクターであり、その割合が高いほど好ましい。

【0026】

また、本発明の沈降シリカは、窒素吸着法により測定した比表面積(S(BET))と水銀圧入法により測定した比表面積(S(P0))の比表面積値の比 $S(BET)/S(P0)$ が0.8～1.0、特に好ましくは0.85以上、1.0未満の範囲を満足するものが好適である。

【0027】

即ち、比表面積の比 $S(BET)/S(P0)$ が0.8～1.0の範囲にあるとき、沈降シリカはエラストマーや樹脂との混練り初期のなじみがよく、また、エラストマーや樹脂との混練り過程で容易に破壊して分散し易いために好適である。

【0028】

一般に、窒素分子のサイズは4オングストローム程度と考えられ、窒素吸着法においては、試料がもっているそれと同じ程度の大きさの細孔の中にまで窒素が入り込んで吸着現象が起こるとされている。一方、本発明の水銀ポロシメーターでは2000barまで圧力を加えられるので、細孔半径37.5オングストロームまでの細孔が測定される。そのため、従来の沈降シリカ等の微細孔構造をもつ物質では、一般に、S(BET)値のほうがS(P0)値より大きくなる。

【0029】

これに対して、本発明の上記好ましい態様の沈降シリカでは、S(P0)値がS(BET)値より大きいか、または、等しいものであり、このようなシリカは、凝集粒子内部に微細孔を閉じ込めた構造、すなわち、その意味でクローズドポアをもつシリカであると考えられる。

10

20

30

40

50

これは、後述するシリカ製造の過程で、凝集粒子の外部表面にある微粒子が溶解されて凹凸がなくなると同時に、溶解した成分が細孔入口付近に析出して細孔入口を閉塞するため、その内部に微粒子およびその微粒子が形成する微細孔が内包されると推定される。単純なモデルでは、凝集粒子の外部表面上に薄膜状のシリカ層が形成されることが想像される。窒素吸着法による比表面積の測定では、窒素分子が外部表面薄膜状部分のみに吸着して内部に閉じ込められた微細孔にまで入り込まず、その分だけ比表面積値が小さくなると考えられる。これに対して、水銀圧入法では、最大2000 barの圧力が加えられるので、凝集粒子外部表面上の薄膜状シリカ層を壊しながら細孔の測定がなされ、内包されている微細孔にまで測定範囲が及ぶため、その分だけ窒素吸着法による比表面積値より大きな値になるのであろう。

10

【0030】

その他に、本発明の沈降シリカについて、好ましい粉体物性として、以下のような値を挙げることができる。

【0031】

本発明のシリカの比表面積に関しては、S (BET)は180 ~ 280 m² / g、および、S (P0)は180 ~ 300 m² / gの範囲に入ることが一般的である。

【0032】

本発明のシリカの細孔半径400オングストローム以下の細孔の容積は0.7 ~ 2.0 mL / gの範囲、好ましくは、0.9 ~ 1.6 mL / gの範囲がよい。この範囲では、細孔径と同じ程度の大きさのシリカ凝集粒子の適度な分散が達成されやすくなる。

20

【0033】

また、ジブチルフタレート吸油量（以下、「DBP吸油量」と略す）は100 ~ 300 mL / 100 gであることが好ましい。この範囲にあると、混練り時に良好な分散性が得られる。

【0034】

更に、見掛け比重は、0.20 ~ 0.35 g / mLの範囲が好ましい。この範囲にあると、混練り時に良好な作業性が得られる。

【0035】

更にまた、水分量は、3 ~ 10 wt %がよい。この範囲にあると、混練り時の良好な作業性、および、シランカップリング剤との良好な反応性が得られる。

30

【0036】

本発明において、上述のような沈降シリカを製造する方法は、特に制限されるものではないが、代表的な製造方法として下記の方法を挙げることができる。

【0037】

すなわち、珪酸アルカリ水溶液中に珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを反応系の温度を40 ~ 75 に保ちながら同時に添加してシリカを析出せしめ、該シリカの凝集を確認した後に、反応系の温度を90 ~ 100 に昇温することを特徴とする沈降シリカの製造方法が挙げられる。

