



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0018571
(43) 공개일자 2020년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/193 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 33/193 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7000252
(22) 출원일자(국제) 2018년06월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년01월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/021369
(87) 국제공개번호 WO 2018/225686
국제공개일자 2018년12월13일

(30) 우선권주장
JP-P-2017-113962 2017년06월09일 일본(JP)

(71) 출원인
토소실리카 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바 2초메 5-10

(72) 발명자
요조 다이스케
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560반치
토소실리카 가부시킴가이샤 내
요네이 에이신
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560반치
토소실리카 가부시킴가이샤 내
이마넷푸 유타
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560반치
토소실리카 가부시킴가이샤 내

(74) 대리인
특허법인아주김장리

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고무 보강 충전용 합수 규산 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 표면 고체산 밀도가 1.8 내지 2.4m-mol/m²의 범위에 있고, 그리고 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 함유하는, 고무 보강 충전용 합수 규산에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 합수 규산을 제조하는 공정 중 어느 하나의 단계에 있어서, 알루미늄산염을 첨가하고, 그 후에 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 첨가하는 것을 포함하는, 상기 고무 보강 충전용 합수 규산의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 종래보다 더 한층 내마모성이 향상된 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 합수 규산을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/5419 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

C01P 2006/10 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고무 보강 충전용 합수 규산으로서,

표면 고체산 밀도가 1.8 내지 2.4 m-mol/m^2 의 범위에 있고, 그리고 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 고무 보강 충전용 합수 규산.

청구항 2

제1항에 있어서, 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무 조성물의 보강 충전용인, 고무 보강 충전용 합수 규산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, CTAB 비표면적이 130 내지 300 m^2/g 인, 고무 보강 충전용 합수 규산.

청구항 4

제3항에 있어서, 계면활성제의 함유량(질량부/100 SiO_2 질량부(고형분 기준))과 CTAB 비표면적(m^2/g)의 비가 0.001 내지 0.01의 범위인, 고무 보강 충전용 합수 규산.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 고무 보강 충전용 합수 규산의 제조 방법으로서,

합수 규산을 제조하는 공정의 어느 하나의 단계에 있어서,

알루미늄산염을 첨가하고, 그 후에 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 첨가하는 것을 포함하는, 고무 보강 충전용 합수 규산의 제조 방법

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 합수 규산을 제조하는 공정이, 규산 알칼리 수용액의 첨가 종료로부터 계속해서 산을 첨가하는 단계, 여과 수세를 행하는 단계, 건조 단계 중 어느 하나의 단계를 포함하고, 그리고 이들 단계 중 어느 하나에 있어서, 알루미늄산염을 첨가하고, 그 후에 계면활성제를 첨가하는, 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 알루미늄산염은 알루미늄산나트륨이며, 알루미늄산나트륨은, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 1.8 내지 20.0이고, 그리고 Al_2O_3 농도 1.0 내지 16.0중량%인, 제조 방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 계면활성제는 고형분 기준으로 20 내지 90중량%의 범위의 수용액으로서 첨가하는, 제조 방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 수용액 중에 합수 규산을 형성하는 공정은, SiO_2 농도 5 내지 50 g/l , pH 10 내지 12인 70 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 규산 알칼리 수용액에, 규산 알칼리 수용액과 황산을 70 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 첨가하고, 반응액의 pH가 10 내지 11의 범위로 되도록 규산 알칼리 수용액과 황산의 첨가량(비율)을 제어하면서 중화 반응을 행하고, SiO_2 농도가 50 내지 80 g/l 의 범위가 될 때까지 상기 첨가를 행하는 것을 포함하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 고무 보강 충전용 합수 규산에 관한 것이다. 상세하게는 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무의 보강성 향상에 효과적인 고무 보강용 충전용 합수 규산이다. 본 발명의 합수 규산은, 고무의 보강성(특히 내마모성)이 요구되는 타이어의 트레드(tread)용이나 벨트용 등의 고무제 공업제품의 보강용으로서 유용하다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 합수 규산은 화이트 카본(white carbon)의 이름으로 알려지고, 카본블랙(carbon black)과 함께 예로부터 고무 보강 충전제로서 사용되어 왔다. 합수 규산은 가황 고무의 내열노화성, 인열저항성, 내굴곡 균열성, 접착성 등이 우수하다. 반면, 카본블랙에 비해서 분산성이 나쁘고, 고충전 배합 시에 배합물의 점도가 높고 가공성이 뒤떨어지며, 일반적인 고무 특성 중에서 보강성(특히 내마모성)이 뒤떨어져 있다. 이들 결점을 해소하기 위해서, 실란 커플링제나 그 밖의 유기배합물의 병용 배합 등이 행해지고 있다. 그러나, 아직 만족스러운 고무 물성을 제공할 수 있는 합수 규산은 얻어지지 않고 있다. 그 때문에, 고무 배합 처방의 연구와 함께, 합수 규산의 더 한층의 개질이 강하게 요망되고 있다. 고무의 내마모성을 향상시킬 수 있는 합수 규산은, 예를 들어, 특허문헌 1 및 2에 개시가 있다.

[0003] 본 발명자들은, 합수 규산의 세공구조를 제어하고, 고무 분자를 합수 규산의 세공 내부까지 침입하기 쉽게 한다는 관점에서, 그리고 합수 규산의 표면과 고무 분자의 화학결합을 보다 강력하게 한다는 관점에서 예의 검토를 행하여, 합수 규산의 세공구조를 소정의 구조로 한 합수 규산이, 지금까지는 없는 우수한 내마모성을 가진 고무 조성물을 제공할 수 있는 것을 찾아내서 특허 출원했다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) JP 2000-302912 A
- (특허문헌 0002) JPH 11-236208 A
- (특허문헌 0003) JP 2017-002210 A
- (특허문헌 0004) W02013/168424 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 고무 조성물이 관련되는 시장, 예를 들어, 타이어 시장에 있어서는, 환경 문제 및 에너지 문제와 관련해서, 종래보다 더 한층 내마모성이 향상된 고무 조성물이 요구되고 있다. 그 때문에, 그러한 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 합수 규산이 요구되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 3에 기재된 고무 보강 충전용 합수 규산보다도 더욱 내마모성이 향상된 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 합수 규산의 제공이 요망되고 있다.

[0006] 본 발명의 목적은, 종래보다 더 한층 내마모성이 향상된 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 합수 규산을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 실란 커플링제와 합수 규산의 반응성에 착안하여, 합수 규산과 고무 분자의 결합을 효율적으로 행하고, 더욱 분산성도 향상시킴으로써 보강성을 향상시킨다고 하는 관점에서 예의 검토를 행했다. 그 결과, 합수 규산 표면과 실란 커플링제를 개재한 고무 분자와의 결합에는, 합수 규산의 표면에 있어서의 고체산 밀도가 중요한 것, 단, 표면 고체산 밀도의 조정만으로는 내마모성을 현저하게 향상시킬 수는 없는 것, 표면 고체산 밀도를 소정 범위로 조정하는 것에 부가해서, 소정의 계면활성제를 첨가함으로써, 실란 커플링제를 병용한 다이엔계 고무에 대해서 현저하게 향상시킬 수 있는 합수 규산을 제공할 수 있는 것을 찾아냈다.

