

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3818554号
(P3818554)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/193 (2006.01) CO1B 33/193
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36
CO8L 21/00 (2006.01) CO8L 21/00

請求項の数 3 (全 11 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平8-349176 | (73) 特許権者 | 000228903 東ソー・シリカ株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成8年12月27日(1996.12.27) | | 東京都中央区京橋3丁目2番4号 |
| (65) 公開番号 | 特開平10-194722 | (74) 代理人 | 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス |
| (43) 公開日 | 平成10年7月28日(1998.7.28) | (74) 代理人 | 100092635 弁理士 塩澤 寿夫 |
| 審査請求日 | 平成15年11月20日(2003.11.20) | (74) 代理人 | 100096219 弁理士 今村 正純 |
| | | (72) 発明者 | 原田 正博 山口県新南陽市羽島三丁目9-17 |
| | | (72) 発明者 | 蔵澄 敏隆 山口県徳山市大字下上2113-5 |
| | | (72) 発明者 | 石川 紀夫 山口県新南陽市大字富田2930-3 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 エラストマー補強用含水ケイ酸及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

BET法比表面積(N₂-SA)が200~300m²/gの範囲であり、Hg法比表面積(Hg-SA)が150m²/g以下であり、ジ・ブチル・アミン吸着量/BET法比表面積の比が1.4以下であり、且つ、Hg-SA/N₂ SAの比が0.6以下である湿式法含水ケイ酸からなることを特徴とするエラストマー補強用含水ケイ酸。

【請求項2】

Hg法比表面積(Hg-SA)が50~150m²/gの範囲であり、ジ・ブチル・アミン吸着量/BET法比表面積の比が0.8~1.4の範囲であり、且つ、Hg-SA/N₂ SAの比が0.2~0.6の範囲である請求項1に記載の含水ケイ酸。

【請求項3】

(1) シリカ濃度が5g/l以下であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を予め充填した反応容器に、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸を並行して添加してケイ酸を生成させる工程であって、前記アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸との添加を40~100分間に渡って行い、その間の反応液のpHを7~10の範囲に維持し、かつ添加終了時の反応液中のシリカ濃度を40g/l以下とする工程、

(2) 前記反応液に、前記反応で中和されたアルカリ金属ケイ酸塩と等量以上のアルカリ金属ケイ酸塩を含む水溶液を60分以内で添加する工程であって、添加終了時の反応液中のシリカ濃度を60~80g/lとする工程、及び

(3) 前記反応液に、鉍酸を添加して反応液のpHを5以下にする工程であって、前記添

加を30分以内に行う工程からなり、かつ

工程(1)~(3)を60~100の温度で行うことを特徴とする請求項1の含水ケイ酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な含水ケイ酸及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、加工性と破壊特性及び耐磨耗性とに優れた新規なエラストマー補強用含水ケイ酸及びその製造方法に関する。本発明の含水ケイ酸は、工業用ゴム製品補強用充填剤として有用である。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、ゴム組成物の補強剤として、無機充填剤が多岐分野にわたり使用されている。中でも含水ケイ酸は比較的高い補強性を有し、更には白色のため着色が自由であり、かつ安価であることから、一般的な高補強性充填剤として多用されてきた。これらの含水ケイ酸はその特性に応じて、各種用途のゴムに使われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

含水ケイ酸のゴム補強メカニズムは複雑多岐で、ゴム配合物の特性は含水ケイ酸の粉体物性に大きく左右される。特にBET法比表面積(以下 N_2-SA)はゴム配合物の粘度、並びに破壊特性及び耐磨耗性等に大きな影響を及ぼすことは既によく知られている。中で、ゴム配合物の粘度は加工性を左右する大きなファクターである。粘度が低いものほど加工性は良好であることから、低粘度のものが求められている。また、BET比表面積が高い含水ケイ酸は、補強効果が大いだが、粘度も高くなる。逆にBET比表面積が低いと粘度は下がり加工性は容易になるが、補強性が劣る。

