(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5095886号
(P5095886)

(45)発行日　平成24年12月12日(2012.12.12)　(24)登録日　平成24年9月28日(2012.9.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C09C 1/44	(2006.01)	C09C	1/44	
C01B 31/04	(2006.01)	C01B	31/04	101B
C09C 1/46	(2006.01)	C09C	1/46	
C09C 1/48	(2006.01)	C09C	1/48	
C09C 3/06	(2006.01)	C09C	3/06	

請求項の数 25　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-561264 (P2000-561264)
(86)(22)出願日	平成11年7月22日 (1999.7.22)
(65)公表番号	特表2002-532572 (P2002-532572A)
(43)公表日	平成14年10月2日 (2002.10.2)
(86)国際出願番号	PCT/US1999/016581
(87)国際公開番号	WO2000/005312
(87)国際公開日	平成12年2月3日 (2000.2.3)
審査請求日	平成18年7月10日 (2006.7.10)
審判番号	不服2009-23799 (P2009-23799/J1)
審判請求日	平成21年12月3日 (2009.12.3)
(31)優先権主張番号	60/093,984
(32)優先日	平成10年7月24日 (1998.7.24)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　391010758
キャボット　コーポレイション
ＣＡＢＯＴ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国，マサチューセッツ　０２２１０－２０１９，ボストン，トゥー　シーポート　レーン，スイート　１３００
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ被覆炭素生成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ｐＨが少くとも１２である金属ケイ酸塩を含む溶液を強酸性陽イオン交換樹脂に通過させて、モノケイ酸を含み、実質的に金属イオンを含まない溶液を生成し、

十分な時間および温度で、水性媒体および炭素生成物を、該モノケイ酸を含む溶液と接触させて、シリカ被覆炭素生成物を形成すること、

を含むシリカ被覆炭素生成物の製造方法。

【請求項２】

該炭素生成物が、カーボンブラック、黒鉛粉末、黒鉛繊維、炭素繊維、炭素布、ビトレアス炭素生成物、活性炭生成物、活性木炭生成物もしくはそれらの混合物である請求項１記載の方法。

【請求項３】

炭素生成物がカーボンブラックである請求項１記載の方法。

【請求項４】

該炭素生成物が炭素相およびケイ素含有種相を含む凝集体である請求項１記載の方法。

【請求項５】

該炭素生成物が炭素相および金属含有種相を含む凝集体である請求項１記載の方法。

【請求項６】

該炭素生成物が少くとも１つの有機基を付着した請求項１記載の方法。

【請求項７】

該炭素生成物が、イオン性もしくはイオン化しうる基で置換された少くとも１つの有機基を付着した請求項１記載の方法。
【請求項８】
該炭素生成物が、芳香族基またはイオン性もしくはイオン化しうる基で任意に置換されたＣ1～Ｃ12アルキル基を少くとも１つの有機基を付着した請求項１記載の方法。
【請求項９】
該炭素生成物がカーボンブラックである請求項８記載の方法。
【請求項１０】
該水性媒体および炭素生成物が、炭素生成物が含む水性スラリーの形態である請求項１記載の方法。
【請求項１１】
該水性スラリーが、さらに界面活性剤、緩衝剤、もしくは両方を含む、請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
該水性スラリーが７以下のｐＨを有する請求項１０記載の方法。
【請求項１３】
水性スラリーが７以上のｐＨを有する請求項１０記載の方法。
【請求項１４】
組み合わされた水性媒体および溶液の該温度が少くとも７０℃である請求項１記載の方法。
【請求項１５】
水性媒体からシリカ被覆炭素生成物を単離することをさらに含む請求項１記載の方法。
【請求項１６】
該金属ケイ酸塩が１～３０wt％SiO_2を含む請求項１記載の方法。
【請求項１７】
金属ケイ酸塩を含む該溶液が２．５以下の二酸化ケイ素／酸化ニナトリウム比を有する請求項１記載の方法。
【請求項１８】
金属ケイ酸塩を含む該溶液が３．２以下の二酸化ケイ素／酸化ニナトリウム比を有する請求項１記載の方法。
【請求項１９】
１wt％～２０wt％の炭素生成物が水性スラリー中に存在する請求項１０記載の方法。
【請求項２０】
５wt％の炭素生成物が水性スラリー中に存在する請求項１０記載の方法。
【請求項２１】
少くとも１２のｐＨである金属ケイ酸塩を含有する溶液を原料として供給すること、該金属ケイ酸塩を含有する溶液中の金属イオンを水素イオンと交換すること、そして該交換の後でシリカ被覆炭素生成物を形成するのに十分な時間および温度で水性媒体および炭素生成物を該溶液と接触させることを含む、シリカ被覆炭素生成物の製造方法。
【請求項２２】
該シリカ被覆炭素生成物が部分的に被覆されている請求項１記載の方法。
【請求項２３】
該シリカ被覆炭素生成物がシリカで十分に被覆されている請求項１記載の方法。
【請求項２４】
該炭素生成物、水性媒体、および該溶液がペレタイザーに一緒にもしくは別々に添加される請求項１記載の方法。
【請求項２５】
該炭素生成物が１wt％～５０wt％の量で存在する請求項２４記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