[0008] 즉, 본 발명자들은, 합수 규산의 실란 커플링제를 병용한 고무 조성물에 대한 내마모성의 부여에 관해서는, 소

정 범위의 표면 고체산 밀도를 갖는 함수 규산에 소정의 계면활성제를 함유시킴으로써, 고무에 대한 우수한 보강성을 지니는 함수 규산의 고무에의 분산성을 소정의 계면활성제에 의해 향상시킴으로써, 이 함수 규산이 고무 조성물에 대해서 부여할 수 있는 내마모성을 현저하게 향상시킬 수 있는 것을 찾아내서 본 발명을 완성시켰다.

- [0009] 본 발명은, 표면 고체산 밀도가 1.8 내지 2.4m-mol/m²의 범위에 있고, 그리고 소정의 계면활성제를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 함수 규산이며, 이 함수 규산을, 실란 커플링제를 병용한 고무 조성물에 배합함으로써, 종래에 비해서, 내마모성을 현저하게 크게 향상시킨 고무 조성물을 얻는데 성공했다.
- [0010] 본 발명의 고무 보강 충전용 함수 규산은, 내마모성을 향상시키기 위해서, 실란 커플링제를 개재한 고무 분자와의 화학결합을 촉진하기 위한 유효한 범위의 표면 고체산 밀도를 지니고, 그리고 소정의 계면활성제를 함유함으로써, 고무 조성물에 대한 내마모성을 현저하게 향상시키는 것을 최대의 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명은 이하와 같다.
- [0012] [1] 표면 고체산 밀도가 1.8 내지 2.4m-mol/m²의 범위에 있고, 그리고 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 고무 보강 충전용 함수 규산.
- [0013] [2] 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무 조성물의 보강 충전용인, [1]에 기재된 고무 보강 충전용 함수 규산.
- [0014] [3] CTAB 비표면적이 130 내지 300 m²/g인, [1] 또는 [2]에 기재된 고무 보강 충전용 함수 규산.
- [0015] [4] 계면활성제의 함유량(질량부/100 SiO₂ 질량부(고형분 기준))과 CTAB 비표면적(m²/g)의 비가 0.001 내지 0.01의 범위인, [3]에 기재된 고무 보강 충전용 함수 규산.
- [0016] [5] 함수 규산을 제조하는 공정의 어느 하나의 단계에 있어서,
- [0017] 알루미늄산염을 첨가하고, 그 후에 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 첨가하는 것을 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 고무 보강 충전용 함수 규산의 제조 방법.
- [0018] [6] 상기 함수 규산을 제조하는 공정이, 규산 알칼리 수용액의 첨가 종료부터 계속해서 산을 첨가하는 단계, 여과 수세를 행하는 단계, 건조 단계 중 어느 하나의 단계를 포함하고, 그리고 이들 단계 중 어느 하나에 있어서, 알루미늄산염을 첨가하고, 그 후에 계면활성제를 첨가하는, [5]에 기재된 제조 방법.
- [0019] [7] 알루미늄산염은 알루미늄산나트륨이며, 알루미늄산나트륨은 Na₂O/Al₂O₃ 몰비 1.8 내지 20.0이고, 그리고 Al₂O₃ 농도 1.0 내지 16.0중량%인, [5] 또는 [6]에 기재된 제조 방법.
- [0020] [8] 상기 계면활성제는 고형분 기준으로 20 내지 90중량%의 범위의 수용액으로서 첨가하는, [5] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0021] [9] 수용액 중에 함수 규산을 형성하는 공정은, SiO₂ 농도 5 내지 50g/l, pH 10 내지 12인 70 내지 90℃로 가열한 규산 알칼리 수용액에, 규산 알칼리 수용액과 황산을 70 내지 90℃의 온도에서 첨가하고, 반응액의 pH가 10 내지 11의 범위로 결정되도록 규산 알칼리 수용액과 황산의 첨가량(비율)을 제어하면서 중화 반응을 행하고, SiO₂ 농도가 50 내지 80g/l의 범위가 될 때까지 상기 첨가를 행하는 것을 포함하는, [5] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 고무 보강 충전용 함수 규산은, 천연 고무, 합성 고무, 예를 들어, 다이엔계 고무에 배합했을 때, 고무의 보강성(특히 내마모성)을 향상시킬 수 있으므로, 내마모성에 대한 요구가 높은, 타이어나 벨트 등의 고무제 공업 제품의 보강 충전제로서 유용하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] <고무 보강 충전용 함수 규산>
- [0024] 본 발명의 고무 보강 충전용 함수 규산은,
- [0025] (A) 표면 고체산 밀도가 1.8 내지 2.4m-mol/m²의 범위에 있고, 그리고