20

加工性と補強性とは共に優れていることが望まれているのであるが、このように相反する物性である。ところが、実用上は、ゴム製品の用途の多様化と高度化とから、加工性と補強性の両者がより改善された含水ケイ酸が望まれている。しかし、現在の技術で製造される含水ケイ酸は、いずれも満足なゴム物性を提供するに至っていない。

【0004】

このように相反する加工性と補強性の両者ともに優れた総合的バランスをもった高補強性充填剤としての含水ケイ酸が求められている。

30

そこで本発明の目的は、ゴム配合物の粘度を低くして加工性を向上させることができ、かつ、引張強度等の破壊特性と耐摩耗性に優れた補強特性を有するエラストマー補強用含水ケイ酸及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、含水ケイ酸をエラストマー用補強充填剤として使用するにあたり、ゴム配合物の粘度を低くして加工性の向上を図り、同時に補強性能、即ち引張強度、引張応力、反撥弾性及び耐磨耗性等を向上させた含水ケイ酸について鋭意研究を重ね、本発明に至った。

40

即ち、本発明は、BET法比表面積(N_2-SA)が200~300 m^2/g の範囲であり、Hg法比表面積($Hg-SA$)が150 m^2/g 以下であり、ジ・ブチル・アミン吸着量/BET法比表面積の比が1.4以下であり、且つ、 $Hg-SA/N_2-SA$ の比が0.6以下である湿式法含水ケイ酸からなることを特徴とするエラストマー補強用含水ケイ酸に関する。

【0006】

さらに本発明は、(1)シリカ濃度が5g/l以下であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を予め充填した反応容器に、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉱酸を並行して添加してケイ酸を生成させる工程であって、前記アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉱酸との添加を40~1

50

00分間に渡って行い、その間の反応液のpHを7~10の範囲に維持し、かつ添加終了時の反応液中のシリカ濃度を40g/l以下とする工程、

(2)前記反応液に、前記反応で中和されたアルカリ金属ケイ酸塩と等量以上のアルカリ金属ケイ酸塩を含む水溶液を60分以内で添加する工程であって、添加終了時の反応液中のシリカ濃度を60~80g/lとする工程、及び

(3)前記反応液に、鉍酸を添加して反応液のpHを5以下にする工程であって、前記添加を30分以内に行う工程からなり、かつ

工程(1)~(3)を60~100の温度で行うことを特徴とする請求項1の含水ケイ酸の製造方法に関する。

【0007】

10

【発明の実施の態様】

本発明を更に詳細に説明する。

充填剤のゴム補強のメカニズムは、フィラー特有の反応性及び構造的並びに分散機能によると、一般にいわれている。より具体的には、ゴムの補強性能に関与する大きな因子として、含水ケイ酸の一次粒子径及びアグリゲート径、それに伴うゴム配合物中での分散が大きく関与することが知られている。従って、これら含水ケイ酸の物性をコントロールすることは、所望のゴムの補強性能を得る上で重要である。含水ケイ酸の構造的については、粒子径及び細孔容積等がその指標として用いられている。しかし、分散機能に関しては、未だ確たる指標が見出されていないのが現状である。

【0008】

20

本発明者らは、これら構造的のみならず、分散機能にも着目して、含水ケイ酸によるゴム補強の研究を重ねた。含水ケイ酸配合物の補強性能は、大きくは含水ケイ酸のBET比表面積に比例し、BET比表面積が高いほど補強性能は高い傾向にある。しかしながら、高比表面積である含水ケイ酸ほどゴム配合物の粘度も高くなる傾向がある。更に、比表面積が高すぎると分散不良を招き、補強性能が逆に低下すると同時に加工性も阻害する。これは、以下のような理由によると考えられる。含水ケイ酸の表面には多数のシラノール(Si-OH)基が存在している。これらのシラノール基は官能基として働き、補強効果をもたらす反面、粒子間の水素結合による自己凝集力が強く働き過ぎるためかエラストマー内部における分散が困難となる。そのため、高比表面積ではあってもその一部分のみがエラストマーに接する結果となり、補強効果を逆に低下させることになるかと解される。