発明の背景

本発明は、シリカ被覆炭素生成物およびシリカ被覆炭素生成物の製造方法に関する。好適には、シリカは、カーボンブラックのような炭素生成物上に、独立した（ｆｒｅｅ－ｓｔａｎｄｉｎｇ）シリカ粒子を形成することなく、被覆される。さらに本発明は、シリカ被覆炭素生成物を製造する間に金属陽イオンを除去する手段を提供する。

【０００２】

カーボンブラックは、顔料、充填剤、および補強剤として、タイヤの製造に使用されるエラストマー混合物の混合および製造に広く使用される。それらは、粒状カーボンブラックを含有する燃焼生成物を製造するために炭化水素原料を高温燃焼ガスで熱分解することによりファーネス型反応器で製造されるのが通常である。カーボンブラックは凝集体の形態で存在する。凝集体は、逆にカーボンブラック粒子から構成される。カーボンブラックは、粒径および比表面積、凝集体径、形状および分布、ならびに化学的および物理的表面特性を含むがこれに限定されない、分析的特性を基礎として特徴づけられるのが通常である。カーボンブラックの特性は当業者に公知の試験により分析的に測定される。たとえば、窒素吸着表面積（ＡＳＴＭ試験法Ｄ３０３７－方法Ａにより測定される）は比表面積のものさしである。圧縮（ＣＤＢＰ）および非圧縮（ＤＢＰ）カーボンブラックのジブチルフタレート吸油量（それぞれＡＳＴＭ試験法Ｄ３４９３－８６およびＤ２４１４－９３で測定される）は、凝集体構造に関係する。与えられるカーボンブラックの特性は、製造条件に依存し、たとえば温度、圧力、原料、滞留時間、急冷温度、原料処理量、および他のパラメータを変えることにより変更されうる。

【０００３】

タイヤのトレッドおよび他の部分を構成するとき、カーボンブラックを含有する混合物を使用するのがタイヤの製造において望ましいのが通常である。たとえば、適切なトレッド混合物は、異なる温度で高い耐摩耗性および良好なヒステリシスバランスを与えるために混合されたエラストマーを使用する。高い耐摩耗性を有するタイヤは、耐摩耗性はタイヤ寿命に比例するので、望ましい。カーボンブラックの物理的特性は、トレッド混合物の耐摩耗性およびヒステリシスに直接に影響しうる。通常、高表面積および小粒径を有するカーボンブラックはトレッド混合物に高い耐摩耗性およびヒステリシスを与える。カーボンブラック配合量もエラストマー混合物の耐摩耗性に影響する。耐摩耗性は少くとも最適点までは、配合量が増加するとともに増加し、それを超えると実際に耐摩耗性は減少する。

【０００４】

エラストマー混合物のヒステリシスは、周期的変形での消散エネルギーに関する。すなわちエラストマー組成物のヒステリシスは、エラストマーを変形するのに加えられるエネルギーともとの非変形状態に回復するときの解放エネルギーとの間の差に関する。ヒステリシスは損失係数（ｌｏｓｓ　ｔａｎｇｅｎｔ）、ｔａｎδにより特徴づけられ、それは貯蔵弾性率（ｓｔｏｒａｇｅ　ｍｏｄｕｌｕｓ）に対する損失弾性率（ｌｏｓｓ　ｍｏｄｕｌｕｓ）の比である（すなわち動的弾性率（ｅｌａｓｔｉｃ　ｍｏｄｕｌｕｓ）に対する粘性弾性率（ｖｉｓｃｏｕｓ　ｍｏｄｕｌｕｓ）。４０℃以上のような比較的高い温度で測定された比較的低いヒステリシスを有するタイヤトレッドでつくられるタイヤは、減少した転がり抵抗を有し、それは逆にそのタイヤを使用する乗物により減少された燃料消費をもたらす。同時に、０℃以下のような低い温度で測定された比較的高いヒステリシス値を有するタイヤトレッドは、運転の安全性を増加する高い湿潤トラクションおよびスキッド抵抗を有するタイヤをもたらす。このように、高温での低いヒステリシスおよび低温での高いヒステリシスを示すタイヤトレッド混合物は良好なヒステリシスバランスを有するといえる。

【０００５】

さらにシリカはエラストマーに対する補強剤（もしくは充填剤）として使用される。しかし、エラストマーに対して補強剤としてシリカ単独の使用は、補強剤としてカーボンブラック単独で得られる結果に比較して不十分な性能をもたらす。強い充填剤－充填剤相互作用および弱い充填剤－エラストマー相互作用がシリカの不十分な性能を説明することが理