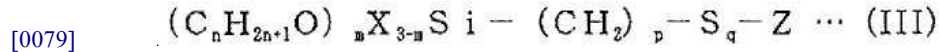
- [0026] (B) 계면활성제를 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 합수 규산은, 실란 커플링제와의 반응성이 높고, 실란 커플링제와 함께 고무 조성물에 첨가함으로써, 우수한 보강성(특히 내마모성)을 지니는 고무 조성물을 제공한다는 관점에서, 고체산량을 소정 범위로 하는 것이 아니라, 표면 고체산 밀도를 소정 범위(1.8 내지 2.4m-mol/m²)로 한다.
- [0028] 종래부터, 합수 규산과 고무의 분산성을 향상시키기 위해서, 합수 규산을 배합할 때에는, 실란 커플링제가 널리 이용되고 있다. 합수 규산과 실란 커플링제의 반응에서는, 우선 실란 커플링제의 가수분해기가 가수분해반응을 함으로써 실란올기(-SiOH)를 생성하고, 실란 커플링제의 실란올기와 합수 규산 표면에 존재하는 실란올기가 탈수 축합반응함으로써 합수 규산 표면에 결합한다. 이들 반응은 일반적으로 산성 혹은 알칼리성 조건하에서 반응이 촉진되는 것이 알려져 있다.
- [0029] 합수 규산에, 예를 들면 알루미늄과 같은 다른 원자가 취입되면, 그 원자 주변에서 전하의 국재화에 의해, 고체산이 되는 것이 알려져 있다. 고체산이 합수 규산의 표면에 존재할 경우, 표면 고체산이 되고, 산촉매 효과를 발현된다.
- [0030] 표면 고체산은, 합수 규산의 표면에서 촉매작용을 발현하고, 합수 규산과 실란 커플링제의 반응을 촉진시키는 것을 기대할 수 있다. 과거에 있어서도 표면 고체산의 양에 대해서 검토된 예는 있다. 그러나, 본 발명에서는, 표면 고체산이 촉매로서 작용한다는 점에서, 합수 규산의 표면에 대해서, 어떤 일정한 밀도로 분포되는 것이 중요하다고 생각했다. 즉, 촉매작용은, 합수 규산 표면에 대해서, 일정한 밀도로 고체산이 존재할 때, 합수 규산과 실란 커플링제의 결합을 촉진시켜, 고무 배합 시에 보강성 향상 효과를 발현하는 것으로 기대하였다.
- [0031] 그러나, 본 발명자들의 검토의 결과, 참고예 1에 나타난 바와 같이, 합수 규산 표면적에 대하여 일정한 밀도로 고체산이 존재함으로써, 다소의 보강성 향상 효과(비교예 1의 합수 규산과의 대비)는 얻어졌지만, 상기에서 기대한 바와 같은, 고무 배합 시의 현저한 보강성 향상 효과를 얻을 수는 없었다. 이것에 대해서, 참고예 1의 결과에서는, 비교예 1의 합수 규산을 이용한 경우에 비해서, 분산성이 저하되어 있고, 이것이 개선되면, 보다 높은 보강성 향상 효과가 얻어질 가능성이 있다는 예측 하에, 참고예 2의 실험을 행했다. 즉, 고무 배합 시에 합수 규산의 분산성을 향상시킬 목적으로, 계면활성제를 병용했다. 그러나, 참고예 2에 나타난 바와 같이, 참고예 2의 조건에서는 충분한 분산성 향상 효과는 얻어지지 않아, 보강성 향상 효과도 얻어지지 않았다.
- [0032] 이에 대해서, 표면 고체산 밀도를 제어한 결과, 분산성이 저하된 합수 규산에 대해서, 고무 배합 전의 단계에서 소정의 계면활성제를 첨가하는 것을 시도하였다. 그 결과, 실시예 1 내지 6에 나타난 바와 같이, 분산성의 대폭적인 개선은 보이지 않았지만(비교예 2와 동등), 내마모성은, 현저하게 향상시킬 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명의 합수 규산에 있어서는, 소정의 계면활성제는, 합수 규산의 표면에 흡착됨으로써, 합수 규산의 응집을 방지하여, 분산성을 향상시키고 있는 것으로 추측되지만, 그것에 의해 얻어지는 내마모성의 개선 효과는 예측을 훨씬 넘는 현저한 것이다.
- [0033] 합수 규산의 응집을 억제, 방지하는 방법으로서, 계면활성제의 첨가가 널리 알려져 있고, 계면활성제는, 고무 혼련 중에 첨가하거나, 혹은 미리 합수 규산에 첨가되어서 사용되고 있다(특허문헌 4). 그러나, 지금까지, 합수 규산의 제조에 있어서, 응집을 강고하게 하는 알루미늄 화합물과 분산성을 개량할 목적으로 사용되는 계면활성제는 동시에 이용되는 일은 없었다. 본 발명자들은, 이들을 적절한 방법으로 합수 규산의 제조에 이용함으로써, 표면 고체산 밀도를 소정의 범위로 제어하고, 그리고 소정의 계면활성제를 이용함으로써, 합수 규산의 실란 커플링제와의 반응성, 및 고무 조성물에 대한 분산성이 향상되어, 보다 큰 고무의 보강성, 내마모성 향상 효과가 얻어지는 것을 발견하였다.
- [0034] 본 발명의 합수 규산에 있어서는, 계면활성제는 미리 표면에 흡착되어 있으므로, 고무에 분산될 때, 필요 최저한의 첨가량으로 최대한의 응집 억제 효과, 혹은 분산 효과를 발휘할 수 있다. 그 결과, 종래부터 행해지고 있던 바와 같은 고무 배합 시에 계면활성제를 첨가하는 방법과 비교하면, 보다 효율적으로 계면활성제의 특성(합수 규산의 분산 효과)을 이용할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서의 합수 규산의 표면 고체산 밀도는, 이하와 같이 표면 고체산량 및 CTAB 비표면적으로부터 구할 수 있다.
- [0036] 표면 고체산량 측정:
- [0037] 105℃에서 2시간 건조시킨 합수 규산 약 0.1g에 대하여, 0.5m-mol/l로 조제한 메틸레드 지시약의 벤젠 용액을 10방울 적하하고, 더욱 5ml의 벤젠을 가하였다. 50m-mol/l로 조제한 n-부틸아민의 벤젠 용액을 이용해서 적정하

고, 황색으로 변색된 시점의 n-부틸아민 적하량으로부터, 함수 규산 1g당의 표면 고체산량이 구해진다.