【0038】

上記のように、本発明の沈降シリカは、珪酸アルカリを出発原料として、これに鉍酸を加えて中和沈澱させる、いわゆる湿式法によって製造される。

40

【0039】

本発明の沈降シリカの製造方法は、予め温度を調整した珪酸アルカリ水溶液の中に、珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを液中アルカリ濃度が一定となるように同時に添加して中和沈澱させる方法であって、公知の方法に対して、特に、反応系の温度の制御方法に特徴を有する。

【0040】

以下の説明において、簡便のために、反応系の温度を40 ~ 70 に保って珪酸アルカリ水溶液中に珪酸アルカリ水溶液と鉍酸とを同時添加する段階を「低温反応」、昇温後に90 ~ 100 に保持する段階を「高温反応」と表記することにする。

50

【0041】

本発明の方法で使用する珪酸アルカリ水溶液は、一般に使用されているものを何ら制限なく使用することができる。例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等が使用でき、珪酸ナトリウムが一般的で好ましい。珪酸アルカリ水溶液中に溶解しているシリカとアルカリのモル比 SiO_2 / M_2O (M はアルカリ金属を表し、例えば、 $M = Na, K$ 等である)は、一般に、 $SiO_2 / M_2O = 2 \sim 4$ が使用でき、 $SiO_2 / M_2O = 3.0 \sim 3.5$ が好適である。反応に使用するときの濃度は SiO_2 濃度で表示した場合、 $10 \sim 200 g - SiO_2 / L$ まで水で希釈することが望ましい。また、 SiO_2 に対して Al_2O_3 が $0.1 \sim 1.0$ 重量% - Al_2O_3 / SiO_2 の濃度で含まれている珪酸アルカリ水溶液を用いることもできる。さらにまた、珪酸アルカリ水溶液中に電解質、一般的には硫酸ナトリウムを、 $1 \sim 100 g / L$ 程度混合させてもよい。

10

【0042】

本発明の方法で使用する鉱酸は、珪酸アルカリ水溶液と中和反応を起こすものであれば特に限定されない。硫酸、塩酸、硝酸等が使用でき、このうち、硫酸が汎用的で好ましい。一般的に用いられる硫酸は、 $200 \sim 250 g - H_2SO_4 / L$ の濃度にまで水で希釈して使用される。

【0043】

上記添加する珪酸アルカリ水溶液および鉱酸の供給方法は、特に限定されるものではなく、同時添加反応時の反応系の温度、 pH 、および、反応液あるいは反応スラリー中のシリカ濃度が制御できれば良い。即ち、適当な濃度の珪酸アルカリ水溶液および鉱酸を、反応液あるいは反応スラリーへ上部より滴下してもよいし、供給口を直接反応液中に入れて供給してもよい。また、濃度調整のために、珪酸アルカリ水溶液、鉱酸の他に、別途に水を供給してもよい。

20

【0044】

また、反応液あるいは反応スラリーは反応系の濃度が均一になるように攪拌することが望ましい。かかる攪拌方法は公知の方法を特に制限なく使用することができ、例えば、攪拌羽根で混合してもよいし、反応液の一部を取り出して別の部分へ混合するような循環装置を使用してもよい。

【0045】

本発明の方法では、反応液あるいは反応スラリー中のアルカリ濃度が一定となるように珪酸アルカリ水溶液と鉱酸とを同時に添加することが望ましい。また、かかるアルカリ濃度は pH で表すと、 $pH 9 \sim 11$ 、好ましくは、 $pH 9.2 \sim 10.5$ である。従って、そのような範囲の pH となるように珪酸アルカリ水溶液および鉱酸の添加濃度、添加速度等のバランスを取ることが望ましい。

30

【0046】

本発明の方法では、低温反応において細孔分布のブロードな凝集粒子を生成させ、高温反応において凝集粒子の外部表面の微粒子を溶解することに特徴をもつが、反応系の pH 値をアルカリ側に制御すれば、目的とする細孔分布が得やすく、また、より容易に微粒子の溶解が進行するので好ましい。

【0047】

本発明の方法において、低温反応では、珪酸アルカリ水溶液に珪酸アルカリ水溶液と鉱酸とを同時に添加するとき、反応系の温度を $40 \sim 70$ に保つ必要がある。該温度は、好ましくは、 $45 \sim 70$ 、さらに好ましくは、 $50 \sim 70$ である。