論で述べられる。シリカ－エラストマー相互作用は、米国、Ｗｉｔｃｏ社からＡ－１２１０として、そしてドイツＤｅｇｕｓｓａＡＧ社からＳｉ－６９として、商業的に入手しうるビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフェン（ＴＥＳＰＴ）のような化学的カップリング剤によりその２つを化学的に結合することにより改善されうる。ＴＥＳＰＴのようなカップリング剤はエラストマーとシリカの間に化学的結合を創り出し、それによりシリカをエラストマーにカップリングする。

【０００６】

シリカがエラストマーに化学的にカップリングされると、得られるエラストマー組成物のある性能特性が高められる。乗物のタイヤに組入れられると、このようなエラストマー混合物は、改良されたヒステリシスバランスを提供する。しかし、第１の補強剤としてシリカを含有するエラストマー混合物は、低い熱伝導性、高い電気比抵抗、高密度、および不十分な加工性を示す。

【０００７】

カーボンブラックのみが補強剤としてエラストマー組成物中で使用されるとき、それはエラストマーと化学的にカップリングするのではなく、カーボンブラック表面はエラストマーと相互作用するための多くのサイトを提供する。カーボンブラックとともにカップリング剤の使用はエラストマー組成物にある性能の向上を与えるが、その向上は、シリカとともにカップリング剤が用いられるときに得られるそれとは同等ではない。

【０００８】

カーボンブラックの特性がシリカのそれと同等でありうるようにカーボンブラックの特性を改良する１つの方法はシリカでカーボンブラックを被覆することである。１つの方法は日本の特開昭６３－６３７５５号公報に記載されている。カーボンブラックは水に分散され、つづいてｐＨを１０～１１に調節され、温度を少くとも７０℃に保持する。その間、希釈されたケイ酸ナトリウム溶液が添加される。ついでｐＨを６．５～７に低下することにより、ケイ酸ナトリウムは加水分解され、無定形シリカを生じ、カーボンブラック粒子表面に付着もしくは堆積する。ついでスラリーはろ過され、被覆カーボンブラック粒子は溶解ナトリウムを除去するために洗浄される。シリカ被覆ブラックはついで乾燥される。英国特許第９７２，６２６号および米国特許第５，６７９，７２８号は、このようなシリカ被覆カーボンブラックはゴム配合に使用されうることを述べる。

【０００９】

シリカ被覆カーボンブラックを製造する、このような方法の不利な点は、シリカの独立粒子を形成する可能性である。ケイ酸ナトリウム溶液は、ケイ酸およびシリカの両方の粒子を含有し、それは大部分は２～３㎚であるが、いくつかは径が５～１０㎚もの大きさである。ｐＨが低下するにつれて、比較的大きなシリカ粒子が、もっと大きくなり、小さい粒子が消失する傾向がある。したがって、シリカ被覆カーボンブラックに加えて、多くの独立したシリカ粒子がある蓋燃性が高い。独立したシリカは望ましくない。なぜならゴム混合物中の充填剤－充填剤相互作用は高くて、タイヤトレッド混合物の性能の劣化をもたらすからである。

【００１０】

特開昭６３－６３７５５号公報により記述される方法のもう１つの不利な点は、シリカ被覆カーボンブラックは溶解ナトリウムを除去するためにろ過および洗浄されなければならないことであり、それは酸化ニナトリウム（Na_2O）もしくは水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）の形態であり、その両方とも腐食性である。その小粒径のために、カーボンブラックスラリーはろ過するのが困難であり、シリカ被覆カーボンブラックを単離するためのろ過工程は時間がかかり、高価である。

本発明の要約

本発明の１つの態様において、本発明は、シリカ被覆炭素生成物の製造方法に関する。その方法は、シリカ被覆炭素生成物を形成するのに十分な時間および温度で、水性媒体および炭素生成物を、実質的に金属イオンを含まないケイ酸塩を含有する溶液と接触することを含む。好適には水性媒体は炭素生成物を含有する水性スラリーである。

