

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182994
(P2004-182994A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

| | | |
|--------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C08J 3/205 | C08J 3/205 CEQ | 4F070 |
| C09C 1/00 | C09C 1/00 | 4J037 |
| C09C 3/10 | C09C 3/10 | 4J039 |
| C09D 11/00 | C09D 11/00 | |
| // C08L 21:00 | C08L 21:00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 15 頁) | | |

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-407939 (P2003-407939) | (71) 出願人 | 501073862 デグサ アクチエンゲゼルシャフト |
| (22) 出願日 | 平成15年12月5日 (2003.12.5) | | ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ ニクゼンプラッツ 1 |
| (31) 優先権主張番号 | 10256790.5 | (74) 代理人 | 100061815 弁理士 矢野 敏雄 |
| (32) 優先日 | 平成14年12月5日 (2002.12.5) | (74) 代理人 | 100094798 弁理士 山崎 利臣 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | (74) 代理人 | 100099483 弁理士 久野 琢也 |
| | | (74) 代理人 | 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト |
| | | (74) 代理人 | 230100044 弁護士 ラインハルト・アインゼル |
| | | | 最終頁に続く |

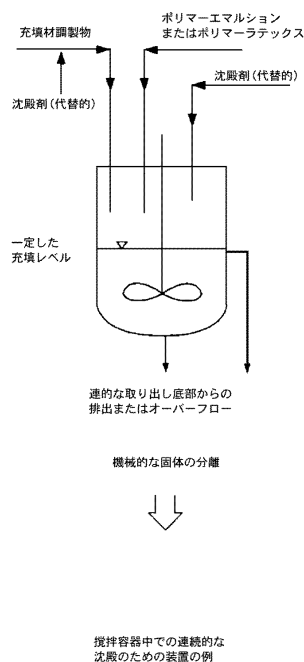
(54) 【発明の名称】 水性ゴムエマルジョンまたはラテックスをベースとする充填材含有ゴム顆粒の製造方法および該方法により得られるゴム顆粒の使用

(57) 【要約】

【課題】 水性ゴムエマルジョンまたはラテックスをベースとする充填材含有ゴム顆粒の製造方法および該方法により得られるゴム顆粒の使用を提供する。

【解決手段】 a) 水性の充填材調製物を水性のゴムエマルジョンまたはラテックスと並行して反応器に導入し、充填材表面上でゴムを凝固させ、かつこうして製造した沈澱懸濁液を連続的に反応器から排出し、 b) 原料を別の導管により反応器中へ供給し、 c) 連続的に運転される反応器中で反応を行い、 d) 強力混合機を有する攪拌容器を反応器として使用し、 e) ラテックスの凝固をpH値の低下および/または元素の周期系のII a、II b、III aまたはVII Iの群の金属の水性の塩の添加により行う。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性ゴムエマルションまたはゴムラテックスをベースとする充填材含有ゴム顆粒を連続的に製造する方法において、

a) 水性充填材調製物を水性ゴムエマルションまたはラテックスと並行して反応器に導入し、ゴムを充填材表面上で凝固させ、かつこうして製造した沈澱懸濁液を連続的に反応器から排出し、

b) 別々の導管により原料を反応器中へ供給し、

c) 連続的に運転される反応器中で、または直列に接続され、連続的に運転される複数の反応器(カスケード)中で反応を行い、

d) 反応器として有利には強力混合機を有する攪拌容器を使用し、

e) ラテックスを pH 値の低下および/または元素の周期系の I I a、I I b、I I I a または V I I I の群の金属の水溶性の塩の添加により凝固させることを特徴とする、充填材含有ゴム顆粒の連続的な製造方法。

10

【請求項 2】

全充填材を 1 つもしくは複数のフラクションで添加することができ、その際、有利には反応器あたり 1 つのフラクションを連続的に計量供給する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

生成物の特性(特に付着性)により必要とされる場合には、第二の充填材フラクションを連続的に直列に接続された第二の反応器へ添加し、かつ必要とされる場合には第三の充填材フラクションを連続的に直列に接続された第三の反応器に添加する、請求項 2 記載の方法。

20

【請求項 4】

直列に接続された第一の反応器中の充填材懸濁液およびポリマーエマルションからなる生成物流が 0.1 秒 ~ 60 分の平均滞留時間を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

充填材懸濁液およびポリマーエマルションからなる生成物流が、直列に接続された第二および第三の反応器中で 0 分(第二または第三の直列反応器が存在しない場合) ~ 480 分までの平均滞留時間を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

第一の反応器中の pH 値が 2.5 ~ 7.0、特に有利な実施態様では 3.0 ~ 5.0 である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 7】

場合により直列に接続された複数の反応器中の pH 値を異なって調整し、有利な実施態様では反応器から反応器へと pH 値が低下する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

充填材を含有するゴム粉末を、10 ~ 90 の温度で、有利には 15 ~ 40 で製造する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

充填材としてゴム加工工業から公知の天然もしくは合成充填材、たとえば工業用カーボンブラック、沈降シリカまたは熱分解法シリカ、粘土、あるいはまたその他の環境工学的に公知の吸収剤および吸着剤、たとえば活性炭または高表面積の物質を単独で、または 20 ~ 99.9% の割合を有する混合物として使用する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 10】