40

【0048】

上記低温反応の温度が 40 より低いと、反応速度が小さくなって反応を制御することが困難になるので、好ましくない。また、 70 より高いと、目的とするブロードな細孔分布が得られなくなる。

【0049】

一般に、同時添加による沈降シリカの製造においては、反応系の温度が低いほど形成されるシリカ粒子の粒子径が不揃いである。反対に、高温になるほど粒子径の揃ったシリカが

50

生成する。このことは、反応系が高温であるほど、生成するシリカの析出限界粒子径が大きくなって、それよりも小さい微粒子はその温度では溶解してしまうことで説明される。本発明で規定するような細孔分布をもつ沈降シリカを製造するには、粒子径が適度に不揃いである必要があり、そのために低温反応における温度の制御が重要となる。

【0050】

本発明の方法では、低温反応で析出したシリカが凝集したことを確認した後に、昇温して高温反応を行わなければならない。

【0051】

一般に、同時添加による沈降シリカの製造においては、反応系の温度、pHに応じた一定のシリカ濃度に到達すると、析出したシリカ粒子どうしの凝集が起こる。かかるシリカの凝集は、反応スラリーの急激な粘度上昇現象によって確認することができる。

10

【0052】

シリカの凝集の前に反応系を昇温した場合、低温反応で生成した微粒子が凝集粒子に内包される前に溶解し、目的とするブロードな細孔分布が得られ難い。

【0053】

前記した昇温は、シリカ凝集の後であれば、いつ昇温を開始してもよく、所定量の珪酸アルカリ水溶液および鉍酸の添加を終了した後に昇温して、熟成時間をとる方法によって高温反応を実施してもよい。

【0054】

すなわち、本発明の方法における高温反応では、90～100において珪酸アルカリ水溶液および鉍酸の同時添加を実施してもよいし、添加することなく同温度を保持するという意味で熟成を実施してもよい。

20

【0055】

熟成には、沈殿した沈降シリカを安定にする目的があり、高温反応の時間が、90～100での珪酸アルカリ水溶液と鉍酸の同時添加の時間と熟成の時間の合計で30分間以上となるように、熟成時間をとることが好ましい。さらに好ましくは、35～120分間程度がよい。

【0056】

本発明の方法において、昇温は、どのような方法でも制限なく実施することができる。例えば、スチームを反応液あるいは反応スラリーに吹き込んでよいし、反応容器内に発熱体を入れて加熱してもよい。あるいは、反応容器の外部からスチームあるいは発熱体で加熱してもよい。

30

【0057】

本発明の方法では、昇温後の高温反応の温度は、90～100にする必要がある。好ましくは、92～98がよい。

【0058】

90より小さいと、凝集粒子外部表面の微粒子の溶解が不十分となって凹凸が残存し、エラストマーや樹脂に混練りするときの初期の噛み込みが悪くなるので好ましくない。また、100を超える条件を達成することは難しく、熱コスト上も好ましくない。

【0059】

高温反応では、低温反応で生成した粒子径の不揃いなシリカ粒子から構成される凝集粒子の外部表面の微粒子が溶解され、その成分が凝集粒子のもつ細孔の入口付近に析出して細孔を閉塞すると推定される。その結果、薄膜状のシリカ層に覆われたモデルで説明されるように、粒子径が不揃いのシリカ粒子が形成するブロードな細孔分布の細孔を内部に閉じ込めた凝集粒子が生成すると考えられる。

40

【0060】

本発明では、沈降シリカを安定にする目的で、高温反応を実施した後、反応液のpHが2～6になるまで鉍酸のみを添加して中和反応を完結させることが好ましい。

【0061】

本発明の製造方法では、中和反応が完結し、全てのシリカが析出した時点での反応スラリー

50

一中のシリカ濃度を30～80 g/L、好ましくは、40～70 g/Lとすることが望ましい。これは、S (CTAB)を目的の範囲にし易いからである。

【0062】

本発明において、以上のようにして得られた沈降シリカは、ろ過、洗浄、乾燥等、後処理することによって、適当な嵩比重やDBP吸油量を有するものとなる。それらの後処理方法は、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

【0063】

例えば、反応スラリーをフィルタープレスでろ過、洗浄して得られたケーキを静置乾燥する方法や、反応スラリーをフィルタープレスでろ過、洗浄した後、適度な濃度にしたスラリーを噴霧乾燥する方法等が挙げられる。