【００１１】
本発明のもう１つの態様において、本発明は、シリカ被覆炭素生成物を形成するのに十分な時間および温度で、水性媒体および炭素生成物を、モノケイ酸を含有する溶液と接触させることによりシリカ被覆炭素生成物を製造する方法に関する。
本発明はさらに、金属ケイ酸塩を含有する溶液中の金属イオンを水素イオンと交換すること、そしてシリカ被覆炭素生成物を形成するのに十分な時間および温度で水性媒体および炭素生成物を該溶液と接触させることを含む、シリカ被覆炭素生成物の製造方法に関する。
【００１２】
さらに本発明は、各シリカ被覆炭素生成物がシリカで実質的に、均一に被覆されており、多くのシリカ被覆生成物は実質的に遊離シリカおよび／または金属イオンを有さない、多くのシリカ被覆炭素生成物に関する。
先の一般的説明および次の詳細な説明は典型的、説明的にすぎず、本発明のさらなる説明が請求の範囲のように提供されることが理解されるべきである。
本発明の詳細な説明
一般に、本発明はシリカ被覆炭素生成物の製造方法に関し、さらに炭素生成物に、好ましくは遊離シリカを実質的に存在させないで、もっと均一なシリカ被覆を好適に与えるシリカ被覆炭素生成物に関する。
【００１３】
本発明の目的のために、炭素生成物は、カーボンブラック、黒鉛粉末、黒鉛繊維、炭素繊維、炭素布、ビトレアス炭素生成物、および活性炭、活性木炭のような活性炭素生成物、ならびにそれらの混合物でありうる。上述のものの微細形態が好適である。好適には、炭素生成物はカーボンブラックである。
本発明の目的のために、炭素生成物は、米国特許出願０８／４４６，１４１および０８／４４６，１４２ならびにＰＣＴ　ＷＯ９６／３７５４７に記載されるように炭素相およびケイ素含有種相を含有する凝集体であり得、それらのすべてはここでの引用により丸ごと組入れられる。本発明の目的のために、炭素生成物は、米国出願０８／８２８，７８５に記載されるような金属含有種相および炭素相を含む凝集体であり得、それはここで引用により丸ごと組入れられる。
【００１４】
いかなる炭素生成物も、炭素生成物上に１つ、もしくはそれより多い付着有機基を有しうる。このような有機基の例は、好適には直接に炭素生成物に付着する芳香族基もしくはC_1～C_{12}アルキル基を含有する有機基を含む。炭素生成物の水分散性を促進する有機基は、イオンもしくはイオン化しうる基を有する芳香族基を含む有機基のように、特に好適である。このようなイオンおよびイオン化しうる基の具体例は、スルホン酸基もしくはその塩、スルフィン酸基もしくはその塩、カルホン酸基もしくはその塩、ホスホン酸もしくはその塩、または四級アンモニウムもしくはホスホニウム基を含むが、これらに限定されない。有機基の具体例は、ＰＣＴ　ＷＯ９６／１８６９６，ＷＯ９６／１８６８８およびＷＯ９６／１８６９５、ならびに米国特許第５，５５４，７３９；５，５７１，３１１；５，６３０，８６８；５，６７２，１９８；５，７０７，４３２；５，７１３，９８８；５，８０３，９５９；５，８９５，５２２；５，８８５，３３５；５，８５１，２８０；および５，６９８，０１６に記載されており、そのすべてはここで引用することにより丸ごと組入れられる。
【００１５】
シリカ被覆炭素生成物、たとえばカーボンブラックがタイヤトレッド配合におけるようなタイヤ用途に用いられるとき、炭素生成物はカーボンブラックであり、約９０～約２５０m^2／ｇ の窒素表面積および約９０～約１５０m^2／ｇ の内部表面積もしくはｔ－面積を有するのが好適である。ｔ－面積は、窒素表面積についてＡＳＴＭ　Ｄ３０３７－Ａ法に記載された試料調製および測定手順にしたがって測定される。この測定について、窒素吸着等温線は０．５５相対圧力まで延ばされる。相対圧力は飽和圧力（Ｐｏ）（窒素が凝縮

する圧力）で割られる圧力（Ｐ）である。吸着層厚さ（t_L） はついで
【００１６】
【数１】

式

$$t_L = \frac{13.99}{\sqrt{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}}$$

【００１７】
を用いて計算される。
吸着される窒素量はついでt_L に対してプロットされる。直線は３．９～６．２Åの値に対するデータ点により適合される。ｔ－面積は次のように線の傾きから得られる。
ｔ－面積（m^2／ｇ）＝１５．４７　傾き
カーボンブラックは約９０～約１８０ml／１００ｇのＤＢＰ吸油量を有するのが好ましい。窒素表面積およびｔ－面積はタイヤトレッド混合物に用いられるカーボンブラックを表示するが、本発明はこれらの仕様を有するカーボンブラック充填剤に限定されない。
【００１８】
本発明の目的のために、炭素生成物は、通常、いかなる窒素表面積、パラメータ、および／または外部表面積もしくはｔ－面積を有することができる。
本発明のシリカ被覆炭素生成物の製造方法に関して、水性媒体（たとえば水）および炭素生成物は、少くともケイ酸塩を含み、そこでケイ酸塩は実質的に金属イオンを含有しない溶液に接触させられる。水性媒体および炭素生成物は本発明のシリカ被覆炭素生成物を形成するのに十分な時間および十分な温度でケイ酸塩を含有する溶液と接触させられる。水性媒体は炭素生成物を含むことができ、このように水性スラリーの形態でありうる。水性スラリーに関して、いかなる量の炭素生成物も水性スラリーが維持されるかぎり存在しうる。好ましくは、約１wt％～約２０wt％の炭素生成物が水性スラリー中に存在し得、もっと好ましくは約２wt％～約７wt％、そして最も好ましくは約５wt％の炭素生成物が、残りの％は水もしくは水性にもとづく液体である水性中に存在しうる。
【００１９】
上述のように、水性媒体および炭素生成物は別々に添加され、ケイ酸塩を含有する溶液と接触させられうる。たとえば、炭素生成物はペレタイザー内に置かれることができ、そして水は別に添加されることができる。さらに、ケイ酸塩を含有する溶液もいつでも添加されうる。このような方法で、炭素生成物の量は、ケイ酸塩を含有する溶液で炭素生成物を被覆させるために、十分な、水のような水性媒体があればいかなる量であってもよい。たとえば存在する全成分の質量にもとづいて５０wt％までのカーボンブラックがこのようなペレット化処理に使用されうる。炭素生成物のペレット化に通常用いられる水の量は、いったんケイ酸塩を含有する溶液が添加されると、本発明のシリカ被覆炭素生成物を形成するのに十分でありうる。通常の量は炭素生成物１００部あたり水約１００～約１５０部を含みうる。
【００２０】
炭素生成物のほかに、分散剤、界面活性剤、安定剤および緩衝剤のような他の成分が水性スラリー中に存在しうる。種々の任意の成分が従来の量で存在し得、界面活性剤の存在は、炭素生成物上にシリカの均一な被覆を得る目的のために水性媒体中に炭素生成物をもっと分散的にするのを助ける。界面活性剤の存在は、もし炭素生成物が、本発明の目的のために水性媒体中に炭素生成物を十分に分散的にする有機基を含むか付着されて用いられると、必要ではない。