ゴムとして単独で、または相互の混合物として次のもの：

天然ゴム、エマルション - S B R、ブチル - アクリルニトリル - ゴム、ブチルゴム、エチレン、プロピレン (E P M) および非共役ジエン (E P D M) からなるターポリマー、ブタジエンゴム、溶液 - S B R およびイソプレンゴムを使用し、前記ゴム以外に次のエラ

50

ストマー：カルボキシゴム、エポキシゴム、トランス - ポリペンテナマー、ハロゲン化ブチルゴム、2 - クロロ - ブタジエンからなるゴム、エチレン - ビニルアセテート - コポリマー、エピクロロヒドリン、場合により化学的に変性された天然ゴム、たとえばエポキシゴムを単独で、または混合物として使用する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 1】

ポリマー工業およびゴム工業で公知の加工助剤および加硫助剤、たとえば酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、ポリアルコール、ポリアミン、可塑剤、熱、光、酸素およびオゾンに対する老化防止剤、強化材樹脂、難燃剤、たとえば $Al(OH)_3$ および $Mg(OH)_2$ 、顔料、 ZnO 、種々の架橋剤および場合により硫黄もゴム工業で通例の濃度で含有されている、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 1 2】

ゴム工業で公知の有機ケイ素化合物もまた強化用添加剤として含有されている、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 3】

製造後、水中に存在する固体を機械的に分離する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 4】

機械的に分離した後の固体を必要に応じて粉碎 / 造粒する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 1 5】

固体を必要に応じて引き続き、残留水分が 3 % 未満になるまで熱的に乾燥させる、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 6】

完成した、乾燥生成物を必要に応じて付着性を低減するために乾燥状態で被覆する、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

被覆材料の施与を 0.1 ~ 3 phr の量で粉末混合機中、剪断を回避しながら行う、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 8】

被覆材料としてステアリン酸、ケイ酸または酸化亜鉛を使用する、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 1 9】

加硫可能なゴム混合物を製造するための請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の充填材含有ゴム顆粒の使用。

【請求項 2 0】

顔料、トナーまたはインクとしての請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の充填材含有ゴム顆粒の使用。

【請求項 2 1】

環境工学における吸着剤または吸収剤としての請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の充填材含有ゴム顆粒の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は含水混合物から沈澱によりゴム - ラテックス - エマルションをベースとする充填材含有ゴム顆粒を連続的に製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

粉末ゴムの目標および用途ならびに該ゴムを製造するために可能な方法に関しては多数の刊行物が刊行されている [参考文献 1) ~ 5)]。

50

【0003】

粉末状のゴム / 充填材 - バッチに対する関心については、ゴム工業における加工技術から必然的に説明される。この場合、ゴム混合物はエネルギー、時間および人員に関する高いコストをかけて製造される。その主な原因は原料であるゴムがペール状で存在し、かつその加工の間に大量の活性充填材（工業用カーボンブラック、ケイ酸など）を機械的にゴム相に混入し、かつ分散させなくてはならないからである。

【0004】

この機械的な混練工程は実地では通常、大きな密閉式ミキサーまたはローラ装置中で数多くの方法工程で行われる。

【0005】

この方法は極めて高価であるため、加工工業は常に、代替的な方法または原料の概念を見出すことに関心を寄せている。新規の加工概念、たとえば連続的な混合工程によってしばしば原料の別の供給形、つまり粉末または顆粒形が条件付けられる。

10

【0006】

粉末ゴム技術はすでに以前から新規の混合技術を導入するために最も適したものであると認められている [参考文献 6)]。これはすでに配合された充填材の必要性和フリーフローのゴム粉末もしくは顆粒の特別な供給形とを組み合わせたものであり、連続的な混合工程における使用に適しており [参考文献 7) ~ 9)]、これはプラスチック工業では長年の従来技術である。

【0007】

粉末ゴムの製造は従来技術によれば充填材懸濁液（たとえばカーボンブラックまたはケイ酸）とゴム - ラテックス - エマルションとの混合物から、相応するブレンステッド酸またはルイス酸を用いて pH 値を低下させることにより行う（ドイツ特許第 3 7 2 3 2 1 3 号または同第 3 7 2 3 2 1 4 号、ドイツ特許 2 8 2 2 1 4 8 号、ドイツ特許出願公開第 1 9 8 1 5 4 5 3 . 4 号、ドイツ特許出願公開第 1 9 8 1 6 9 7 2 . 8 号）

20

この場合、通常は元素の周期系の第 I I a、I I b、I I I a または V I I I 族の金属の水溶性の塩を 0 . 5 ~ 1 0 p h r の量で充填材懸濁液に添加することが必須であると考えられている。

【0008】

これらの族の分類は I U P A C - 推奨 (Periodisches System der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1 9 8 5 年を参照のこと) に相応する。一般的な代表例は塩化マグネシウム、硫酸亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化鉄、硫酸鉄、硝酸コバルトおよび硫酸ニッケルであり、その際、アルミニウムの塩、特に硫酸アルミニウムが有利である。

