

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5945121号
(P5945121)

(45) 発行日 平成28年7月5日(2016.7.5)

(24) 登録日 平成28年6月3日(2016.6.3)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	
CO8L 7/00 (2006.01)	CO8L 7/00	
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02	1 O 1 B
請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-15812 (P2012-15812)	(73) 特許権者	508314283 株式会社ガイア環境技術研究所 宮城県仙台市宮城野区宮千代一丁目8番5号
(22) 出願日	平成24年1月27日(2012.1.27)	(73) 特許権者	512023317 ナチュラルフォース有限公司 東京都八王子市南浅川町3100
(65) 公開番号	特開2013-155254 (P2013-155254A)	(74) 代理人	100088096 弁理士 福森 久夫
(43) 公開日	平成25年8月15日(2013.8.15)	(72) 発明者	梅木 千真 宮城県仙台市青葉区小松島四丁目25番2-302号
審査請求日	平成27年1月27日(2015.1.27)	(72) 発明者	田口 信和 宮城県仙台市太白区郡山一丁目19番1-A309号
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ゴム補強材、およびゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素を60～70重量%、シリカを30～40重量%含有する不純物の少ない、かつ比表面積200m²/g以上の多孔質の粉殻炭であり、平均粒径20μm以下の粉殻炭であることを特徴とするゴム補強材。

【請求項2】

請求項1記載のゴム補強材が、天然ゴムとジエン系ゴムとのブレンドからなるゴム100質量部に対して、1～50質量部混合されたことを特徴とするゴム組成物。

【請求項3】

請求項1記載のゴム補強材の粉殻炭は、無酸素雰囲気中にて、攪拌しながら300～700の範囲の温度にて粉殻が炭化されて作製されることを特徴とするゴム補強材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はタイヤ及びスタッドレスタイヤトレッド、タイヤサイドウォール他、ベルト、防振、ブレーキパッド、靴底、パッキン、ホース、電線、電気部品、ロール用ゴムのゴム補強材として用いる高品質の粉殻炭に関し、特に前記粉殻炭が、無酸素雰囲気中にて、攪拌しながら300～700の範囲の温度にて粉殻を炭化して作製された粉殻炭であることを特徴とする。

【背景技術】

【0002】

一般に、ゴムはカーボンブラックを添加することによって補強され、耐疲労性、耐摩耗性等が大幅に改善することが知られている。また、カーボンブラック以外にシリカや炭酸カルシウム等の、いわゆる白色フィラーによる補強効果もよく知られている。

このようなゴム補強材となる炭素とシリカを豊富に含むものに初殻がある。

【0003】

我が国では、毎年およそ200万トンもの初殻が発生し続けており、その内の約4割は未活用で、処分に苦慮している。一方で、初殻はJA等に集約されるため、他のバイオマス種と比較して収集コストが低く、食糧資源と競合しないバイオマスであり、その利用用途の拡大は社会的な課題となっている。

10

【0004】

初殻は炭素とシリカを豊富に含み、硬く、摩耗特性が良いことから、高分子やゴム材料への充填材として利用することが試みられた。(非特許文献1)しかし、初殻の状態では粉末状に粉碎しても50 μ m以下にすることは難しいため、補強効果は認められなかった。

【0005】

そこで、初殻を炭化した初殻炭の利用が検討された。(非特許文献2)

研究の結果、1)初殻炭はシランカップリング処理することによって、カーボンブラックとほぼ同等の補強効果を発揮し、2)破断強度の向上には粉碎初殻炭の粒径が重要であることが明らかになった。

20

【0006】

このような背景から、初殻炭をタイヤ用ゴムに添加し、耐摩耗性や転がり抵抗の向上、またはスタッドレスタイヤの氷上性能の向上を狙った方法が提案されている。(特許文献4~10)

【0007】

また、ゴム添加物による補強効果においては、ゴム材と炭素との親和性を高め、高次ネットワーク構造の形成に寄与するために、添加材料の多孔質性が重要であることが指摘されている。(特許文献1~3)