【００２１】
本発明の目的のために、水性媒体および好適にはスラリーの温度は、シリカに炭素生成物上に形成および被覆させるいかなる温度でもよい。好ましくは、水性媒体および炭素生成物の温度は少くとも７０℃、そしてもっと好ましくは約７０℃～約１００℃、そして最も好ましくは約８０℃～約８５℃である。さらに、水性媒体もしくはスラリーはいかなるｐＨを有してもよいが、水性媒体もしくはスラリーは約４～約１０、そしてもっと好ましくは約４～約７のｐＨを有する。水性媒体もしくはスラリーのｐＨは、当業者に公知の塩基もしくは酸を使用していかなる所望のｐＨにも調節されうる。金属成分のない酸もしくは塩基、たとえばアンモニアにもとづく化合物がｐＨを調節するのに用いられるのが好ましい。

【００２２】
実質的に金属イオンを含有しないケイ酸塩は、金属イオンが通常約約７５０ppm 未満、そして好ましくは約５００ppm 以下、そしてもっと好ましくは約１０ppm～約３５０ppm、そして最も好ましくは無視できる金属イオンか、全くないことである。好適には、ケイ酸塩は$HSiO_3^-$およびSiO_3^{2-} のようなイオン性ケイ素含有種を含有するケイ酸である。さらに他の形態のケイ素含有種も存在しうる。好適には、ケイ酸塩はモノケイ酸である。さらに、通常、水はケイ酸塩を含有する溶液の１部として存在しうる。

【００２３】
実質的に金属イオンのないケイ酸塩を含有する溶液は、多くの方法で調製されうる。好適には、別々の容器で、ケイ酸ナトリウムもしくはケイ酸カリウムのような金属ケイ酸塩が強酸性陽イオン交換樹脂と接触させられ、その樹脂はモノケイ酸および／またはそのイオン種の形態のような、実質的に金属イオンが存在しないケイ酸塩の形態で、シリカを残すケイ酸塩から金属陽イオンを交換する。本質的に強酸性陽イオン交換樹脂は金属イオンを水素イオンに交換する。

【００２４】
好適には、金属ケイ酸塩は水溶性金属ケイ酸塩であり、もっと好適にはケイ酸ナトリウムもしくはケイ酸カリウムである。さらに、金属ケイ酸塩は二酸化ケイ素（SiO_2） を約１wt％～約３０wt％含有するのが好ましく、もっと好ましくは約3wt％～約５wt％である。さらに二酸化ケイ素／酸化ニナトリウム比は好ましくは約３．２以下、もっと好ましくは約２．５未満であり、アンモニアもしくは水酸化ナトリウムのような塩基を用いて達成され得、さらに、ケイ酸塩を含有する溶液を、約１２、もっと好ましくは１２．５より大きいｐＨを有するように導く。このような条件が達成されると、ケイ酸塩を含有する溶液の大部分のポリシロキサン種は好ましくは消失し、溶液はケイ酸（$Si(OH)_4$）、ならびに$HSiO_3^-$およびSiO_3^{2-} を含有するイオン性ケイ素含有種を含む、通常、このような好適な条件で、本質的にすべてのケイ素はモノマー形態にある。本発明のもう１つの態様において、ポリシロキサンが存在し、シリカと結合してシリカ被覆炭素生成物の混合物を形成させることができ、それはある有利な特性を有することができる。

【００２５】
適切な陽イオン交換樹脂の例は、Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ（米国）によるＨＧＲ－Ｗ２ Ｄｏｗｅｘ、およびＲｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ Ｃｏｍｐａｎｙ（米国）によるＡｍｂｅｒｌｉｔｅを含むが、これらに限定されない。陽イオン交換の間、比較的多くの金属イオンが水素イオンと交換されるので、ケイ酸塩のｐＨは低下し、それによりイオン性シリカ種を消失し、付加的なモノケイ酸を生成する。通常、この方法で生成されるモノケイ酸の溶液は、過飽和され、表面への凝縮もしくは沈殿によりポリシロキサンシリカを生成する。したがって、過飽和モノケイ酸は炭素生成物の表面に、シリカで炭素生成物を有利に被覆する形態にある。