30

【0009】

同様にアルカリ金属ケイ酸塩を 5 p h r までの量で添加することは部分的に推奨される。

【0010】

従来技術から公知の方法（たとえばドイツ特許出願公開第 3 7 2 3 2 1 3 号または同第 3 7 2 3 2 1 4 号、ドイツ特許出願公開第 2 8 2 2 1 4 8 号、ドイツ特許出願公開第 1 9 8 1 5 4 5 3 . 4 号、ドイツ特許出願公開第 1 9 8 1 6 9 7 2 . 8 号）は、実質的にこれらのゴム凝固を一部、多段で実施されるバッチ式で実施することに専念している。特にこの場合、複数のフラクションへの充填材割合の粉碎（いわゆるスプリッティング）が高価であると考えられるが、このことにより顆粒マトリックスと強固に結合した分離層がそれぞれの粒子の周囲に形成される。方法を一部で pH 値が変更されうる 3 つまでの工程に分割することに基づいて、この方法は極めてコストが高く、高価である。

40

【0011】

もう 1 つの変法はいわゆる「管沈澱 (Rohrfällung)」（たとえばドイツ特許出願公開第 1 0 0 0 8 8 7 7 . 5 号）である。このさらに発展された方法は反応空間として混合管を使用し、その中で充填材懸濁液（これは場合によりすでに上記の沈澱剤が添加されている

50

い) およびゴムエマルションもしくはラテックスを混合し、かつゴム凝固を実施する。反応を開始するために部分的にさらに沈澱剤をこの「沈澱管」に添加する。しかしここに記載されている方法はこの管型反応器を単に第一の反応段階として利用しているのみである。充填材懸濁液および沈澱剤のさらなる添加は後方に接続され、バッチ装置として運転される攪拌容器中で行う。

【0012】

ここに記載された方法の本質的な欠点は、後方接続された攪拌反応器が同様にバッチ式装置として運転されることである。さらにラテックス特性に基づいて著しい閉塞の危険が、いわゆる「沈澱管」中で予測される。

【0013】

さらなる開発(たとえば欧州特許第1035155A1号)は管型反応器中での生成物の連続的な製造を目標としている。ここに記載されている方法では充填材懸濁液およびゴムエマルションを連続的に管型反応器に計量供給する。さらなる充填材フラクションおよび沈澱剤の計量供給は、種々のセクションで管部分に沿って行う。絞り弁装置を設置することにより個々のセクション中での圧力の発生が行われ、これは混合およびゴム凝固の制御を可能にする。しかしこの方法を詳細に検討すると、この方法が例外的な場合にのみ閉鎖されたゴム凝固につながりうることを示す著しい問題が明らかになる。例として記載された装置は管型反応器中での流速が極めて低く、このことは充填材とゴムエマルションとの不十分な混合、ひいては極めて不均一な生成物につながる。さらに極めて短い滞留時間(約5秒)は、ゴム凝固(特に天然ゴムの凝固)が完全に完了するためには不十分であると思われる。このことは上記の「沈澱管」と同様に後方接続された管型容器を必要とすることにつながる。

【0014】

この方法のもう一つの制限は、固定された管の長さに基づいて、装置中で規定された滞留時間が予測されることである。このことは、装置が単に特定の処方のためにのみ使用可能であり、かつその他では原料特性、たとえばゴムエマルションの凝固挙動が極めて変動しやすい傾向につながる。

【0015】

管中で存在する極めて高い比容器表面積(壁表面对反応体積の比)に基づいてさらに著しい閉塞の問題が、ラテックス特性により予測されうる。この問題によって、さらに極めて低い流速により、および付加的な狭窄箇所(絞り弁横断面およびスタチックミキサー)の設置により、高い閉塞の危険性が存在し、かつ再現性のある生成物の製造が不可能になる場合がある。

【0016】

文献からさらに、主としてゴム粒子を製造する方法が公知であり(米国特許第4,265,939号)、この場合、多段の沈澱法の間生成物の付着を回避するためにポリマー懸濁液(たとえばポリスチレン)により被覆している。この方法は同様に連続的な方法であり、これは管に類似した混合装置中で実施される。反応の終了もまた攪拌容器中で行われる。該方法の目的は、均一な充填材-ゴム-調製物を顆粒の形で製造することではなく、単にゴムの顆粒を製造することである。

【0017】

記載した技術に基づいてここでは同様に上記の問題(処方の自由度の制限、滞留時間の変更の制限、高い閉塞危険性)が考えられる。

【特許文献1】ドイツ特許第3723213号

【特許文献2】ドイツ特許第3723214号

【特許文献3】ドイツ特許第2822148号

【特許文献4】ドイツ特許出願公開第19815453.4号

【特許文献5】ドイツ特許出願公開第19816972.8号

【特許文献6】ドイツ特許出願公開第10008877.5号

【特許文献7】欧州特許第1035155A1号

10

20

30

40

50

【特許文献 8】米国特許第 4, 265, 939 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

従って本発明の課題は意外にも、上記の問題（バッチ運転、装置の閉塞、原料特性における変動もしくは処方の変化の制限に関する認容性）を回避することができる沈殿および製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記課題は本発明により、水性のゴムエマルションまたはゴムラテックスをベースとする充填材を含有するゴム顆粒を連続的に製造する方法において、 10

a) 水性の充填材調製物を水性のゴムエマルションまたはラテックスと並行して反応器に導入し、ゴムを充填材表面上で凝固させ、かつこうして製造した沈澱懸濁液を連続的に反応器から排出し、

b) 原料の供給を別個の導管により反応器中へに行い、

c) 反応を連続的に運転される反応器中で、または複数の直列に接続され、連続的に運転される反応器（カスケード）中に行い、

d) 反応器として有利には強力混合機を有する攪拌容器を使用し、

e) ラテックスの凝固を pH 値の低下および / または元素の周期系の I I a、I I b、I I I a または V I I I の群の金属の水溶性の塩の添加により行う 20