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2000-211315号公報

【特許文献2】特開2005-162865号公報

【特許文献3】特開2007-308594号公報

【特許文献4】特開2009-114251号公報

【特許文献5】特開2009-114252号公報

【特許文献6】特開2009-114253号公報

【特許文献7】特開2009-114254号公報

【特許文献8】特開2009-114255号公報

40

【特許文献9】特開2009-114257号公報

【特許文献10】特開2011-68784号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】中司健一、関守雄、児玉信義、田上真二、青山進：広島県立東部工業技術センター研究報告/No.7・30(1994年)

【非特許文献2】山下義裕、川端季雄、長岡宣雄：「初殻炭のゴム補強材への利用」/日本ゴム協会誌/第73巻・第9号(2000年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0010】

従来知られている粉殻の炭化方法では、炭素及びシリカの純度が高く、粉碎し易く、発達した多孔質性を有する粉殻炭を効率よく、安定して製造することは難しいという問題点があった。

【0011】

特許文献4～10において、試験に用いられた粉殻炭は関西産業株式会社製「バイオ炭」であるが、本粉殻炭は低酸素かつ不均一加熱状態で製造されるため、一定品質を保つことが困難であり、多孔質の発達した粉殻炭を安定的に製造することができない。このような比較的比表面積の小さい粉殻炭はゴム材との親和性が弱く、結果的に製品としてのゴムの耐久性が低く留まる傾向がある。

10

【0012】

また、このような製法で製造された粉殻炭は、組成を一定に保つことが困難であるため、粉殻炭を粉碎した場合に粉体の粒径を小さくすることが困難であり、かつ粒度にバラつきが生じてしまう。このような粉殻炭粉をゴム補強材として用いた場合、粒径の大きな粉体が破断の核となり、製品としてのゴムの破断強度が低くなるため、製品化の大きな障害となっていた。

【0013】

本発明の課題は、耐久性がよく、環境に配慮したゴム組成物のためのゴム補強材を提供することであり、特に前記ゴム補強材を含有するゴム組成物の耐摩耗性、破断強度を向上できるゴム補強材、およびそれを用いたゴム組成物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、ゴム補強材、およびそれを用いたゴム組成物に関し、特にゴム補強材を、粉殻炭とし、特に前記粉殻炭は、粉殻が無酸素雰囲気中にて、攪拌しながら300～700の範囲の温度にて炭化されたことを特徴とする。

【0015】

請求項1に係る発明は、炭素を60～70重量%、シリカを30～40重量%含有する不純物の少ない、かつ比表面積200m²/g以上の多孔質の粉殻炭であり、平均粒径20μm以下の粉殻炭であることを特徴とするゴム補強材である。

【0016】

請求項2に係る発明は、請求項1記載のゴム補強材が、天然ゴムとジエン系ゴムとのブレンドからなるゴム100質量部に対して、1～50質量部混合されたことを特徴とするゴム組成物である。

30

【0017】

請求項3に係る発明は、請求項1記載のゴム補強材の粉殻炭は、無酸素雰囲気中にて、攪拌しながら300～700の範囲の温度にて粉殻が炭化されて作製されることを特徴とするゴム補強材の製造方法である。

【発明の効果】

【0019】

請求項1に係るゴム補強材によれば、耐久性がよく、環境に配慮したゴム組成物のためのゴム補強材を提供することができる。

40

【0020】

請求項2に係るゴム組成物によれば、耐摩耗性、破断強度を向上できるゴム組成物を提供できる。

請求項3に係るゴム補強材の製造方法によれば、耐久性がよく、環境に配慮したゴム組成物のためのゴム補強材を製造することができる。

【0021】

本発明によれば、耐久性がよく、環境に配慮したゴム組成物のためのゴム補強材を提供することであり、特に前記ゴム補強材を含有するゴム組成物の耐摩耗性、破断強度を向上できるゴム補強材、およびそれを用いたゴム組成物を提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】各種粉炭の平均粒径の比較の図。