30

【0009】

それ故、充填剤としての含水ケイ酸の比表面積の増大(一次粒子の小径化)は、粒子表面のシラノール基の増大につながる。その結果、エラストマー内部での分散不良をもたらす、補強効果の低下を招くと推測される。

このような観点から、本発明者らは、従来の一次粒子径の揃った含水ケイ酸に対して、一次粒子径が大小異なったものが混在し、混在の程度を調整することで含水ケイ酸の比表面積の調整すれば、高比表面積をもった含水ケイ酸粒子であっても、エラストマー内における良好なる分散が得られると同時に、低粘度化が図れ加工性をも容易にすることができると考えた。

本発明者らはかかる観点から研究を重ね、前記の特定した範囲の含水ケイ酸において優れた補強効果がもたらされることを見出し本発明を完成するに至ったのである。

40

【0010】

本発明の湿式法含水ケイ酸は、BET法比表面積(N₂-SA)が200~300m²/gの範囲である。BET法比表面積が200m²/g未満では補強性が劣り、逆に300m²/gを超えると自己凝集力があまりにも強すぎ分散不良の原因となり補強性の低下及び粘度の上昇を招く。BET法比表面積の範囲は、好ましくは230~280m²/gの範囲である。

本発明の含水ケイ酸は、さらに、Hg法比表面積(Hg-SA)が150m²/g以下である。Hg-SAは、含水ケイ酸の凝集粒子及び凝集粒子同志で形成される細孔の大きさより計算される値である。算出法は、細孔を円筒形と仮定して $A = 2V/r$ として表される

50

。但し、 A = 表面積 (m^2 / g)、 V = 全細孔容積 (cc / g)、 r = 平均細孔半径 (μm)とした場合である。従って、 $Hg - SA$ の値が小さい含水ケイ酸は、細孔容積が小さく、含水ケイ酸の大小の一次粒子が混在していて密充填に近い状態となっていること、あるいは含水ケイ酸のアグリゲート(凝集粒子)が大小混在していて密充填に近い状態となっていると推測される。

$Hg - SA$ が $150 m^2 / g$ を超えると高活性シリカのゴム挙動を示し、補強性は高いが同時にゴム粘度も高くなり好ましくないことから、本発明の含水ケイ酸では $Hg - SA$ を $150 m^2 / g$ 以下とする。 $Hg - SA$ は、好ましくは、 $50 \sim 150 m^2 / g$ の範囲、さらに好ましくは $100 \sim 150 m^2 / g$ の範囲である。

【0011】

さらに本発明の含水ケイ酸は、ジ・ブチル・アミン吸着量 / BET法比表面積の比が 1.4 以下である。ジ・ブチル・アミン(以下、DBA)吸着量 ($m \cdot mol / kg - SiO_2$) (R.Meyer: Kautschuk und Gummi 7(8), 180-182WT(1954)) は、酸性点の量を示し、含水ケイ酸の外部表面積に比例すると言われている。外部表面積があまりに大きくなりすぎると、前述したように分散不良や加工性低下等の問題を起こすことになる。一般にBET比表面積が高いものはDBA吸着量も高い傾向にあり、しばしば高活性であるともいわれる。本発明はこのDBAと $N_2 - SA$ とのバランス関係を調整してゴム補強性能を改善している。即ち、本発明では、DBA / $N_2 - SA$ の比率を 1.4 以下とすることで、加工性の改善と補強性の向上を両立させている。DBA吸着量 / BET法比表面積の比は、好ましくは 0.8 ~ 1.4 の範囲である。

【0012】

さらに本発明の含水ケイ酸は、 $Hg - SA / N_2 - SA$ の比が 0.6 以下である。 $Hg - SA / N_2 - SA$ の比は、好ましくは 0.2 ~ 0.6 の範囲、より好ましくは 0.3 ~ 0.5 の範囲である。 $Hg - SA / N_2 - SA$ の比は、含水ケイ酸の一次粒子の異なるものの混在状態の指標であり、0.6 以下と小さくすることで、ゴム配合物の粘度の上昇を抑制すると同時にゴム加硫物性の改善が図れる。但し、 $Hg - SA$ を低くしすぎたり、 $Hg - SA / N_2 - SA$ の比を小さくしすぎるとゴム配合物の粘度が下がり加工性は良くなるが、補強性が劣ることになるので注意を要する。