- [0038] 본 발명의 함수 규산은, 소정의 표면 고체산 밀도를 지니기 위해서는, CTAB 비표면적에도 따르지만, 고체산량은, 예를 들어, 300 내지 500m-mol/g의 범위인 것이 적당하다.
- [0039] CTAB 비표면적 측정:
- [0040] JIS K6430(고무 배합제-실리카-시험 방법)에 준거해서 행한다. CTAB 비표면적은, CTAB분자의 흡착 단면적을 35 \AA^2 로 해서 함수 규산에 흡착한 양으로부터 산출한 값(m^2/g)이다.
- [0041] 본 발명의 함수 규산은, 소정의 표면 고체산 밀도를 지니기 위해서는, 고체산량에도 따르지만, CTAB 비표면적은, 바람직하게는 130 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 바람직하게는 150 내지 $290 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 바람직하게는 170 내지 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다.
- [0042] 일반적으로 가수나 전기 음성도가 다른 원자가, 함수 규산 표면에 존재할 경우, 표면 고체산점을 형성하는 것이 알려져 있다. 이 함수 규산 표면에 존재하는 고체산이, 고무 분자와 함수 규산 표면을 실란 커플링제를 개재해서 화학적으로 결합함으로써 보강성이 향상될 수 있는 것으로 여겨지고 있다.
- [0043] 함수 규산에 취입함으로써, 고체산점을 이루는 금속 이온으로서, Al, Ti, Mg 등이 있지만, 입수하기 쉬움, 안정성 등을 고려하면, 알루미늄이 바람직하다. 또한, 함수 규산 제조에 이용할 수 있는 알루미늄원으로서, 함수 규산 표면을 침식해서 효율적으로 취입되므로, 알카리성인 것이 바람직하고, 알루미늄산염이 바람직하며, 알루미늄산나트륨이 가장 적합하게 사용되고 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서 표면 고체산 밀도가 1.8 m-mol/m^2 미만인 경우, 실란 커플링제와의 반응을 촉진시키는 효과가 불충분하기 때문에, 종래 기술 이상의 내마모성 향상 효과가 얻어지지 않는다. 반대로 2.4 m-mol/m^2 초과인 경우, 반응성이 지나치게 높아져, 실란 커플링제가 국소적으로 반응할 우려가 있어, 바람직하지 못하다. 표면 고체산 밀도는, 바람직하게는 1.8 m-mol/m^2 이상, 2.35 m-mol/m^2 이하의 범위이다.
- [0045] 이하, 첨가하는 계면활성제의 종류에 대해서 설명하지만, 본 발명의 함수 규산에 첨가하는 양이온계 및/또는 비이온계의 계면활성제로 한정된다. 양이온계 계면활성제 및 비이온계 계면활성제는 단독으로 사용할 수도 있지만, 병용할 수도 있다.
- [0046] 상기 양이온성 계면활성제는, 물에 용해될 때 플러스의 전하를 갖는 계면활성제이며, 예를 들어, 제4급 암모늄염, 제3급 암모늄염, 제2급 암모늄염, 제1급 암모늄염, 피리디늄염, 아민염 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 양이온계 계면활성제의 예로서는, 코타민(KOHTAMIN)(카오사 제품)이나 카티오겐(CATIOGEN)(다이이치코교세이야쿠(第一工業製藥)사 제품) 등을 들 수 있다. 단, 이것으로 한정되는 의도는 아니다.
- [0047] 상기 비이온성 계면활성제는, 물에 용해되었을 때 이온화하지 않는 친수기를 갖는 계면활성제이며, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜알킬에터, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스터, 알킬글리코사이드, 지방산 알칸올아마이드, 글리세린 지방산 에스터, 알킬글리세릴에터, 솔비탄 지방산 에스터, 폴리에틸렌글리콜솔비탄 지방산 에스터, 수크로스 지방산 에스터, 폴리옥시에틸렌트라이데실에터, 폴리옥시에틸렌올레일 에터, 폴리옥시에틸렌알킬에터, 폴리비닐피롤리돈, 폴리옥시알킬렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌페닐에터 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 비이온계 계면활성제의 예로서는, 에멀겐(EMULGEN)(카오사 제품)이나 노이겐(NOIGEN)(다이이치코교세이야쿠(第一工業製藥)사 제품) 등을 들 수 있다. 단, 이것으로 한정되는 의도는 아니다.
- [0048] 본 발명의 함수 규산에 있어서의 계면활성제의 양은, 표면 고체산에 의한 실란 커플링제와의 반응을 방해하지 않고, 분산성을 확보할 수 있는 양이면 문제 없고, 함수 규산 100질량부에 대한 계면활성제의 고형분 기준에서의 양(질량부/100 SiO_2 질량부)과 CTAB 비표면적(m^2/g)의 비는, 예를 들어, 0.001 내지 0.010의 범위로 할 수 있고, 0.002 내지 0.009의 범위가 바람직하다.
- [0049] 계면활성제의 고형분 기준에서의 양의 계산 방법을 예시하면, 예를 들면 CTAB 비표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 함수 규산인 경우, 계면활성제의 첨가량(고형분 기준)은, 함수 규산 100질량부당, 250×0.001 내지 $250 \times 0.01 = 0.25$ 내지 2.5(질량부)의 범위로 계산할 수 있다.
- [0050] 계면활성제의 종류로서는, 함수 규산 표면에 효율적으로 흡착하기 위해서 양이온계 혹은 비이온계의 계면활성제가 아니면 안되고, 음이온계 계면활성제에서는 충분한 분산 효과가 발견되고 있지 않다.

- [0051] 계면활성제는, 함수 규산 표면에 균일하게 처리하기 위해서, 후술하는 방법으로 습식처리하는 것이 바람직하다. 함수 규산 건조분에 직접 계면활성제를 섞는 건식 처리의 경우, 건조에 의한 응집을 방지하는 효과가 없을 뿐만 아니라, 불균일한 처리가 되기 쉽고, 분산성 향상 효과가 충분히 얻어지지 않는다.
- [0052] 본 발명의 함수 규산은, 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무 조성물의 보강 충전용으로 특히 우수한 효과를 발휘한다. 실란 커플링제 및 다이엔계 고무 조성물의 예는 후술한다.
- [0053] <함수 규산의 제조 방법>
- [0054] 본 발명의 함수 규산은, 함수 규산을 제조하는 공정 중 어느 하나의 단계에 있어서, 알루미늄산염을 첨가하고, 그 후에 양이온계 또는 비이온계 계면활성제를 첨가하는 것을 포함하는, 방법에 의해 제조된다. 알루미늄산염은 알루미늄산나트륨인 것이, 입수가 용이하다는 관점에서 바람직하다.
- [0055] 상기 함수 규산을 제조하는 공정은, 예를 들어, 규산 알칼리 수용액의 첨가 종료로부터 계속해서 산을 첨가하는 단계, 여과 수세를 행하는 단계, 건조 단계 중 어느 하나의 단계를 포함하고, 그리고 이들 단계 중 어느 하나에 있어서, 상기 알루미늄산염, 바람직하게는 알루미늄산나트륨을 첨가하고, 그 후에 계면활성제를 첨가할 수 있다. 알루미늄산나트륨은, 바람직하게는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 1.8 내지 20.0이고, 그리고 Al_2O_3 농도 1.0 내지 16.0중량%이다. 상기 계면활성제는 고흡분 기준으로 20 내지 90중량%의 범위의 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 제조 공정에 있어서 수용액 중에 함수 규산을 형성하는 공정은, 예를 들어, SiO_2 농도 5 내지 50g/l, pH 10 내지 12인 70 내지 90℃로 가열한 규산 알칼리 수용액에, 규산 알칼리 수용액과 황산을 70 내지 90℃의 온도로 첨가하고, 반응액의 pH가 10 내지 11의 범위로 결정되도록 규산 알칼리 수용액과 황산의 첨가량(비율)을 제어하면서 중화 반응을 행하고, SiO_2 농도가 50 내지 80g/l의 범위가 될 때까지 상기 첨가를 행하는 것을 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 함수 규산의 습식제조 방법은, 일반적으로, 규산 알칼리 수용액과 황산(일반적으로는 황산)을 반응시킴으로써 행해지는 것은 알려져 있다. 본 발명의 함수 규산의 제조 방법도 기본적으로는 이 방법에 의거한다. 특히 바람직한 양상으로서, 반응 개시부터 종료에 걸쳐서, 서서히 pH를 저하시키는 황산 과다법이 분산성이 우수한 CTAB 표면적이 높은 함수 규산을 얻기 쉽지만, 이 방법으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는 알루미늄의 첨가 방법이나 계면활성제의 첨가 방법도 중요하다.
- [0058] 각 공정의 구체예는 이하와 같다.
- [0059] (a) SiO_2 농도 5 내지 50g/l, pH 10 내지 12인 70 내지 90℃로 가열한 규산 알칼리 수용액에, 규산 알칼리 수용액과 황산을 70 내지 90℃의 온도로 첨가하고, 반응액의 pH가 10 내지 11의 범위로 결정되도록 규산 알칼리 수용액과 황산의 첨가량(비율)을 제어하면서 중화 반응을 행하고, SiO_2 농도가 50 내지 80g/l의 범위가 될 때까지, 상기 첨가를 행하여 수용액 중에 규산을 형성하는 공정.
- [0060] (b) 상기 규산 알칼리 수용액의 첨가를 정지하고, 반응액의 pH가 5 이하가 될 때까지 황산 첨가를 계속해서 침전물을 얻는 공정.
- [0061] (c) 얻어진 침전물을 여과, 수세해서 케이크를 얻는 공정.
- [0062] (d) 필요하다면 (c)에서 얻어진 케이크를 유화시키는 공정을 추가할 수 있다.
- [0063] (e) 얻어진 케이크 혹은 유화 슬러리를 건조, 분쇄해서 함수 규산 분말을 얻는 공정.
- [0064] 알루미늄이나 계면활성제는 (b) 내지 (d)의 공정 중 어느 하나의 공정 중에서 첨가한다. 반응 단계인 (a)에서 첨가한 경우, 함수 규산의 응집 구조가 변화되고, 함수 규산의 분산성이 악화될 가능성이 있으므로 (a) 종료 후의 (b) 이후의 공정으로 하는 것이 바람직하다.
- [0065] 또, 계면활성제의 첨가는, 적어도 (e)의 건조 전에 행하는 것이, 건조 시의 응집을 방지할 수도 있으므로 보다 바람직하다.
- [0066] 알루미늄원으로서 알루미늄산염이 바람직하며, 알루미늄산나트륨이 최적이다. 함수 규산은, 약알칼리성 용액에는 미량 용해되므로, 알루미늄산나트륨과 같은 알칼리성 Al_2O_3 용액을 첨가함으로써, 함수 규산의 표면만이 용해되어, 알루미늄이 취입되기 쉬워진다.