【図2】各種粉炭のBET比表面積の比較の図。

【図3】各種粉炭含有量とゴム組成物の比重の図。

【図4】各種粉炭含有量とゴム組成物の硬度の図。

【図5】各種粉炭含有量とゴム組成物のムーニー粘度(100)の図。

【図6】各種粉炭含有量とゴム組成物の引張応力(100%)の図

【図7】各種粉炭含有量とゴム組成物の引張応力(200%)の図。

【図8】各種粉炭含有量とゴム組成物の引張応力(300%)の図。

10

【図9】各種粉炭含有量とゴム組成物の単位面積当りの破断強度の図

【図10】各種粉炭含有量とゴム組成物の最大伸長の図。

【図11】本発明のゴム強化材である粉炭を炭化する炭化装置の1例の構成図。

【図12】炭化温度700のSUMIX粉炭を20重量部添加したゴム組成物のSEM写真。(倍率500倍)

【図13】炭化温度500のSUMIX粉炭を20重量部添加したゴム組成物のSEM写真。(倍率500倍)

【図14】炭化温度300のSUMIX粉炭を20重量部添加したゴム組成物のSEM写真。(倍率500倍)

【図15】関西産業(株)社製「バイオ炭」を20重量部添加したゴム組成物のSEM写真。(倍率500倍)

20

【図16】各種粉炭について、炭素(C)、シリカ(SiO₂)、その他の含有量を示した図。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明では、材料である粉炭を、無酸素雰囲気でありながら連続的に、かつ均質に熱分解されるようにロータリーキルン内で攪拌を加えながら炭化することにより、ゴム補強材として好ましい特徴を備えた粉炭を提供する。

具体的には、粉炭に含まれる炭素とシリカの比率が一定で、かつ純度が高いために粉碎性に優れ、比表面積が大きいことからゴム素材との親和性にも優れていることから、これを補強材として用いたゴム製品は破断強度が高く、耐久性にも優れている。

30

また、粉炭は天然素材であるため、例えばタイヤに用いた場合、摩耗して環境中に放出されても害がなく、環境にも優しい素材である。

【0024】

本発明のゴム補強材に使用される炭化物である、粉炭は、無酸素雰囲気中にて、攪拌しながら炭化される炭化装置にて炭化されることを特徴としている。使用する炭化装置としては、被炭化物が、無酸素雰囲気中にて炭化される炭化装置であれば、その形式は問わない。

【0025】

炭化装置の一例としては、図11に本発明の粉炭を炭化するための、炭化装置の1例の構成図を示した。図11に示すように、本発明で使用される炭化装置(還元炭化処理装置)は、内部に螺旋羽と攪拌羽1を配置した回転する一つのキルン2と、この一つのキルン2の内部に投入された廃棄物を含む有機物等を無酸素雰囲気の還元状態で間接加熱しつつ有機物等に蓄熱して一つのキルン2の内部全体に熱を供給する燃焼室3と、燃焼室3内に臨むバーナー等の加熱源4と、キルン2の内部に投入された有機物等に含まれる水分を燃焼室3の間接加熱によって蒸発させるようにキルン2の内部にエリア設定された乾燥部2aと、乾燥部2aで乾燥処理された有機物等を間接加熱分解させることで炭化させるようにキルン2の内部にエリア設定された炭化部2bと、を備えている。

40

本装置は還元滅菌炭化加工機SUMIX(株式会社ガイア環境技術研究所製)と称し、本装置によって製造される炭化物を以後SUMIX炭と称する。粉炭に関しては、SUMIX粉炭と

50

称する。

【実施例】

【0026】

本発明のゴム補強材およびゴム組成物の実施例について、以下説明する。

【0027】

(ゴム組成物)