【0013】

以下、本発明の湿式法含水ケイ酸の製造方法について説明する。
従来、湿式法含水ケイ酸は、一般に、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸の反応により沈殿物として得られることは知られており、基本的には、本発明の製造方法もこれに基づいている。本発明の製造方法において、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液は特に限定しないが、例えば、ケイ酸ナトリウムを用いることができる。また鉍酸も特に限定しないが、例えば、硫酸が好適である。

【0014】

本発明の製造方法は3つの工程からなる。

第1の工程は、シリカ濃度が $5 g / l$ 以下であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を予め充填した反応容器に、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸を並行して添加してケイ酸を生成させる工程であって、前記アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸との添加を $40 \sim 100$ 分間に渡って行い、その間の反応液のpHを $7 \sim 10$ の範囲に維持し、かつ添加終了時の反応液中のシリカ濃度を $40 g / l$ 以下とする工程である。

第1の工程において、初期シリカ濃度が $5 g / l$ を超えると、得られる含水ケイ酸の $Hg - SA$ が $150 m^2 / g$ を超えるようになるので適当でない。また、第1の工程の終了時のシリカ濃度が $40 g / l$ を超えると、同様に $Hg - SA$ が $150 m^2 / g$ を超えるようになるので適当でない。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸との添加の時間(反応時間)が 40 分未満では $N_2 - SA$ が低くなる傾向があり、また 100 分を超えると生産性が悪くなる。また、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉍酸の添加の間の反応液のpHを $7 \sim 10$ の範囲に維持するのは、pH 7 未満の酸性領域では含水ケイ酸合成条件から外れ、ゲル状生成物が発生して反応のコントロールが困難になるからであり、また、pHが 10 を超えると

10

20

30

40

50

微小な一次粒子の含有割合が多くなり、 $N_2 - SA$ が高くなりすぎるためである。

【0015】

第2の工程は、第1の工程で得られる反応液に、前記反応で中和されたアルカリ金属ケイ酸塩と等量以上のアルカリ金属ケイ酸塩を含む水溶液を60分以内で添加する工程であって、添加終了時の反応液中のシリカ濃度を60～80g/lとする工程である。

第2の工程では、第1の工程で中和されたアルカリ金属ケイ酸塩と等量以上のアルカリ金属ケイ酸塩を含む水溶液を反応液に添加する。この工程でのケイ酸ナトリウムの添加量が多いほど大粒子（一次粒子）の比率は多くなる。ここで、添加終了時の反応液中のシリカ濃度を60～80g/lとすることで、 $N_2 - SA$ の調整が容易になる。即ち、本工程においてシリカ濃度が低すぎると $N_2 - SA$ が高くなりすぎ、逆にシリカ濃度が高すぎると $N_2 - SA$ が低くなりすぎ、いずれの場合にも、本発明の目的とする含水ケイ酸が得られにくくなる。また、アルカリ金属ケイ酸塩を含む水溶液を60分以内で添加するのは、添加時間が60分を超えると $N_2 - SA$ が低くなりすぎる傾向があるからである。

10

【0016】

第3の工程は、第2の工程で得られる反応液に、鉱酸を添加して反応液のpHを5以下にする工程であって、前記添加を30分以内に行う工程である。鉱酸を30分以内に添加して反応液のpHを5以下にするのは、30分以内の短時間でpHを5以下に酸性化することにより小粒子（一次粒子）のものが多く得られ、バランスの良い大小不揃いの粒子が得られるからである。ゆっくりと長時間で酸性化を行うと粒子成長が更に進み大粒子が増し小粒子の割合が減少し、本発明の所望の含水ケイ酸は得られない。酸性化の時間が短いほど小粒子の含有率は多く、比表面積は高くなりゴム補強効果は高まる傾向がある。前述したように小粒子の含有割合は、 $Hg - SA / N_2 - SA$ の比で知ることができ、上記条件とすることで、 $Hg - SA / N_2 - SA$ が0.6以下の含水ケイ酸が得られる。