- [0067] 또한, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 1.8 내지 20.0, Al_2O_3 농도 1.0 내지 16.0중량%로 조제한 알루미늄산나트륨의 첨가가, 후술하는 이유로 가장 바람직하며, 합수 규산 표면에 균일하게 처리하기 위해서, 습식으로 첨가를 행하고, 첨가 후 5분 이상 교반하여 합수 규산 표면에 취입시키는 것이 바람직하다.
- [0068] 알루미늄산나트륨의 Al_2O_3 농도가 1.0중량% 이상이면, 알루미늄의 합수 규산 표면의 취입이 충분해지고, 16.0중량% 이하이면 첨가 시에 합수 규산의 응집을 일으키는 일도 없다. 또한, 알루미늄산나트륨은, 수용액 중의 Al_2O_3 농도와 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비에 따라서는, 가수분해를 일으키는 것이나, 결정화되는 것이 알려져 있지만, Al_2O_3 농도 1.0중량% 내지 16.0중량%로서는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 1.8 이상이면, 안정적인 알루미늄산나트륨 수용액이 얻어진다. 몰비는 높은 쪽이 안정적인 용액이 얻어지기 쉽지만, 높을수록 알칼리가 강해진다. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 20.0 이하이면, 합수 규산의 응집을 일으킬 염려는 없다. 또, 안정적인 알루미늄산나트륨이 얻어지는 범위이면 몰비는 낮은 쪽이 바람직하다.
- [0069] 계면활성제의 첨가는, 알루미늄산염을 첨가한 후에 행한다. 고형분 기준 농도를 20 내지 90중량%의 범위로 조정된 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 합수 규산 표면에 균일하게 처리하기 위하여, 계면활성제는 반드시 슬러리 중에 첨가(습식처리)하고, 첨가 후 5분 이상 교반해서 합수 규산 표면에 균일하게 처리하는 것이 바람직하다.
- [0070] 계면활성제의 고형분 기준 농도가 20중량% 이상이면, 계면활성제의 합수 규산 표면의 흡착이 양호하게 행해지고, 90중량% 이하이면 합수 규산 표면에 균일하게 처리되어, 응집 억제 효과가 충분히 발휘될 수 있다. 또, 상기 (d) 공정의 유화 슬러리 중에 첨가할 경우도 이 농도 범위이면, 겔화 등의 현상을 일으키는 일 없이 첨가할 수 있다. 첨가 후에는 계면활성제가 합수 규산 표면 상에 거의 균등하게 배치되고, 합수 규산의 응집을 억제하도록 5분 이상 교반하는 것이 바람직하다.
- [0071] 본 발명에 있어서, 알루미늄산염(예를 들어, 나트륨) 및 계면활성제의 첨가 순서 및 첨가 방법은 중요하다. 본 발명의 합수 규산의 제조 방법에 있어서, 알루미늄산염의 첨가와 계면활성제의 첨가의 순서를 반대로 하면, 계면활성제에 의해, 알루미늄이 합수 규산 표면에 취입되어 고체산을 형성하는 것이 저해되므로, 소망의 내마모성 향상 효과를 지니는 합수 규산이 얻어지지 않는다.
- [0072] 본 발명의 합수 규산은, 각종 고무 조성물의 보강 충전용으로서 응용할 수 있지만, 다이엔계 고무에의 보강 충전용이 바람직하다. 고무 조성물의 용도는, 타이어, 벨트 등의 내마모성이 요구되는 공업용 고무 분야에 있어서 널리 이용할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 합수 규산을 이용할 수 있는 고무 조성물은 특별히 제한은 없지만, 고무로서는, 천연 고무(NR) 또는 다이엔계 합성 고무를 단독 또는 이들을 블렌드해서 포함하는 고무 조성물일 수 있다. 합성 고무로서는, 예를 들어, 합성 폴리아이소프렌고무(IR), 폴리부타다이엔 고무(BR)나 스타이렌부타다이엔 고무(SBR), 아크릴로나이 트릴부타다이엔 고무(NBR) 등을 들 수 있다. 본 발명의 합수 규산은, 특히, 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 합성 고무를 함유하는 고무 조성물에 있어서, 내마모성 향상 효과가 현저하다. 본 발명의 합수 규산은, 천연 고무 및/또는 다이엔계 합성 고무 100질량부에 대하여, 예를 들어, 5 내지 100질량부를 배합할 수 있다. 단, 이 범위로 한정되는 의도는 아니다.
- [0074] 상기 고무 조성물은, 실란 커플링제를 첨가한 것이 가능하다. 실란 커플링제는, 고무 조성물에 이용되고 있는 것을 예시할 수 있고, 예를 들어, 하기 식 (I) 내지 식 (III)으로 표시되는 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0075] $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{X}_{3-m}\text{Si} - (\text{CH}_2)_p - \text{S}_q - (\text{CH}_2)_p - \text{Si} (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{X}_{3-m} \dots \text{(I)}$
- [0076] (식 중, X는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 염소원자, n은 1 내지 3의 정수, m은 1 내지 3의 정수, p는 1 내지 9의 정수를 나타내고, q는 1 이상의 정수로 분포를 지닐 경우도 있다)
- [0077] $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{X}_{3-m}\text{Si} - (\text{CH}_2)_p - \text{Y} \dots \text{(II)}$
- [0078] (식 중, X는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 염소원자, Y는 머캡토기, 비닐기, 아미노기, 이미도기, 글리시독시기, 메타크릴옥시기 또는 에폭시기, n은 1 내지 3의 정수, m은 1 내지 3의 정수, p는 1 내지 9의 정수를 나타낸다.)