以下、比較実験で使用した珪殻炭及び各種薬品について記述する。

(ゴム組成物の基本配合)

ゴム原材料の基本配合を表1に示す。

【表1】

表1 ゴム原材料の基本配合

原材料	銘柄	メーカー	配合量 [質量部]
NR	NR1		60
BR	BR01	JSR	40
カーボンブラック HAF	旭カーボン	旭 70	30
シリカ	東ソーシリカ	ニップシール AQ	20
シランカップリング剤	Kettliez	SI69 50%	6
パラフィン系オイル	出光	ダイアナ PW90	20
老化防止剤	大内新興	老防 6C	2
ワックス	大内新興	サンノック	2
ステアリン酸	新日本理化学		2
酸化亜鉛	堺化学	酸化亜鉛 2種	3
硫黄	鶴見化学		1.5
加硫促進剤	大内新興	促進 CZ	1.5

(珪殻炭)

- ・ (株)ガイア環境技術研究所社製 還元滅菌炭化加工機「SUMIX」による「SUMIX珪殻炭 (炭化温度: 300、500、700)」
- ・ 関西産業(株)社製 「バイオ炭」

ゴム補強材としての珪殻炭は、YAMATO社製ボールミルを用いて、12時間粉碎し、それぞれの粒径をセイシン企業社製レーザー回折散乱式粒度分布測定器「LMS-2000e」を用いて測定した。粉碎した各珪殻炭粉の平均粒径を図1に示す。

尚、図1にて、「S300」は「SUMIX」により炭化温度300で製造したもの、「S500」は「SUMIX」により炭化温度500で製造したもの、「S700」は「SUMIX」により炭化温度700で製造したもの、「KBC」は関西産業社製バイオ炭を示す。(以下の試験グラフでも同様)

【0028】

これらの珪殻炭のBET比表面積を図2に示す。

これらの珪殻炭粉を表1に示した原材料に対して、1~50質量部配合して、ゴム組成物を作成した。

【0029】

(比較実験)

前記の通り作成したゴム組成物について、以下の比較実験を行った。

- ・ 硬度: 硬度計 ELASTLON ESA (DUROMETER

A)

10

20

30

40

50

- ・比重：比重計 ALFAMIRAGE MD-3005
- ・引張応力：引張試験機 MONTECH TECH-500
- ・破断強度及び伸長：引張試験機 MONTECH TECH-500
- ・ムーニー粘度：ムーニー粘度計

【 0 0 3 0 】

(試験結果)

(比重)

図3に各ゴム組成物の比重を示す。横軸は補強材としての粉殻炭粉含有率(質量部)であり、含有量0は粉殻炭粉の入らない比較試料の値を示す。また、使用した粉殻炭の種類を線種で区別している。(以下の試験グラフでも同様)

10

図3より、300~700 で炭化したSUMIX粉殻炭を配合した場合、バイオ炭を配合した場合と比較して同じ炭含有量では比重が小さいことが判る。これは例えばタイヤとして用いた場合には燃費において有利である。また、機械のベルト等に用いた場合には、動力への負担が軽減される。その他、防振ゴムや靴底、ホース等々に用いた場合にも、多くの場合、好ましい性質であると推察される。

【 0 0 3 1 】

(硬度)

図4に各ゴム組成物の硬度を示す。

図4より、SUMIX粉殻炭を配合した場合の方が、バイオ炭を配合した場合と比較して同じ炭含有量では硬度が低いことが判る。ゴムの硬度については、その用途により求められる性質が異なるので、一概に善し悪しの判断はできない。

20

【 0 0 3 2 】

(ムーニー粘度)

図5に各ゴム組成物のムーニー粘度を示す。

図5より、SUMIX粉殻炭を配合した場合の方が、バイオ炭を配合した場合と比較して同じ炭含有量ではムーニー粘度が高い傾向があることが判る。ムーニー粘度はゴム材の加工特性に関する指標であるから、その用途により求められる性質が異なるので、一概に善し悪しの判断はできない。但し、SUMIX粉殻炭を配合した場合の方が、バイオ炭を配合した場合と比較して含有量に対する応答が安定しており、素材設計においては好ましい性質である。