10

【0064】

また、嵩比重を補強用充填材に適合する大きさまで調整する目的で、公知の方法を用いて粉碎処理あるいは造粒処理を施すこともできる。さらに、補強用充填剤として特異な性能を付与するため、公知の方法を用いて、シリコンオイル等で表面改質することも可能である。

【0065】

以下に、本発明の方法の代表的な実施態様を示す。

【0066】

先ず、反応槽に予め所定の濃度に調製した珪酸アルカリ水溶液の一定量を入れ、40～70の目的温度に調整する。攪拌しながら、液中のアルカリ濃度が一定となるように珪酸アルカリ水溶液および鉍酸の同時添加を開始する。まず、核が析出し、次に、凝集が起こって反応スラリーの粘度が上昇することを確認した後、任意の時点で同時添加を一旦停止して、昇温する。90～100の目的温度に到達したら、珪酸アルカリ水溶液と鉍酸の同時添加を再開するか、または、そのままの温度で熟成を実施する。その後、必要に応じて鉍酸のみを添加し、反応スラリーのpHを2～6とする。最後に、ろ過によって沈降シリカを回収し、水による洗浄を行って、乾燥する。さらに必要に応じて、粉碎処理、造粒処理、および、表面改質処理を施す。

20

【0067】

【作用】

本発明が提供する沈降シリカは、高い比表面積を有すると共にブロードな細孔分布をもつため、樹脂、エラスマー等の基材マトリックス中に充填した場合に、適度に分散してバランスのとれた応用物性を発現するものと推定される。

30

【0068】

【実施例】

以下に実施例・比較例を示し、本発明の特徴を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0069】

本発明で実施した各物性値の測定方法を示す。

【0070】

(1) セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) の吸着による比表面積 (S (CTAB)) の測定

40

ASTM D3765 - 92記載の方法に準拠して実施した。

【0071】

ただし、ASTM D3765 - 92の方法はカーボンブラックのS (CTAB)を測定する方法なので、若干の改良を加えた方法とした。すなわち、カーボンブラックの標品であるITRB (83.0 m²/g)を使用せず、別途にCTAB標準液を調製し、これによってエアロゾルOT溶液の標定を行い、シリカ表面に対するCTAB 1分子当たりの吸着断面積を35平方オングストロームとしてCTABの吸着量から比表面積を算出した。これは、カーボンブラックとシリカとでは表面状態が異なるので、同一比表面積でもCTABの吸着量に違いがあると考えられるからである。

50

【 0 0 7 2 】

(2) 水銀圧入法による細孔分布、および、比表面積 (S (P 0)) の測定

カルロ・エルバ社製 ポロシメーター 2 0 0 0 型にて測定した。本装置では、Washburnの関係式に接触角 = 1 4 1 . 3 °、水銀の表面張力 = 4 8 0 d y n e / c mを採用している。2 0 0 0 b a rまで加圧するので、測定範囲は細孔半径 3 7 . 5 ~ 約 7 5 0 0 0 オングストロームであった。

【 0 0 7 3 】

(3) 窒素吸着法による比表面積 (S (B E T)) の測定

S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60(1), 309 (1938)に記載された理論に基づいて、一点法と呼ばれる簡便測定法として一般に設計、市販されている測定装置 (柴田科学器械工業社製 迅速表面積測定装置 S A - 1 1 0 0 型) によって実施した。