ことを特徴とする、充填材を含有するゴム顆粒の連続的な製造方法により容易な方法で解決できることが判明した。ここで原料（充填剤懸濁液およびゴムエマルション）を別々の導管を介して供給し、かつ強力な攪拌下で極めて均質に混合する。沈澱剤を充填剤懸濁液に添加することにより極めて均質な分散およびこの添加の効果的な利用が可能である。従って過剰量の供給は極めて良好に回避することができる。ラテックス凝固は実質的にエマルション滴と充填剤表面とが接触した場合に行われる。このことにより極めて均質なゴムと充填剤の分散が保証される。生成物処方がさらに添加剤、たとえばプロセス油またはゴム工業で通例のその他の混合添加剤を添加する必要がある場合、これらの添加剤は直接反応容器に添加することができる。反応容器の充填レベルを一定に維持するためには複数の可能性、たとえば底部弁またはオーバーフローの使用による連続的な放出が考えられる。 30

【0020】

特別に開発した反応条件（攪拌機の種類、反応容器中の流量、あるいはまた固体濃度の調整および沈澱剤の適切な供給）に基づいてこの装置により、微粒子状の充填剤 - ゴムの結合をもたらすことが可能であり、これはフリーフローの集合体として存在する。実施される試験において、次の有利な反応条件が攪拌反応器中で確認された：

工業用カーボンブラックで充填された混合物の製造は、実験室規模では二段階の M I G 攪拌機あるいは代替的に一段のプロペラ攪拌機を備えた攪拌容器（利用容積 10 ~ 30 l）中で行う。

【0021】

M I G 攪拌機を使用する場合、有利には周速 (Umgangsgeschwindigkeit) を約 2 ~ 3 m / s に調整し、ここから約 $1 \sim 3 \times 10^3$ のレイノルズ数が生じる。固体濃度は約 10 %、反応器中での平均滞留時間は約 7 ~ 25 分、調整される pH 値は約 pH = 4 である。 40

【0022】

プロペラ攪拌機を使用する場合、有利には周速を約 8 ~ 10 m / s に調整し、ここからレイノルズ数は約 $3 \sim 5 \times 10^3$ が生じる。固体濃度は約 10 %、反応器中の滞留時間は約 7 ~ 12 分、調整される pH 値は約 pH = 4 である。

【0023】

パイロット規模ではカーボンブラックで充填した生成物を用いた試験を、一段のプロペラ攪拌機を備えた攪拌容器（利用容積 400 ~ 600 l）中で実施する。ここで有利な周速は約 8 ~ 12 m / s であり、レイノルズ数は約 $7 \sim 12 \times 10^3$ が生じる。固体濃度は 50

約 8 ~ 12 %、反応器中での平均滞留時間は約 10 ~ 15 分、調整された pH 値は約 pH = 4 であった。

【0024】

ここに記載した下限値は E - S B R / カーボンブラックをベースとする生成物に関して、上限値は N R / カーボンブラックに関して確認した。

【0025】

ケイ酸 - シラン - 系 (K S - S i) で充填された生成物の製造の際、有利には次の方法パラメータを調整する：

約 30 l の利用容積を有し、プロペラ攪拌機を備えた攪拌容器中での試験の実施。有利な周速は約 8 ~ 10 m / s であり、ここからレイノルズ数約 3 ~ 5 × 10³ が生じた。固体濃度は約 16 ~ 20 %、反応器中での平均滞留時間は 1 分未満であり、調整された pH 値は約 pH = 4 であった。 10

【0026】

特にカーボンブラックで充填した生成物に関する試験が示すように、種々の攪拌装置を用いて製造することができるが、しかしその場合、適切な方法条件を用いて可能になる。従ってここに記載される条件は特に適切な実施態様である。

【0027】

従ってこの経験から迅速に運転され、連続的に運転することができるすべての混合装置が適切であることが判明した。従って反応を適切な粉碎装置（たとえばローター・ステーターシステムを有する分散装置）または造粒装置（たとえば高速ローターを有する造粒装置、たとえば充填剤の造粒のために使用される装置）中で実施することが考えられる。 20

【0028】

特別な実施態様、たとえばドイツ特許出願公開第 19815453.4 号、ドイツ特許出願公開第 19816972.8 号に記載されているような実施態様では、別の充填剤フラクションの添加は、後方に接続され、かつ同様に連続的に運転される攪拌容器で行うことができる。必要な場合には、完全に連続的に顆粒マトリックスと強固に結合した充填剤層をそれぞれの粒子の周囲に施与するためにこれらの攪拌容器カスケードが可能である。

【0029】

この方法は特にカーボンブラックで充填された生成物を製造する際に推奨される。パイロット規模ではこのために約 76 p h r の N 2 3 4 充填 E - S B R ゴムのために充填剤フラクション約 5 % を、直列に接続された第二の攪拌容器に供給する。工業用カーボンブラックによる充填度が 47 p h r に選択されている天然ゴムベースの生成物を製造する際は、充填剤フラクションの約 40 % を直列に接続された第二の攪拌容器に供給する。両方の生成物を慎重に攪拌（たとえば羽根型攪拌機により）し、かつこの装置中での平均滞留時間は E - S B R / カーボンブラック系の場合には 120 分まで、および N R / カーボンブラック系の場合には 480 分までである。 30