20

【0017】

上記第1～第3の工程は、いずれも60～100の範囲の温度で行う。好ましくは70～90の範囲である。この範囲の温度で反応を行うことで、反応を速やかに進行させることができる。

得られる反応生成物を、従来の湿式法含水ケイ酸と同様な方法で、濾過、水洗、乾燥、必要ならば粉碎を行い、本発明の含水ケイ酸を製造できる。

本発明の製造方法により、従来困難とされていた加工性に優れた高補強性含水ケイ酸を湿式沈殿法により製造することができる。

30

【0018】

【実施例】

以下、本発明の含水ケイ酸及びその製造方法について実施例によりさらに説明する。

含水ケイ酸の物性測定法及びゴム物性の試験法を以下に示す。

(1) ジ・ブチル・アミン(DBA)吸着量

石油ベンジン溶液中で含水ケイ酸に、一定量の過剰のn-ジブチルアミンを添加吸着させ、残ったアミンを過塩素酸の酢酸溶液で逆滴定して差し引き吸着したアミン量をもってシラノール基量を定量する。単位： $m \cdot mol / kg$

(2) BET法比表面積($N_2 - SA$)

AMS-8000(大倉理研社製)で1点法により測定。単位： m^2 / g

40

【0019】

(3) Hg法比表面積($Hg - SA$)

ポロシメータ2000型(伊国 Carlo Erba 社製)にて測定。

算定法： $A = 2V / r$

(A = 比表面積(m^2 / g)、 V = 細孔容積(cc / g)、 r = 平均半径(μm))

(4) ムーニー粘度(ML_{1+4})

ムーニー粘度計(島津製作所 SMV-200型)を用い、125、L型ローターにて測定。

【0020】

50

(5) 加硫物特性

一般加硫物特性

J I S K 6 3 0 1 の試験法に準じ測定。

磨耗試験はアクロン型磨耗試験機で測定

傾角 - 15°、荷重 - 6 ポンド

試験回数 - 2000 rpmでの磨耗減容を測定し、比較例2を100として指数で表示。

(数値の高い方が耐磨耗性は良)

【0021】

(6) 配合及び混練法

A 配合

SBR1502 (日本合成ゴム社製) 100部を8インチロールに巻きつけ、ステアリン酸を1部、加硫助剤として酸化亜鉛を3部、加硫促進剤Dを1.2部、DMを0.8部 (大内新興社製)、加硫剤として硫黄を2部、活性剤としてPEG#4000を2部、含水ケイ酸を50部を添加して、練り温度35±5にて混練してゴム組成物を得た。これら試料の未加硫物及び加硫物(150で10分間加硫)の各種物性試験を行い、結果を表1に示した。

B 配合

容量1.7リットルのパンパリーミキサーにてJSR1712を96.3部とBR01を30部30秒間素練り後、ステアリン酸を2部、含水ケイ酸を70部、パラフィンワックスを1部、アロマ油を7部、シランSi69を7部投入し、全練り時間5分後取り出す。取り出し時のコンパウンド温度を140~150にラム圧や回転数で調整する。コンパウンドを室温にて冷却後、コンパウンドに老防810NAを1部、亜鉛華を4部、加硫促進剤CZを1.5部、加硫剤Sを2部添加し、約1分間混練し(取り出し時の温度を110以下とする)後8インチロールにてシーティングして未加硫物、加硫物特性を測定した。結果を表2に示した。

【0022】

実施例1

攪拌器を備えた200リットルジャケット付きステンレス容器に、水91リットル及びケイ酸ナトリウム水溶液〔SiO₂ 150g/l、SiO₂/Na₂O重量比3.3〕0.7リットルを投入し、加熱して温度85とした。この時のpHは9.4で、シリカ濃度は1.2g/lであった。