[0080] (식 중, X는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 염소원자, Z는 벤조디아졸릴기, N,N-다이메틸티오카바모일기 또는 메타크릴레이트기, n은 1 내지 3의 정수, m은 1 내지 3의 정수, p는 1 내지 9의 정수를 나타내고, q는 1 이상의 정수로 분포를 지닐 경우도 있다.)

[0081] 실란 커플링제는, 구체적으로는, 비스(3-트라이에톡시실릴프로필)폴리실라이드, γ -머캅토프로필트라이메톡시실란, γ -머캅토프로필트라이에톡시실란, γ -아미노프로필트라이메톡시실란, γ -아미노프로필트라이에톡시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, γ -글리시독시프로필트라이메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸다이메톡시실란, 3-트라이메톡시실릴프로필-N,N-다이메틸카바모일테트라실라이드, 3-트라이메톡시실릴프로필벤조디아졸릴테트라실라이드, 3-트라이메톡시실릴프로필메타크릴레이트 모노실라이드 등을 들 수 있다. 실란 커플링제의 배합량은, 합수 규산의 질량에 대해서, 예를 들면, 1 내지 20질량%, 바람직하게는 2 내지 15질량%이다. 단, 이 범위로 한정되는 의도는 아니다.

[0082] 본 발명의 합수 규산을 고무 조성물에 이용할 경우에는, 상기 고무 및 실란 커플링제 이외에, 필요에 따라서, 카본블랙, 연화제(왁스, 오일), 노화 방지제, 가황제, 가황촉진제, 가황촉진 조제 등의 통상 고무 공업에 사용되는 배합제를 적당히 배합할 수 있다. 고무 조성물은, 상기 고무 성분, 본 발명의 합수 규산, 실란 커플링제, 상기 필요에 따라서 배합하는 상기 카본블랙, 고무 배합제 등을 벤버리믹서 등의 혼련기로 조제할 수 있다.

[0083] 본 발명의 합수 규산을 배합한 고무 조성물은, 타이어, 컨베이어 벨트 등의 고무 제품에 적합하게 적용할 수 있는 것이며, 타이어, 컨베이어 벨트 등의 고무 제품은 보강성, 내마모성 등이 우수한 것이 된다.

[0084] [실시예]

[0085] 이하 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 실시예 및 비교예를 제시해서 설명하지만, 물론 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 합수 규산의 각 물성값의 측정은, 다음에 나타내는 방법에 의해 실시했다.

[0086] ● 표면 고체산량/밀도

[0087] 105℃에서 2시간 건조시킨 합수 규산 약 0.1g에 대해서, 0.5m-mol/l로 조제한 메틸레드 지시약의 벤젠 용액을 10방울 적하하고, 5ml의 벤젠을 가하였다. 50m-mol/l로 조제한 n-부틸아민의 벤젠 용액을 이용해서 적정하고, 황색으로 변색된 시점의 n-부틸아민 적하량으로부터 표면 고체산량을 산출했다. 또한, 표면 고체산량을 CTAB 비표면적으로 나눔으로써, 표면 고체산 밀도를 산출했다.

[0088] ● CTAB 비표면적

[0089] JIS K6430(고무 배합제-실리카-시험 방법)에 의거해서 행하였다. 단, CTAB 분자의 흡착 단면적을 35Å²으로서 산출했다.

[0090] ● 배합물 조제법

[0091] 표 1에 나타난 배합에 따라서, 하기 혼련순서에 의해 고무 시험용 샘플을 조제했다.

[0092] (i) 1.7ℓ 벤버리믹서(코베제강(KOBELCO) 제품)에서 폴리머 700g을 혼련(30초)하고, 표 1의 배합물 A를 가해서, 취출 시의 컴파운드 온도를 140 내지 150℃가 되도록 램압(ram pressure)이나 회전수로 조절을 행하고, 약 5분 혼련 후 취출하였다.

[0093] (ii) 컴파운드를 실온에서 냉각 후, 표 1의 배합물 B를 가해서 약 1분 혼련 후 취출(취출 시의 온도를 100℃ 이하로 함), 8인치 오픈롤에서 시팅(sheeting)을 행하여 미가황물 및 가황물 특성을 측정했다.

표 1

배합		배합량
폴리머	SBR ^{*1}	80
	IR ^{*2}	20
배합물 A	함수규산	45
	스테아르산	2
	실란커플링제 ^{*3}	변량
배합물 B	아연화	3
	노화방지제 ^{*4}	1
	가황촉진제 1 ^{*5}	1.2
	가황촉진제 2 ^{*6}	1.5
	황산	1.5

표 중위 단위는 phr(폴리머 100 질량부에 대한 질량부)

※1 SBR : JSR 사 제품 SL-552

※2 IR : JSR 사 제품 IR2200

※3 실란커플링제 : 신에츠카가쿠사 제품 KBE-846
(비스(트라이에톡시실릴프로필)테트라설파이드)

※4 노화방지제 : 오우치신코카가쿠교사 제품 노크락(Nocrac)810NA
(N-페닐-N'-아이소프로필-p-페닐렌 다이아민)

※5 가황촉진제1 : 오우치신코카가쿠교사 제품 가황촉진제 녹셀러D(NOCCELER D)
(1,3-다이페닐 구아니딘)

※6 가황촉진제2 : 오우치신코카가쿠교사 제품 녹셀러CZ
(N-사이클로 헥실-2-벤조티아졸릴설펜아마이드)

[0094]

[0095]

● 미가황물 특성(스코치 타임 t5)

[0096]

무니점도계 VR-1132형(우에지마세이사쿠쇼 제품)을 이용해서, 125℃, L형 회전자에서 측정.

[0097]

● 가황물 특성(인장 강도)

[0098]

JIS의 시험법에 준해 측정을 행하였다.

[0099]

● 분산성 시험

[0100]

Opt i Grade사 제품 디스퍼그레이더로 측정.

[0101]

배율 100배 E스케일

[0102]

비교예 1의 X값을 100이라고 했을 경우의 분산성 지수로 구했다. 지수가 높을수록 분산성이 양호한 것을 나타낸다.

[0103]

● 마모 시험

[0104]

에크런(acron)형 마모 시험기로 측정.

[0105]

경각: 15°, 하중: 6파운드 시험 회수; 1000회전에서의 마모 감소 용적을 측정하였다. 측정 결과는 비교예 1을 100이라고 했을 경우의 내마모 지수로 구했다. 지수가 높을수록 내마모성이 양호한 것을 나타낸다.