【0030】

付着傾向のあるポリマー、たとえば天然ゴムをベースとする充填度の低い生成物を製造する場合、直列に接続された第三の攪拌反応器中でのさらなる充填剤フラクションの計量供給が有利であることが判明した。たとえば 47 p h r の N 2 3 4 で充填された N R の場合、全充填剤の約 5 % を直列に接続された第三の攪拌容器に連続的に計量供給する。 40

【0031】

しかしまた、直列に接続された第二あるいは第三の攪拌容器が必ずしも必要ではないことも判明した。これは、上記のとおり、第一に製造すべき物質系に依存するが、しかしまたその他の措置、たとえば固体混合機中で被覆層を後から施与することによっても達成できる（例 4 を参照のこと）。

【0032】

充填剤の低い pH 値に基づいて（沈殿剤の添加により条件付けられる）、装置の数が増えると共に常に反応容器中でより低い pH 値が調整される。この効果は、製造される顆粒 50

の、直列に接続された容器中でのさらなる安定化をもたらし、個々の直列に接続された容器のpH値を適合させることによりさらに促進することができる。実施される試験では、0 ~ 0.4のpH値の有利な低下が確認された。

【0033】

実施される試験はさらに、さらなる添加剤（プロセス油、老化防止剤、安定剤など）の添加はさらなるコストをかけずに可能であることを示している。親油性充填剤（たとえば工業用カーボンブラック）の場合、特に充填剤懸濁液への油の添加は有利である。粗油性／親水性充填剤（たとえばケイ酸）の場合、油は有利には攪拌容器の直前でゴムエマルジョンに添加するか、または反応容器へ直接添加する。

【0034】

ここに記載した方法は広い範囲の公知の充填剤およびポリマーをベースとする微粒子状の充填剤 - ゴム - コンパウンドの製造するために適切である。

【0035】

充填剤含有率は本発明によるゴム顆粒に対して20 ~ 99.9質量%であってよい。この場合、特にゴム加工から公知の工業用カーボンブラックおよび合成白色充填剤、たとえば沈降シリカまたは熱分解法シリカまたは天然充填剤、たとえばケイ質チョーク(Kieselkreide)、粘土などを使用する。

【0036】

一般にゴム加工において使用されるカーボンブラックまたはその表面が酸化後処理により変性されたカーボンブラックもまた特に適切である。

【0037】

これらにはヨウ素吸着量 $5 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、CTAB数 $15 \sim 600 \text{ m}^3 / \text{g}$ 、DBP - 吸着 $30 \sim 400 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ および24M4DBP数 $50 \sim 370 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ を有するファーンブラック、ガスブラック、サーマルブラックおよびフレームブラックが属する。

【0038】

特別な実施態様では本発明による生成物はたとえばドイツ特許出願公開第19840663による、標準的なカーボンブラックに対して改善された動的性質を有するカーボンブラックを含有する。

【0039】

特に有利にはDBP値が $100 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ よりも大きいカーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックは湿式造粒(nassgeperlt)したもの、乾式造粒(trockengeperlt)したもの、または粉末として使用することができる。

【0040】

あるいはまたその他の固体、たとえば吸収剤および吸着剤、特に活性炭または高表面積の工業用カーボンブラックを使用した製造が考えられる。

【0041】

従来技術から公知の工業用カーボンブラックを使用する場合、これは有利にはできる限り早い時点で製造工程で使用し、かつ湿ったふわふわのカーボンブラック(Fluffyruß)または湿った顆粒として使用する。

【0042】

同様にゴム分野から公知の沈降シリカ（その際、出発充填剤として有利には塩不含の洗浄されたフィルターケーキまたは特別な実施態様では水ガラスおよび硫酸から生じた著しく塩を含有する、特に硫酸ナトリウムを含有するシリカ沈殿懸濁液を使用する）も、熱分解法シリカも適切である。これらは一般に公知のBET法により測定した N_2 表面積 $35 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、CTAB - 表面積 $30 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ およびDBP - 吸着 $150 \sim 400 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ を有する。

【0043】

白色の天然充填剤、たとえばケイ質チョークまたは粘土の場合、これらは一般に N_2 表面積 $2 \sim 35 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する。

10

20

30

40

50

【0044】

本発明によるゴム顆粒は前記の充填剤以外に場合によりポリマーおよびゴム工業で公知の加工助剤および加硫助剤、たとえば酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、ポリアルコール、ポリアミン、可塑剤、熱、光または酸素およびオゾンに対する老化防止剤、強化材樹脂、難燃剤、たとえば $Al(OH)_3$ および $Mg(OH)_2$ 、顔料、種々の架橋剤および場合により硫黄をゴム工業で通例の濃度で含有していてもよい。

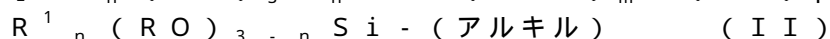
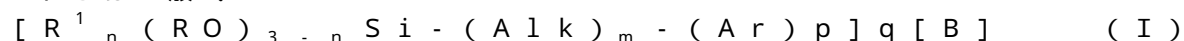
【0045】

米国特許第3842111号の液状のオルガノシランおよびケイ酸塩充填剤から製造される加硫ゴムのための強化用添加剤もまた公知である（ドイツ特許第2255577号および米国特許第3997356号）。本発明によるゴム顆粒は上記の充填剤以外に場合によりこれらの強化用添加剤を含有していてもよい。