【００２６】
金属ケイ酸塩を含有する溶液中に存在しうるポリシロキサン種を実質的に除去し、ついでその溶液を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させるのが好適である。
さらに、本発明の目的のために、金属ケイ酸塩溶液、および炭素生成物を含有する水性媒

体もしくはスラリーは同時にイオン交換樹脂に通過され得、あるいは金属ケイ酸塩溶液が別にイオン交換樹脂を通過し、ついで炭素生成物を含有する水性媒体もしくはスラリーと接触させられることができる。炭素生成物を含有する水性媒体もしくはスラリーが実質的に金属イオンのないケイ酸塩を含有する溶液と接触させられる態様は、いかなる態様でもなされることができ、たとえば、その水性媒体もしくはスラリーを、攪拌、もしくは他の機械的手段、または２つの溶液を互いに接触させるいかなる他の手段により、その溶液と一緒に混合することが挙げられる。

【００２７】

本発明の方法により、炭素生成物を被覆するシリカの形態は炭素生成物を含有する水性媒体もしくはスラリーのｐＨを調節することにより制御させうる。たとえば、水性媒体もしくはスラリーのｐＨが約７以下であると、シリカは通常、炭素生成物を全体的にもしくは部分的に被覆する薄い被覆の形態にある。一方、もし水性媒体もしくはスラリーのｐＨが約７以上であると、シリカは通常、炭素生成物のまわりに凝集する細粒、たとえば粒径約５～約１０㎜、もっと好ましくは約７～約８㎜である、形態にある。いずれの場合も、炭素生成物を被覆するシリカは事実上、実質的に均一であり、存在する炭素生成物と同一の径である遊離シリカ粒子を避けるのが通常であり、そしていかなる遊離シリカ粒子の存在も避けるのか、もしくは実質的に避けるのがもっと好適である。

【００２８】

本発明によって、シリカ被覆炭素生成物はナトリウムのような金属イオンがなく、したがって金属イオンを除去するのに必要ないかなる洗浄工程も避けるのが好適である。形成されたシリカ被覆炭素生成物はろ過のような単離手段により水性媒体もしくはスラリーから除去されることができ、ついで乾燥され、またはスラリーはスプレードライヤに供給され、水からシリカ被覆生成物を分離しうる。

【００２９】

いかなる適切なエラストマーも、エラストマー混合物を与えるためにシリカ被覆炭素生成物と混合されうる。このようなエラストマーは、１，３－ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、アクリロニトリル、エチレンおよびプロピレンのホモ－もしくはコ－ポリマーを含むが、これらに限定されない。好適には、エラストマーは示差熱測定法（ＤＳＣ）で測定されたガラス転移点（T_g）が約－１２０℃～約０℃の範囲にある。その例はスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、およびそれらの油展誘導体を含むが、それらに限定されない。前述のもののいかなるブレンドも使用されうる。

【００３０】

本発明とともに使用するのに適切なゴムの中に、天然ゴムおよび塩素化ゴムのようなその誘導体がある。シリカ被覆炭素生成物は、合成ゴムとともにも使用され得る：たとえば、スチレン１９部およびブタジエン８１部からなるコポリマー、スチレン３０部およびブタジエン７０部からなるコポリマー、スチレン４３部およびブタジエン５７部からなるコポリマー、ならびにスチレン５０部およびブタジエン５０部からなコポリマーのような、スチレン約１０～７０wt％およびブタジエン約９０～約３０wt％からなるコポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等のような共役ジエンのポリマーおよびコポリマー、ならびにそのような共役ジエンとそれと共重合しうるエチレン基含有モノマー、たとえばスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、２－ビニル－ピロリジン、５－メチル－２－ビニルピリジン、５－エチル－２－ビニルピリジン、２－メチル－５－ビニルピリジン、アルキル置換アクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル、アルファメチレンカルボン酸およびそのエステルとアミド、たとえばアクリル酸およびジアルキルアクリル酸アミド、とのコポリマー；さらにここでの使用に適切であるのは、エチレンと他の高級アルフォオレフィン、たとえばプロピレン、ブテン－１およびペンテン－１とのコポリマーである。

【００３１】

本発明のゴム組成物は、したがって、エラストマー、硬化剤、補強充填材、カップリング

剤、および任意に種々の処理助剤（ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ　ａｉｄｓ）、油展剤および分解防止剤を含有することができる。上述の例に加えて、エラストマーは、１，３－ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン等から製造されるポリマー（たとえば、ホモポリマー、コポリマーおよびターポリマー）であってもよいが、これらに限定されない。これらのエラストマーはＤＳＣで測定されたガラス転移点が－１２０℃～０℃であるのが好適である。このようなエラストマーの例はポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、およびポリ（イソプレン）を含む。