[0106]

본 발명의 평가에서는, 분산성 및 내마모성에 착안해서, 분산성 지수가 100이상, 또한 내마모 지수가 150 이상인 경우를 A라 하고, 분산성 지수가 100 이상, 또한 내마모 지수가 180 이상인 경우를 S라 하였다. 또한, 분산성 지수가 100 이상, 내마모성 지수가 100 이상 140 미만인 것은, 개선 효과가 불충분하므로 B, 분산성 지수, 내마모 지수 중 어느 하나가 100 미만인 것은, 개선 효과가 보여지지 않는 것으로 하여, C라 하였다.

[0107]

(실시예 1)

[0108]

교반기를 구비한 240ℓ의 재킷 부착 스테인리스 용기에, 물 80ℓ 및 규산 나트륨 수용액을 14ℓ(SiO₂ 150g/ℓ, SiO₂/Na₂O 질량비 3.3) 투입하고, 가열해서 온도 82℃로 하였다. 이때 SiO₂ 농도는 22g/ℓ, pH는 11.5가 되었다.

- [0109] 본 수용액에, 상기와 마찬가지로 규산 나트륨 수용액과 황산(18.4mol/ℓ)을, 온도 82℃±1℃를 유지하면서, 100분간 SiO₂ 농도가 65g/ℓ, pH가 10.9가 되도록 황산 과다로 첨가해서 100분에 규산 나트륨의 첨가만을 정지하였다.
- [0110] 소정의 중화 반응 종료 후에는 마찬가지로 황산을 pH 3.0이 될 때까지 첨가해서 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세해서 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 유화시켰다. 이 유화 슬러리에 대해서, 함수 규산 표면에 균일하게 처리하기 위하여 Na₂O/Al₂O₃ 몰비 5.9, Al₂O₃ 농도 5.0중량%로 조제한 알루미늄산나트륨 수용액을 Al₂O₃/SiO₂ 질량비로 0.8%가 되도록 충분히 시간을 들여서 첨가했다. 이렇게 충분히 옅은 Al₂O₃ 농도의 알루미늄산 나트륨을 첨가함으로써, 함수 규산 표면에 균일하게 처리를 할 수 있고, 함수 규산 표면에 취급되는 알루미늄이 많아진다. 10분 교반해서 알루미늄을 함수 규산 표면에 취급시킨 후, 고형분 농도 20중량%로 조제한 양이온 A(양이온계 계면활성제: 폴리다이아릴다이메틸암모늄 클로라이드)를 계면활성제/SiO₂ 질량비(고형분 기준)로 1.4%가 되도록 첨가하고, 10분 교반하였다. 그 후, 건조시켜 함수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0111] (실시예 2)
- [0112] 교반기를 구비한 240ℓ의 재킷 부착 스테인리스 용기에, 물 80ℓ 및 규산 나트륨 수용액을 3.5ℓ(SiO₂ 150g/ℓ, SiO₂/Na₂O 질량비 3.3) 투입하고, 가열해서 온도72℃로 하였다. 이때 SiO₂ 농도는 6.0g/ℓ, pH는 10.9가 되었다.
- [0113] 본 수용액에, 상기와 마찬가지로 규산 나트륨 수용액과 황산(18.4mol/ℓ)을, 온도 72℃±1℃, pH 10.9를 유지하면서, 100분간 SiO₂ 농도가 65g/ℓ가 되도록 첨가하고 100분에 규산 나트륨의 첨가만을 정지하였다.
- [0114] 소정의 중화 반응 종료 후에는 마찬가지로 황산을 pH3.0이 될 때까지 첨가해서 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세해서 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화 슬러리에 대해서, Na₂O/Al₂O₃ 몰비 3.0, Al₂O₃ 농도 10.0중량%로 조제한 알루미늄산나트륨 수용액을 Al₂O₃/SiO₂ 질량비로 1.5%가 되도록 충분히 시간을 들여서 첨가했다. 5분 교반해서 알루미늄을 함수 규산 표면에 취급시킨 후, 고형분 40중량%로 조제한 양이온 B(양이온계 계면활성제: 스테아릴아민아세테이트)를 계면활성제/SiO₂ 질량비(고형분 기준)로 1.5%가 되도록 첨가하고, 5분 교반하였다. 그 후, 건조시켜 함수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0115] (실시예 3)
- [0116] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 반응을 행하고, 100분에 규산 나트륨의 첨가만을 정지하였다. 마찬가지로 황산을 첨가하면서, Na₂O/Al₂O₃ 몰비 3.0, Al₂O₃ 농도 10.0중량%로 조제한 알루미늄산나트륨 수용액을 Al₂O₃/SiO₂ 질량비로 0.8%가 되도록 첨가했다. 5분 교반해서 알루미늄을 함수 규산 표면에 취급시킨 후, 고형분 50중량%로 조제한 양이온 A를 계면활성제/SiO₂ 질량비(고형분 기준)로 0.5%가 되도록 첨가하고, 5분 이상 교반하였다.
- [0117] 계면활성제 첨가 종료 후에도 마찬가지로 황산 첨가를 pH3.0이 될 때까지 계속해서 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세해서 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 건조시켜 함수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0118] (실시예 4)
- [0119] 교반기를 구비한 240ℓ의 재킷 부착 스테인리스 용기에, 물 85ℓ 및 규산 나트륨 수용액을 6.0ℓ(SiO₂ 150g/ℓ, SiO₂/Na₂O 질량비 3.3) 투입하고, 가열해서 온도90℃로 하였다. 이때 SiO₂ 농도는 10.0g/ℓ, pH는 11.2가 되었다.
- [0120] 본 수용액에, 상기와 마찬가지로 규산 나트륨 수용액과 황산(18.4mol/ℓ)을, 온도 90℃±1℃, pH 10.9를 유지하면서, 100분간 SiO₂ 농도가 60g/ℓ가 되도록 첨가하고 100분에 규산 나트륨의 첨가만을 정지하였다.
- [0121] 마찬가지로 황산을 첨가하면서, Na₂O/Al₂O₃ 몰비 19.7, Al₂O₃ 농도 1.0중량%로 조제한 알루미늄산나트륨 수용액을 Al₂O₃/SiO₂ 질량비로 0.8%가 되도록 첨가했다. 5분 교반해서 알루미늄을 함수 규산 표면에 취급시킨 후, 고형분 80중량%로 조정된 양이온 A를 계면활성제/SiO₂ 질량비(고형분 기준)로 1.3%가 되도록 첨가하고, 5분 이상 교반하였다.