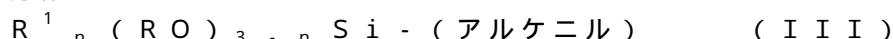
10

【0046】

これらは一般式



または



[式中、

Bは -SCN、-SH、-C₁、-NH₂ (q = 1の場合) または -Sx- (q = 2の場合)

20

RおよびR¹は1~4個の炭素原子を有するアルキル基（分枝鎖状または非分枝鎖状）、フェニル基を表し、その際、すべての基RおよびR¹はそれぞれ同じか、または異なったものを表してもよく、有利にはアルキル基であり、

nは0、1または2であり、

Alkは1~6個の炭素原子を有する二価の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭化水素基であり、

mは0または1であり、

Arは6~12個の炭素原子を有するアリーレン基であり、

pは0または1であり、ただしその際、pおよびnが同時に0を表すことはなく、

xは2~8の数であり、

30

アルキルは1~20個の炭素原子、有利には2~8個の炭素原子を有する一価の直鎖状もしくは分枝鎖状の不飽和炭化水素基であり、

アルケニルは2~20個の炭素原子、有利には2~8個の炭素原子を有する一価の直鎖状もしくは分枝鎖状の不飽和炭化水素基である]の有機ケイ素化合物から製造されている。

【0047】

これらの化合物は、水溶性である場合には、一般に溶液の形で、またはその他の場合にはエマルションの形で使用され、その際、エマルションはシリカ懸濁液の存在下でも形成することができる。

【0048】

次の種が単独または相互の混合物として、ゴムとして使用可能であるか、または水性エマルションとして製造可能であることが判明した：

40

天然ゴム、10~50%のスチレン割合を有するエマルション-SBR、ブチル-アクリルニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン、プロピレン(EPM)および非共役ジエン(EPDM)からなるターポリマー、ブタジエンゴム、SBR(溶液重合法により製造され、10~25%のスチレン含有率ならびに20~55%の1,2-ビニル成分を含有する)およびイソプレンゴム、特に3,4-ポリイソプレン。

【0049】

溶剤法により製造されるポリマーは場合により溶剤含有率に基づいて特別な安全措置を講じるべきである。

50

【0050】

前記のゴム以外に次のエラストマーが単独で、または混合物として考えられる：

カルボキシゴム、エポキシゴム、トランス - ポリペンテナマー、ハロゲン化ブチルゴム、2 - クロロ - ブタジエンからなるゴム、エチレン - ビニルアセテート - コポリマー、エピクロロヒドリン、場合により化学的に変性された天然ゴム、たとえばエポキシ化タイプのもの。

【0051】

使用されるゴムエマルジョン（もしくは溶液）の固体含有率は一般に10～65%、有利には15～30%である。

【0052】

上記の製造方法により得られる、水中に存在するゴム粉末を引き続き機械的に大部分をたとえばベルトフィルターまたはフィルタープレスにより脱水する。

【0053】

引き続き残留水分が3%以下、有利には1%以下になるまで、有利には流動層中で熱的な乾燥工程を行う。必要に応じて、たとえばフィルタープレスによる脱水の際に、フィルターケーキ板が生じる場合には、生成物を乾燥させる前にさらに粉碎もしくは造粒装置によって要求に応じて（粒径分布、微粉割合）調整することができる。

【0054】

特別な実施態様では、完成し、乾燥させたゴム粉末をさらに付着性の低減のために適切な、ゴム工業で使用される生成物によりパウダリングする、つまり乾燥状態で被覆することが有利であることが判明した。特にステアリン酸、ケイ酸およびとりわけ酸化亜鉛が0.1～3 phr、特に0.25～1 phrの量で適切であることが判明した。粉末ゴム粒子上への被覆層の施与は適切な粉末混合物中で、つまり粒子を破壊しないよう剪断を回避しながら行う。

【0055】

施与した被覆層により、比較的高い生成物の圧縮で特に比較的最長い時間にわたる、たとえばサイロ中での貯蔵が可能になり、その際、付着は生じない。

【0056】

本発明によるゴム顆粒をマスターバッチとしてゴム工業のために使用する場合、充填剤含有率は一般に20～200 phr、有利な実施態様では30～100 phrである。

【0057】

環境工学において使用するためには、ゴム100部（phr）に対して100～2000部の範囲の明らかにより高い充填度が有利であることが判明した。この場合、ポリマーが実質的にバインダーの機能を果たす。

【実施例】

【0058】

製造の際に使用される原料

E - SBR - 1500 スチレン含有率23.5%を有するエマルジョン - スチレンブタジエン - ラテックス (BSL)

E - SBR - 1712 スチレン含有率23.5%を有するエマルジョン - スチレンブタジエン - ラテックス (BSL)

プロセス油 Enerthene 1849 - 1

天然ラテックス Field - Latex CV低アンモニア

Ultrasil 7000 フィルターケーキとしてN₂表面積 (BET) 185 m² / gを有し、かつ改善された分散特性を有する沈降シリカ (Degussa社)

Si 75 ピス (トリエトキシシリルプロピル) ジスルファン (Degussa社)

Marlipal 1618 / 25 乳化剤：脂肪アルコールポリエチレングリコールエーテル (Condea社)