【0023】

上記水溶液に、同様のケイ酸ナトリウム水溶液と硫酸(18.4mol/l)とをpHを9.5±0.5に維持しながら同時に添加し、55分で停止した。この時のシリカ濃度は38g/lであった。続いてこの反応で消費されたケイ酸ナトリウムの155%の量のケイ酸ナトリウムを含む上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を35分間で添加した。この時のシリカ濃度は68g/lであった。引き続き上記と同様の硫酸の添加を20分間行い、pH3で酸性化を終了して沈殿物を得た。

全工程反応温度は85±1を保った。その後得られた反応物をフィルタープレスで濾過、水洗し、得られた湿潤ケーキを箱型乾燥器で乾燥して湿式沈殿法による含水ケイ酸を得た。

【0024】

実施例2

実施例1と同容器、同原料を用い、水86リットル及びケイ酸ナトリウム水溶液0.5リットルを投入し、加熱して90とした。この時のpHは9.3で、シリカ濃度は0.8g/lであった。以後実施例1と同様な方法で同時添加を55分間行った。この時のシリカ濃度は40g/lであった。引き続き同時添加で消費されたケイ酸ナトリウムの160%の量のケイ酸ナトリウムを含む上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を45分間で添加した。この時のシリカ濃度は71g/lであった。その後硫酸で25分間酸添加を行ないpH3で終了して実施例1と同様な方法で含水ケイ酸を得た。反応温度は全工程90±1

10

20

30

40

50

を保った。

【0025】

実施例3

実施例1と同容器、同原料を用い、水102リットル及びケイ酸ナトリウム水溶液0.6リットルを投入し、加熱して80とした。この時のpHは9.2で、シリカ濃度は0.9g/lであった。以後実施例1と同様な方法で同時添加を95分間行った。この時のシリカ濃度は34g/lであった。引き続き同時添加で消費されたケイ酸ナトリウムの140%の量のケイ酸ナトリウムを含む上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を30分間で添加した。この時のシリカ濃度は61g/lであった。その後、硫酸で30分間酸添加を行ないpH3で終了して実施例1と同様の方法で含水ケイ酸を得た。反応温度は全工程80 ± 1

10

【0026】

実施例4

実施例1と同容器、同原料を用い、水87リットル及びケイ酸ナトリウム水溶液0.4リットルを投入し、加熱して85とした。この時のpHは9.2で、シリカ濃度は0.6g/lであった。以後実施例1と同様な方法で同時添加を40分間行った。この時のシリカ濃度は35g/lであった。引き続き同時添加で消費されたケイ酸ナトリウムの220%の量のケイ酸ナトリウムを含む上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を60分間で添加した。この時のシリカ濃度は72g/lであった。その後、硫酸の添加を21分間行ないpH3で終了して実施例1と同様の方法で含水ケイ酸を得た。反応温度は全工程85 ± 1

20

【0027】

比較例1

実施例1と同容器、同原料を用い、水104リットル及びケイ酸ナトリウム水溶液0.7リットルを投入し、加熱して85とした。この時のpHは9.6で、シリカ濃度は1.0g/lであった。以後実施例1と同様な方法で同時添加を47分間行った。この時のシリカ濃度は37g/lであった。引き続き同時添加で消費されたケイ酸ナトリウムの90%の量のケイ酸ナトリウムを含む上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を30分間で添加した。この時のシリカ濃度は55g/lであった。その後、硫酸の添加を18分間行ないpH3で終了して実施例1と同様の方法で含水ケイ酸を得た。反応温度は全工程85 ± 1