10

【 0 0 7 4 】

(4) D B P 吸油量の測定

J I S K 6 2 2 0 に準拠して測定した。

【 0 0 7 5 】

(5) 見掛け比重の測定

J I S K 6 2 2 0 に準拠して測定した。

【 0 0 7 6 】

(6) 水分量の測定

試料を 1 0 5 の乾燥器で 2 時間乾燥した後の重量変化を測定し、重量減少率で表わした。

20

【 0 0 7 7 】

実施例 1

シリカとアルカリのモル比 $S i O_2 / N a_2 O = 3 . 3 5$ の珪酸ナトリウムを使用して、まず、1 0 L の反応槽にシリカ濃度が 1 0 g / L の珪酸ナトリウム溶液を 2 . 2 L 仕込んだ。攪拌羽根で反応液を十分に攪拌しながら、加熱して該反応溶液の温度を 6 5 にし、この温度を保持した状態で、同じモル比でシリカ濃度 9 0 g / L の珪酸ナトリウム溶液を 3 6 m L / m i n の添加速度で、また、濃度 2 2 0 g / L の硫酸を 6 . 2 m L / m i n の添加速度で同時に添加を開始した。6 0 分経過後、反応槽内の粘度が上昇しているのを確認したので、珪酸ナトリウム溶液および硫酸の同時添加を中断して、昇温した。その 3 0 分後、反応スラリーの温度は 9 5 となった。この温度を維持しながら、珪酸ナトリウム溶液および硫酸の同時添加を再開した。添加速度は 6 5 での反応と同じとし、9 5 での同時添加は 6 5 分間実施した。同時添加終了後、9 5 を保持したまま攪拌を継続し、5 分間熟成した。その後、9 5 のまま硫酸を pH が 3 . 5 になるまで添加した。この時点での反応スラリー中のシリカ濃度 (以下、最終シリカ濃度という) は、5 6 g / L であった。この反応スラリーをろ過、水洗し、回収したシリカケーキを 1 5 0 乾燥器内で乾燥した。

30

【 0 0 7 8 】

得られたシリカの S (C T A B) は 2 0 1 m² / g、また、S (B E T) は 2 1 7 m² / g、S (P 0) は 2 3 1 m² / g であった。比表面積の比 S (B E T) / S (P 0) は 0 . 9 4 となる。水銀ポロシメーターによる細孔分布においては、細孔半径 4 0 0 オングストローム以下の細孔の容積は 1 . 2 7 m L / g であり、その中に占める 5 0 ~ 7 0 オングストロームの細孔の容積の割合が 1 1 %、7 0 ~ 1 0 0 オングストロームの細孔の容積の割合が 2 3 %、1 0 0 ~ 1 5 0 オングストロームの細孔の容積の割合が 2 9 %、したがって、5 0 ~ 1 5 0 オングストロームの細孔の容積を総計した割合は 6 3 % であった。

40

【 0 0 7 9 】

以上の粉体物性を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 2

50

低温反応の温度を55とし、高温(95)での同時添加時間を70分間にした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は56g/Lであった。

【0081】

得られたシリカの粉体物性は表1に示す。

【0082】

実施例3

高温反応の温度を98、高温での同時添加時間を60分間とした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は55g/Lであった。

【0083】

得られたシリカの粉体物性は表1に示す。

【0084】

実施例4

高温反応の温度を90、高温での同時添加時間を60分間とし、同時添加終了後の熟成時間を20分間にした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は55g/Lであった。

【0085】

得られたシリカの粉体物性は表1に示す。

【0086】

実施例5

高温(95)での同時添加時間を37分間とし、同時添加終了後の熟成時間を23分間にした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は52g/Lであった。

【0087】

得られたシリカの粉体物性は表1に示す。

【0088】

実施例6

低温(65)反応での同時添加時間を90分間、高温(95)での同時添加時間を30分間とし、同時添加終了後の熟成時間を40分間にした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は55g/Lであった。

【0089】

得られたシリカの粉体物性は表1に示す。

【0090】

実施例7

低温反応の温度を55、低温において130分間の同時添加をした後、昇温して、高温(95)では同時添加はせず、そのかわり熟成時間を110分間にした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は56g/Lであった。

【0091】

得られたシリカの粉体物性は表1に示す。

【0092】

比較例1

反応温度を85で一定とし、同時添加時間を115分間、同時添加終了後の同温度(85)での熟成時間を10分間とした以外は、実施例1と同様の方法で沈降シリカを製造した。反応スラリーの最終シリカ濃度は55g/Lであった。