Corax N234 湿ったフラフカーボンブラックとしての活性炭カーボンブラック (Degussa社)

10

20

30

40

50

例1(図1): E-SBR 1500、Ultrasil 7000 沈澱懸濁液および Si75 をベースとする粉末ゴムの製造

攪拌下でUltrasil 7000(フィルターケーキ)32.9kg(TS)、Si75 2.63kg(乾燥ケイ酸100部に対して8部に相応)、Marlipal 1618/25 329g(ケイ酸に対して1%に相応)および水286l中で9.3%の硫酸アルミニウム溶液12.1kgからなる安定した懸濁液を製造した。

【0059】

この懸濁液(約1200kg/h)をポンプでゴムエマルジョン(E-SBR 1500、固体20.3%)と同時に沈澱容器に計量供給した。全流量は2180kg/hであった。強力に攪拌しながらpH値4で酸性触媒により充填材粒子上でのラテックス凝固を実施した。生成物は30lの攪拌容器中で約0.8分の平均滞留時間を有していた。

10

【0060】

引き続き固体を遠心分離またはフィルタープレスにより上澄み液から分離し、かつ流動層中で残留水分1%未満になるまで乾燥させた。最終的な製造のためにフィルターケーキを乾燥前に造粒装置により約4mmの粒径になるまで粉碎した。

【0061】

生成物は乾燥後にケイ酸100部に対して固体のゴムを100phr(ゴム100部に対する部)、Ultrasil 7000を73phrおよびSi75を8部含有していた。

【0062】

参照用生成物(たとえばドイツ特許出願公開第19843301.8号により製造した生成物)と比較して行った試料の応用技術的および集合体技術的な評価に違いはなかった。

20

【0063】

例2(図2): E-SBR 1500、Corax N234(湿ったフラフ(Fluffy))をベースとする粉末ゴムの製造

攪拌下でCorax N234(湿ったフラフ)106.4kg(TS)および水2020l中で9.5%の硫酸アルミニウム溶液5.15kgからなる安定した懸濁液を製造した。

【0064】

この懸濁液(約1540kg/h)をポンプでゴムエマルジョン(E-SBR 1500、固体20.4%)と同時に沈澱容器に計量供給した。全流量は2240kg/hであった。強力に攪拌しながら酸性触媒により硫酸(20%)1.5kgの添加下にpH値4で充填材粒子上でのラテックス凝固を実施した。生成物は400lの攪拌容器中で約11分の平均滞留時間を有していた。

30

【0065】

生成物を連続的に第二の攪拌容器中に移し、ここへさらに約100kg/hで充填材懸濁液を導入した。第二の攪拌容器中での平均滞留時間は約90分であった。このことにより付着性の低減のために粒子と強固に結合した被覆層を施与した。

【0066】

引き続き遠心分離により固体を上澄み液から分離し、かつ流動層中で残留水分1%未満になるまで乾燥させた。

40

【0067】

生成物は乾燥後に固体のゴムを100phr(ゴム100部に対する部)およびカーボンプラックN234を76phr含有していた。

【0068】

参照用生成物(たとえばドイツ特許出願公開第10008877.5号により製造した生成物)と比較して行った試料の応用技術的および集合体技術的な評価に違いはなかった。

【0069】

50

例3(図2): E-SBR 1712、Enerthane、Corax N234(湿ったフラフ)をベースとする粉末ゴムの製造

攪拌下でCorax N234(湿ったフラフ)98.8kg(TS)、Enerthane 32.5kgおよび水2100l中で9.5%の硫酸アルミニウム溶液15kgからなる安定した懸濁液を製造した。

【0070】

この懸濁液(約1540kg/h)をポンプでゴムエマルジョン(E-SBR 1712、固体19.7%)と同時に沈澱容器に計量供給した。全流量は2240kg/hであった。強力に攪拌しながら酸性触媒により硫酸(20%)1.1kgの添加下にpH値4で充填材粒子上でのラテックス凝固を実施した。生成物は400lの攪拌容器中で約11分の平均滞留時間を有していた。 10

【0071】

生成物を連続的に第二の攪拌容器中に移し、ここへさらに約170kg/hで充填材懸濁液を導入した。第二の攪拌容器中での平均滞留時間は約90分であった。このことにより付着性の低減のために粒子と強固に結合した被覆層を施与した。

【0072】

引き続き遠心分離により固体を上澄み液から分離し、かつ流動層中で残留水分1%未満になるまで乾燥させた。

【0073】

乾燥後に、集合体の機械的特性が比較的長時間の貯蔵時間にわたっても維持されるよう、粉末混合機中で顆粒に微粒子状のZnO粉末1phrを添加混合した。 20

【0074】

生成物は乾燥後に固体のゴムを100phr(ゴム100部に対する部)、プロセス油25phrおよびカーボンブラックN234を76phr含有していた。

【0075】

参照用生成物(たとえばDE10008877.5号により製造した生成物)と比較して行った試料の応用技術的および集合体技術的な評価に違いはなかった。

【0076】

例4(図2): NR-Fieldlatex、Corax N234(湿ったフラフ)をベースとする粉末ゴムの製造 30

攪拌下で水770l中のCorax N234(湿ったフラフ)35.3kg(TS)からなる安定した懸濁液を製造した。

【0077】

この懸濁液(約900kg/h)をポンプでNRラテックス(固体32.7%)と同時に沈澱容器に計量供給した。全流量は1540kg/hであった。強力に攪拌しながら酸性触媒により硫酸(20%)4kgの添加下にpH値4で充填材粒子上でのラテックス凝固を実施した。生成物は600lの攪拌容器中で約23分の平均滞留時間を有していた。