- [0122] 계면활성제 첨가 종료 후에도 마찬가지로 황산 첨가를 pH 3.0이 될 때까지 계속해서 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세해서 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 건조시켜 합수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0123] (실시에 5)
- [0124] 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화 슬러리에 대해서, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 2.2, Al_2O_3 농도 15.0중량%로 조제한 알루미늄나트륨 수용액을 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 질량비로 1.5%가 되도록 충분히 시간을 들여서 첨가했다. 5분 교반해서 알루미늄을 합수 규산 표면에 취입시킨 후, 고형분 75중량%로 조제한 양이온 C(양이온계 계면활성제: 다이스테아릴다이메틸암모늄 클로라이드)를 계면활성제/ SiO_2 질량비(고형분 기준)로 1.5%가 되도록 첨가하고, 5분 교반하였다. 이 조작 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 합수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0125] (실시에 6)
- [0126] 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화 슬러리에 대해서, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 2.2, Al_2O_3 농도 15.0중량%로 조제한 알루미늄나트륨 수용액을 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 질량비로 1.5%가 되도록 충분히 시간을 들여서 첨가했다. 5분 교반해서 알루미늄을 합수 규산 표면에 취입시킨 후, 고형분 80중량%로 조제한 비이온(비이온계 계면활성제: 폴리옥시에틸렌올레일 에터)을 계면활성제/ SiO_2 질량비(고형분 기준)로 1.5%가 되도록 첨가하고, 5분 교반하였다. 이 조작 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 합수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0127] 비교예 1은, Nipsil AQ(토소실리카 제품)이다. Nipsil AQ는 고무 보강 충전제로서 범용되고 있는 합수 규산이다. 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 합수 규산은, 비교예 1에 대해서 분산성은 동등 이상이며, 그리고 내마모성의 현저한 향상 효과가 확인되었다.
- [0128] (비교예 2)
- [0129] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 반응을 행하고, 100분에 규산 나트륨의 첨가만을 정지하였다. 마찬가지로 황산을 첨가하면서, 고형분 40중량%로 조제한 양이온 A를 계면활성제/ SiO_2 질량비(고형분 기준)로 1.5%가 되도록 첨가하고, 5분 이상 교반하였다.
- [0130] 계면활성제 첨가 종료 후에도 마찬가지로 황산 첨가를 pH3.0이 될 때까지 계속해서 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세해서 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 건조시켜 합수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0131] (참고예 1)
- [0132] 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 반응을 행하고, 100분에 규산 나트륨의 첨가만을 정지하였다. 마찬가지로 황산을 첨가하면서, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 3.0, Al_2O_3 농도 10.0중량%로 조정한 알루미늄나트륨 수용액을 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 질량비 0.8%가 되도록 첨가하고, 5분 이상 교반하였다. 그 후, 얻어진 반응물을 여과, 수세해서 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 건조시켜 합수 규산을 제조하고, 평가를 행했다.
- [0133] (참고예 2)
- [0134] 참고예 1에 대해서, 고무 혼련 시, 더욱 유효성분 40%의 양이온 A를 1.69phr(계면활성제 유효성분/ SiO_2 질량비로 1.5%) 첨가했다.

표 2

	실시예						비교예		참고예	
	1	2	3	4	5	6	1	2	1	2
(A)표면 고체산밀도	1.84	2.27	2.1	2.24	2.33	2.36	1.69	1.23	2.14	2.14
CTAB 비표면적	244	198	181	138	193	195	159	179	187	187
표면 고체산	450	450	380	310	450	480	270	220	400	400
(B)계면활성제	양이온 A	양이온 B	양이온 A	양이온 A	양이온 C	비이온	없음	양이온 A	없음	혼련 시 참가 양이온 A
계면활성제량	1.4	1.5	0.5	1.3	1.5	1.5	0	1.5	0	0 (0.5)
계면활성제량/CTAB 비표면적	0.006	0.008	0.003	0.009	0.008	0.008	--	0	0.008	0
스코치타입	t5	20.1	16.2	11.5	22.3	25.4	18.5	10.5	26.3	15.2
인장강도	19.4	22.5	22.7	18.8	22.1	21.7	18.2	20.4	18.9	20.7
분산성	108	109	103	106	105	103	100	108	90	93
내마모성	199	181	177	151	174	177	100	138	127	132
평가	S	S	A	A	A	A	B	B	C	C

[0135]

[0136] 분산성, 내마모성은 비교예 1을 100이라고 했을 경우의 지수로 구했다. 지수가 높을수록 분산성, 내마모성이 양호한 것을 나타낸다.

[0137] 분산성 지수가 100 이상 그리고 내마모성 지수가 180 이상인 경우를 S, 150이상인 경우를 A라 하였다.

[0138] 분산성, 내마모성에 있어서 100 미만인 것이 있을 경우를 C, 분산성이 100 이상 그리고 내마모 지수가 100 내지 140인 것은 내마모성의 향상이 불충분한 것으로 해서 B라 하였다.

[0139] 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 6은, 비교예 1에 비해서 내마모성 개선 효과가 현저하다.

[0140] 표면 고체산 밀도가, 본 발명의 범위에 있는 참고예 1은, 비교예 1에 비해서 내마모성은 향상하고 있지만 분산성은 저하되어 있고, 표면 고체산 밀도의 조정만으로는, 실시예 1 내지 6에서 얻어지는 바와 같은 현저한 내마모성 개선 효과는 얻어지지 않는다. 또, 참고예 2에 나타낸 바와 같이, 참고예 1과 마찬가지로의 표면 고체산 밀도를 지니고, 그리고 고무와의 혼련 시에, 실시예 1, 3, 4에서 사용한 것과 마찬가지로의 양이온 A를 함수 규산과 함께 혼련시켜도, 내마모성 및 분산성은 참고예 1과 거의 변화가 없다. 비교예 2의 함수 규산은, 특허문헌 4의 실시예 10 및 16과 동등품이며, 실시예 1, 3, 4에서 사용한 것과 마찬가지로의 양이온 A를 함유한다. 그러나, 표

면 고체산 밀도가, 본 발명의 범위 외이며, 실시예 1 내지 6의 합수 규산과 같은 내마모성의 현저한 향상 효과가 확인되지 않는다. 실시예 1 내지 6의 합수 규산과 비교예 2의 합수 규산은, 분산성에 있어서는, 거의 동등하거나, 혹은 실시예 3 및 6의 합수 규산은, 비교예 2의 합수 규산보다 다소 뒤떨어져 있다. 그러나, 그럼에도 불구하고, 실시예 1 내지 6의 합수 규산의 내마모성의 향상 효과는, 비교예 2의 합수 규산에 비해서 현저하게 높다.

[0141] 이들 결과로부터, 본 발명의 합수 규산에 의해 얻어지는, 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무 조성물의 내마모성 향상 효과는, 표면 고체산 밀도가 소정 범위에 있고, 그리고 소정의 계면활성제를 합수 규산에 담지시킴으로써 얻어지는 상승 효과이며, 단지 표면 고체산 밀도를 소정 범위로 조정하는 것, 혹은 표면 고체산 밀도를 소정 범위로 조정하는 것 및 소정의 계면활성제를 합수 규산과 함께 고무 조성물에 혼련시키는 것만으로는 얻어지지 않는, 예기치 않은 효과이다.

산업상 이용가능성

[0142] 본 발명의 고무 보강 충전용 합수 규산은, 타이어의 트레드, 벨트 등의 특히 내마모성이 요구되는 산업용 고무 분야에 있어서, 유용한 고무 조성물을 제공할 수 있는 것에 있다.