【0093】

得られたシリカの粉体物性を表1に示す。

【0094】

比較例2

10

20

30

40

50

シリカとアルカリのモル比 $SiO_2 / Na_2O = 3.00$ の珪酸ナトリウムを使用して、まず、10 L の反応槽にシリカ濃度が $40 g / L$ の珪酸ナトリウム溶液を $7.5 L$ 、および、無水硫酸ナトリウム $172 g$ を仕込んだ。攪拌羽根で反応液を十分に攪拌しながら、加熱して該反応溶液の温度を 40 にし、この温度を保持した状態で、濃度 $220 g / L$ の硫酸を $20 mL / min$ の添加速度で 15 分間添加した。その後、反応液を 50 分間で 95 まで昇温した。昇温途中で反応槽内の粘度が上昇しているのを確認した。 95 に保持した反応スラリーに、再び同じ濃度の硫酸の添加を、添加速度 $4.9 mL / min$ で 90 分間にわたって実施した。硫酸添加終了後の反応スラリーの pH は 5.5 、反応スラリー中のシリカ濃度は $36 g / L$ であった。この反応スラリーをろ過、水洗し、回収したシリカケーキを 150 乾燥器内で乾燥した。

【0095】

得られたシリカの粉体物性を表1に示す。

【0096】

【表1】

表1

No.	比表面積				水銀圧入法による細孔容積の測定(半径表示)*1				
	S(BET) [m ² /g]	S(CTAB) [m ² /g]	S(PO) [m ² /g]	S(BET) S(PO) の比	細孔容積 400A以下 [mL/g]	細孔割合[%]			
						50~70A 400A≥	70A<, 100A≥ 400A≥	100A<, 150A≥ 400A≥	50~150A 400A≥
実施例1	217	201	231	0.94	1.27	11	23	29	63
実施例2	263	249	277	0.95	1.29	17	20	22	59
実施例3	232	217	260	0.89	1.30	13	26	24	63
実施例4	247	218	249	0.99	1.24	13	26	25	64
実施例5	247	227	260	0.95	1.14	29	22	13	64
実施例6	256	222	268	0.96	1.33	14	20	22	56
実施例7	236	217	263	0.90	1.35	11	25	29	65
比較例1	192	190	174	1.10	1.12	2	7	25	34
比較例2	222	199	253	0.88	1.34	5	30	32	66

*1 表中の「A」はオングストローム（細孔半径の単位）を表わす記号とした。

【0097】

用途例1~7、比較用途例1、2

本発明の沈降シリカを充填剤として使用した場合の補強効果を確認するため、実施例、比較例の各沈降シリカを以下の配合で混練りし、加硫物について応用物性を測定した。

【0098】

SBR1712 96.25 重量部
BR01 30.0 重量部
沈降シリカ 70.0 重量部
シランカップリング剤 Si69 7.0 重量部
ステアリン酸 2.0 重量部
パラフィンワックス 1.0 重量部
芳香族系プロセスオイル 7.0 重量部
老化防止剤 6C 1.0 重量部
亜鉛華 4.0 重量部
加硫促進剤 CZ 1.5 重量部
硫黄 2.0 重量部

この配合物を 160 、 15 分間の条件で加硫した。

【0099】

10

20

30

40

50

応用物性値として、レオメトリックス社製の動的粘弾性測定装置 A R E S により、25、周波数 15 Hz の条件で歪み分散を測定し、歪み 1% のときの貯蔵弾性率 (E ') を採用した。また、J I S K 6 2 5 1 に準拠して引っ張り試験を実施し、伸び 300% 時の引っ張り応力 (M 300) を採用した。

【 0 1 0 0 】

表 2 には、応用物性の測定結果を比較例 1 の沈降シリカについての測定値を 100 とした場合の相対値で併記した。実施例 1 ~ 7 の沈降シリカについてはいずれも 100 以上の値であって、E' と M300 を両立していることが理解される。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

10

表 2

No.	沈降シリカ	E' *1	M300 *1
用途例 1	実施例 1	144	100
用途例 2	実施例 2	173	121
用途例 3	実施例 3	142	126
用途例 4	実施例 4	148	114
用途例 5	実施例 5	213	105
用途例 6	実施例 6	134	136
用途例 7	実施例 7	152	130
比較用途例 1	比較例 1	100	100
比較用途例 2	比較例 2	152	85

20

*1 比較用途例 1 の測定値を 100 とした場合の指数表示

【 0 1 0 2 】

【発明の効果】

以上の説明により理解されるように、本発明の沈降性シリカは、種々の基材、特に、樹脂、エラスマー等に充填材として添加した場合に、動的粘弾性と引っ張り強度を両立してバランスのとれた補強効果を発現する。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 171922 (JP, A)
特公昭51 - 025235 (JP, B1)
特開平08 - 091820 (JP, A)
特開平09 - 040805 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00-33/193