【0078】

生成物を連続的に第二の攪拌容器中に移し、ここへさらに約900kg/hの充填材懸濁液を導入した。第二の攪拌容器中での平均滞留時間は約120分であった。このことにより付着性の低減のために粒子と強固に結合した被覆層を施与した。 40

【0079】

引き続き遠心分離により固体を上澄み液から分離し、かつ流動層中で残留水分1%未満になるまで乾燥させた。

【0080】

乾燥後に、堆積物の機械的特性が比較的長時間の貯蔵時間にわたっても維持されるよう、粉末混合機中で顆粒に微粒子状のZnO粉末1phrを添加混合した。

【0081】

生成物は乾燥後に固体のゴムを100phr(ゴム100部に対する部)、カーボンブラックN234を47phrおよびZnOを1phr含有していた。 50

【 0 0 8 2 】

参照用生成物（たとえば D E 1 0 0 0 8 8 7 7 . 5 号により製造した生成物）と比較して行った試料の応用技術的および集合体技術的な評価に違いはなかった。

【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

参考文献：

- 1) U. Görl, K.H. Nordsiek, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **51** (1998) 200
- 2) U. Görl, M. Schmitt, Vortrag anlässlich des ACS-Meeting, Rubber Division Dallas, Texas, April 2000 10
- 3) U. Görl, M. Schmitt, Vortrag anlässlich des IRC-Meetings 2000, Melbourne, Australia, Nov. 2000
- 4) M. Schmitt, U. Görl, *K-Zeitung*, 08.02.2001
- 5) M. Schmitt, U. Görl, Vortrag anlässlich der ASSOGOMMA-Tagung, April 2001 Mailand, Italien
- 6) Delphi Report „Künftige Herstellverfahren in der Gummiindustrie“ *Rubber Journal*, Vol. 154, Nr. 11, 20-34 (1942) 20
- 7) R. Uphus, O. Skibba, R.H. Schuster, U. Görl, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 279
- 8) R. Uphus, O. Skibba, R.H. Schuster, paper presented at the ACS Meeting, Rubber Division, Dallas/Texas; USA April, 2000
- 9) A. Amash, M. Bogun, R.H. Schuster, U. Görl, M. Schmitt, in *Plastics, Rubber and Composites*, **30** (2001) 401

【 図面の簡単な説明 】

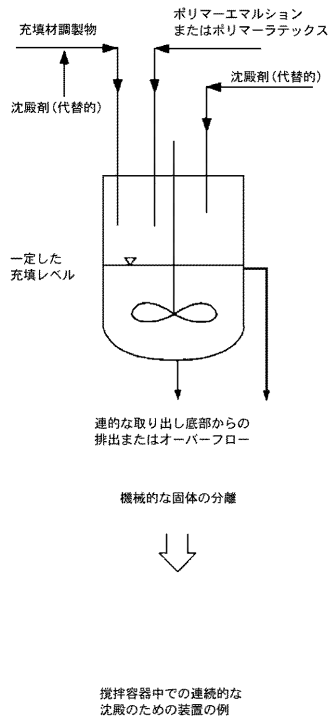
【 0 0 8 4 】 30

【 図 1 】 攪拌容器中での連続的な沈澱のための装置の略図を示す。

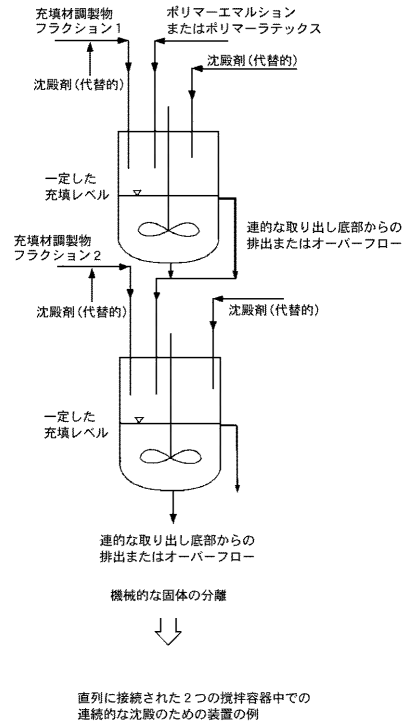
【 0 0 8 5 】

【 図 2 】 直列に接続された攪拌容器中での連続的な沈澱のための装置の略図を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 マティアス シュミット

ドイツ連邦共和国 ネッカーゲミュント シュツェンハウスシュトラッセ 15

(72)発明者 ウド ゲール

ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ドルステナー シュトラッセ 15 アー

(72)発明者 ラインハルト シュトーパー

ドイツ連邦共和国 ハッセルロート ボルンヴィーゼンヴェーク 22

Fターム(参考) 4F070 AA05 AA08 AB16 AC04 AC13 AC20 AC23 AC38 AC52 AE01

AE02 AE09 AE16 AE28 FA05 FA14 FB06 FC04

4J037 AA00 AA02 AA18 CC06 CC12 CC13 CC14 CC23 DD05 EE03

EE28 EE43 EE48 FF15

4J039 BD02 BE01