【００３２】

本発明において開示されるエラストマー組成物は、加硫組成物（ＶＲ）、熱可塑性加硫ゴム（ＴＰＶ）、熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）および熱可塑性ポリオレフィン（ＴＰＯ）を含むが、これらに限定されない。ＴＰＶ、ＴＰＥおよびＴＰＯ物質は、性能特性の低下なしに数回、押出され、成型される能力によりさらに分類される。

【００３３】

エラストマー組成物は、たとえば硫黄、硫黄供与体、活性化剤、促進材、過酸化物、およびエラストマー組成物の加硫を実施するのに用いられる他の系のような硬化剤を１つ、もしくはそれより多く含みうる。

本発明のシリカ被覆炭素生成物を含み、そして任意に１つもしくはそれより多いカップリング剤を含み、結果として生じたエラストマー混合物は、種々のエラストマー生成物として使用され得、たとえば、トレッド混合物、アンダトレッド混合物、サイドウォール混合物、ワイアスキム混合物、インナライナ混合物、ビード、アペクス、乗物のタイヤ用のカーカスおよび他の要素に使用される混合物、産業用ゴム製品、シール、タイミングベルト、動力伝達ベルトならびに他のゴム製品が挙げられる。

【００３４】

本発明は次の実施例によりさらに明らかになろうが、それは単に本発明の典型例である。

実施例

実施例１

機械的スターラーおよび加熱マントルを備えた２Ｌガラス容器に脱イオン（ＤＩ）水３８０ｇが添加された。かくはん機がスイッチをつけられ、水は８０～８５℃に加熱された。ｔ－面積１３５m^2／ｇ および圧縮ＤＢＰ１０６ml／１００ｇを有するふわふわした（ｆｌｕｆｆｙ）カーボンブラック２０ｇが、ついで注意深く添加され、カーボンブラック５wt％および水９５wt％ｗｐ含有するカーボンブラックスラリーが調製された。

【００３５】

別のガラス容器中に、SiO_2 ２８．７wt％およびNa_2O ８．９wt％を含有するケイ酸ナトリウム溶液（米国ＰＱ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎにより製造されたＳｏｄｉｕｍ　Ｓｉｌｉｃａｔｅ　Ｎ）１４．４ｇが添加された。ケイ酸塩溶液はついでＤＩ水１６５ｇで希釈された。溶液からポロシロキサン分子を除去するために、ｐＨがＮａＯＨ３．８ｇを添加することにより１２．６に上昇した。

【００３６】

２つのイオン交換カラムが、ＨＧＲ－Ｗ２　Ｄｏｗｅｘ樹脂１１０mlを２つの１９㎜径ガラスカラムの両方に装入することにより用意された。Ｍａｓｔｅｒｆｌｅｘぜん動ポンプを用いて、希釈シリカ溶液が７ｇ／分に等しい速度で強酸性陽イオン交換カラムに押し出された。５分後に、シリカ供給が停止され、ＤＩ水が５分間、７ｇ／分に等しい速度でカラムに供給された。希釈シリカ溶液およびＤＩ水は、シリカ溶液の半分が供給されるまで、このような方法で交互に供給され、その後に第２の強酸性陽イオン交換カラムを用いて処理がくりかえされた。イオン交換カラムからのケイ酸がカーボンブラックスラリーに添加されるにつれて、シリカ被覆カーボンブラックスラリーのｐＨは７から約４．６に低下した。

【００３７】

すべてのシリカがカチオン樹脂を通過したとき、シリカ被覆カーボンブラック粒子を含有

するスラリーはさらに２時間、加熱・かくはんされた。ついでスラリーはろ過され、そしてぬれたシリカ被覆カーボンブラック粒子はオーブン乾燥された。
シリカ被覆カーボンブラックのｔ－面積が１２２m^2／ｇ と測定されたが、この表面積の低下は、原カーボンブラック粒子は今やシリカで被覆され、したがって大きく比表面積は比較的小さいという事実による。
【００３８】
シリカ被覆カーボンブラックの試料は、高温炉に２時間置かれ、シリカのみからなり炭素を含まない灰分を残した。灰化試料はＪＥＯＬ－ＪＥＭ－１２００ＥＸ顕微鏡を用いて試験された。図１は、２００，０００倍に拡大された灰化試料の部分を示す。画像は、シリカが試料が灰化される前にカーボンブラック粒子の被覆として存在したという証拠として半径１５nmを有する曲線状の端（ｅｄｇｅｓ）を示す。灰分の窒素表面積が測定され、６３１m^2／ｇ であることがわかったが、４nmに類似する非常に小さい特徴的な径を暗示する。
【００３９】
シリカ被覆カーボンブラック試料５ｇが１０％Ｖ／Ｖ　ＨＦ１００mlで１時間抽出された。ケイ素含量および窒素表面積およびｔ－面積が、ＨＦ処理の前後に測定された。その結果は表１に示される。
【００４０】
【表１】