30

【0028】

比較例2：Nipsil ER-R（日本シリカ工業社製）

比較例3：Nipsil NS-KR（日本シリカ工業社製）

比較例4：Nipsil HD-R（日本シリカ工業社製）

【0029】

【表1】

A配合 含水ケイ酸の性状及びゴム配合物性

| | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| DBA m・mol/kg | 326 | 284 | 360 | 264 | 432 | 161 | 315 | 372 |
| N ₂ -SA m ² /g | 262 | 248 | 275 | 243 | 292 | 100 | 212 | 242 |
| Hg-SA m ² /g | 130 | 85 | 111 | 101 | 216 | 63 | 208 | 175 |
| DBA/N ₂ -SA | 1.24 | 1.15 | 1.31 | 1.09 | 1.48 | 1.61 | 1.49 | 1.54 |
| Hg-SA/N ₂ -SA | 0.50 | 0.34 | 0.40 | 0.42 | 0.74 | 0.63 | 0.98 | 0.72 |
| μ-ニ-粘度 ML ₁₊₄ | 95.0 | 73.0 | 85.0 | 71.3 | 131.0 | 63.8 | 135.2 | 140.3 |
| TB kg/cm ² | 280 | 242 | 258 | 251 | 285 | 190 | 280 | 290 |
| M ₃₀₀ kg/cm ² | 46 | 51 | 48 | 49 | 33 | 49 | 44 | 46 |
| Eb % | 720 | 710 | 680 | 660 | 910 | 630 | 760 | 860 |
| Hs JIS-A | 72 | 71 | 71 | 70 | 76 | 70 | 75 | 74 |
| TR kg/cm ² | 48 | 45 | 44 | 45 | 47 | 40 | 51 | 54 |
| R % | 48.0 | 49.0 | 47.0 | 48.0 | 51.0 | 50.0 | 48.0 | 49.0 |
| C.S % | 26.8 | 24.0 | 23.3 | 20.1 | 46.5 | 17.0 | 35.1 | 40.3 |
| 摩耗指数 | 144 | 115 | 118 | 106 | 92 | 100 | 127 | 124 |

【 0 0 3 0 】

【 表 2 】

B配合

| | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ムニ-粘度 ML ₁₊₄ | 59.4 | 44.3 | 50.9 | 49.3 | 86.1 | 52.8 | 80.4 | 74.0 |
| TB kg/cm ² | 249 | 216 | 223 | 217 | 223 | 173 | 253 | 220 |
| M ₃₀₀ kg/cm ² | 109 | 132 | 112 | 123 | 86 | 133 | 77 | 76 |
| Eb % | 560 | 440 | 520 | 460 | 640 | 390 | 720 | 680 |
| Hs JIS-A | 66 | 65 | 65 | 66 | 69 | 65 | 68 | 67 |
| TR kg/cm ² | 60 | 56 | 56 | 58 | 55 | 51 | 57 | 58 |
| R % | 49.0 | 52.0 | 48.0 | 50.0 | 46.0 | 56.0 | 43.5 | 44.5 |
| C.S % | 18.8 | 14.9 | 19.5 | 14.2 | 22.3 | 12.5 | 27.1 | 28.7 |
| 摩耗指数 | 197 | 157 | 185 | 167 | 95 | 100 | 155 | 165 |

10

20

30

【0031】

表中、TBは引張強度、M₃₀₀は300%引張応力、Ebは伸び、Hsは硬度、TRは引裂強度、Rは反撥弾性、C.Sは圧縮永久歪をそれぞれ示す。

尚、本発明において、破壊特性とは、引張強度、引張応力、伸び及び引裂強度の総称である。

一般にゴム加硫配合物は、DBA吸着量及びBET法比表面積(N₂-SA)が高い含水ケイ酸ほど、高い補強性を示し、逆に加工性、反撥弾性、セット性が低下する。表1及び2の結果から、実施例1~4のゴム配合物は、いずれも、低い粘度を示すにも係わらず、破壊特性の指標である引張強度、引張応力、伸び及び引裂強度が高く、加工性と補強特性のバランスが取れたものであると言える。それに対して、比較例1、3及び4のゴム配合物は、粘度が極端に高く、加工性が悪い。また、比較例2のゴム配合物は、粘度は低く加工性は良好であるが、破壊特性の指標である引張強度、引張応力、伸び及び引裂強度が低く、補強特性に劣るものである。

40

【0032】

【発明の効果】

本発明によれば、ゴム配合物の粘度を低くして加工性を向上させることができ、かつ、引張強度等の破壊特性と耐摩耗性に優れた補強特性を有するエラストマー補強用含水ケイ酸

50

とその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特公昭47-004609(JP, B1)
特公昭39-001207(JP, B1)
特開平06-171922(JP, A)
特開昭58-208124(JP, A)

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