ＨＦ処理

試　料	ｔ－面積 (m^2/g)	窒素表面積 (m^2/g)
原シリカ被覆カーボンブラック	１２２	１９８
ＨＦ処理シリカ被覆カーボンブラック	１３２	１８６

【００４１】
表１のデータは、シリカが除去されると充填剤粒子のｔ－面積が減少することを示す。データは比較的大きい径および比較的小さい比表面積を有するシリカ被覆カーボンブラックが製造された証拠である。窒素表面積は少し減少し、シリカ被覆カーボンブラックは原シリカのないカーボンブラック充填剤よりも大きい気孔率を有していたことを示す。
実施例２
シリカ被覆カーボンブラックの第２試料が、実施例１と同様に、しかしモノケイ酸がカーボンブラック溶液に供給される前に、原カーボンブラックスラリーのｐＨが、希ＮａＯＨ溶液を用いて１０に調節されて、調整された。ケイ酸がカーボンブラックスラリーに添加されるとともに、少量のＮａＯＨ溶液がスラリーのｐＨを７～１０に保持するために添加された。この方法により製造されたシリカ被覆カーボンブラックは、ついでＤＩ水で洗浄され、オーブンで乾燥された。
【００４２】
第２のシリカ被覆カーボンブラック試料は灰化され、顕微鏡下で試験された。図２は２００，０００倍に拡大された灰化試料の部分を示す。画像は、シリカが凝集体としてもっと大きなカーボンブラックを被覆した証拠として径約８mmのシリカ凝集体を示す。灰分の窒素表面積が測定され３５３m^2／ｇ であることがわかったが、８nmに類似する非常に小さい特徴的な径を暗示する。
【００４３】
シリカ被覆カーボンブラック試料５ｇが１０％Ｖ／Ｖ　ＨＦ１００mlで１時間抽出された

。ケイ素含量および窒素表面積およびｔ－面積が、ＨＦ処理の前後に測定された。その結果は表２に示される。

【００４４】

【表２】

ＨＦ処理

試　料	ｔ－面積（㎡/g）	窒素表面積（㎡/g）
原シリカ被覆カーボンブラック	１７５	２２０
ＨＦ処理シリカ被覆カーボンブラック	１３１	１８５

【００４５】

表２のデータは、シリカが除去されると充填剤粒子の表面積が増加することを示す。データは、気孔が隣接するシリカ粒子から形成されるマクロポア充填材であることの証拠である。

本発明の多くの変形は、上述の詳細な開示に照らして当業者に示唆されている。たとえば、方法は顔料、トナー等に適した被覆カーボンブラックを製造するのにも使用されうる。すべての変更は請求項の意図された範囲内にある。

【００４６】

本発明の他の態様は、ここで開示される本発明の明細書および実施を考慮して、当業者に明らかであろう明細書および実施例は例示的であり、発明の真の範囲および要旨は請求の範囲により示される。

【図面の簡単な説明】

【図１】　２００，０００倍に拡大された灰化シリカ被覆カーボンブラックのマイクロ写真である。

【図２】　２００，０００倍に拡大された、第２のシリカ被覆カーボンブラックの灰化試料を示すマイクロ写真である。

【図１】

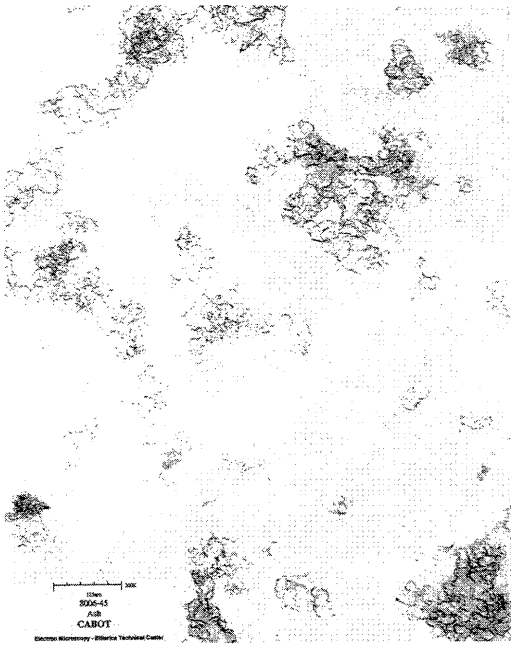


FIG. 1

【図２】



FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
Ｂ６０Ｃ 1/00 (2006.01) Ｂ６０Ｃ 1/00 Ａ

(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(74)代理人 100144417
弁理士 堂垣 泰雄
(72)発明者 メホス，グレゴリー ジョン
アメリカ合衆国，マサチューセッツ ０１８８６，ウエストフォード，クラセイド ロード ４
(72)発明者 ツー，ハイルオ
アメリカ合衆国，マサチューセッツ ０１８０３，バーリントン，ブルックサイド レーン ７

合議体
審判長 井上 雅博
審判官 齋藤 恵
審判官 村守 宏文

(56)参考文献 特開平０９－２０２８６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09C 1/44-1/60
C01B 31/00-31/14