30

【 0 0 3 3 】

(引張応力)

図6~8に、引張試験器による引張応力の値を示す。図6は試料を100%、即ち倍の長さへ引張った場合における試料両端にかかる単位面積当りの応力、図7及び8は、同200%及び300%の長さへ引張った場合の応力を示す。

引張応力の値も、用いる用途により求められる性質が異なるので、一概に善し悪しの判断はできない。但し、SUMIX粉殻炭の配合においては、炭化温度の上昇に伴って引張応力が増す傾向が認められ、これは炭化温度により求められるゴム材に適する性質を持つ補強材を選択的に製造できることを示している。また、全体的にSUMIX粉殻炭を配合した場合の方が、バイオ炭を配合した場合と比較して含有量に対する応答が安定しており、これは素材設計においては好ましい性質である。

40

【 0 0 3 4 】

(破断強度)

図9に単位面積当りの破断強度、図10に破断時の試料の伸び、即ち最大伸長を示す。

全体に、炭化温度500及び700のSUMIX粉殻炭を用いた試料は、同300及びバイオ炭と比較して明らかに破断強度に優れていることが判る。また、同500及び700の場合、1~2質量部の含有量では、コントロールと比較して破断強度が増す傾向も認められた。ゴム材の破断強度の増大は、ほぼ全ての用途において好ましい性質である。

最大伸長についても、全体的にSUMIX粉殻炭を配合した場合の方が、バイオ炭を配合した場合と比較して含有量に対する応答が安定しており、これは素材設計においては好まし

50

い性質である。

【 0 0 3 5 】

図 1 2 は、炭化温度700 のSUMIX初殻炭を 2 0 重量部添加したゴム組成物のSEM写真。
(倍率500倍)である。

図 1 3 は、炭化温度500 のSUMIX初殻炭を 2 0 重量部添加したゴム組成物のSEM写真。
(倍率500倍)である。

図 1 4 は、炭化温度300 のSUMIX初殻炭を 2 0 重量部添加したゴム組成物のSEM写真。
(倍率500倍)である。

図 1 5 は、関西産業(株)社製「バイオ炭」を 2 0 重量部添加したゴム組成物のSEM
写真。(倍率500倍)である。 10

図 1 2 ~ 図 1 5 にて、写真中の粒が初殻炭粉の粒子である。

図 1 5 ~ 図 1 2 の順番にて、初殻炭粉の粒子が細かくなっている。

図 1 5 の関西産業(株)社製「バイオ炭」の場合、平均粒径では炭化温度300 のSUMIX初殻炭よりも小ささが、全体として不均一なために粉碎した際に粒度分布が広く、結果的に粗い粒子が混じっている。

破断試験においては、関西産業(株)社製「バイオ炭」では、この粗い粒子が核となって破断が生じるため、図 9 に示したような破断強度の結果となる。

【 0 0 3 6 】

図 1 6 は、各種初殻炭について、炭素(C)、シリカ(SiO₂)、その他の含有量を示した図である。炭化温度500 及び700 のSUMIX初殻炭においては、炭素を 6 0 ~ 7 0 重量%、シリカを 3 0 ~ 4 0 重量%含有し、不純物が少ない。 20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 7 】

本発明のゴム補強材によれば、耐久性がよく、環境に配慮したゴム組成物のためのゴム補強材を提供することができ、特に前記ゴム補強材を用いたゴム組成物について、耐摩耗性、破断強度を向上することが可能となり、応用範囲として、タイヤ及びスタッドレスタイヤトレッド、タイヤサイドウォール他、ベルト、防振、プレーキパッド、靴底、パッキン、ホース、電線、電気部品、ロール用ゴムなど広範囲への応用が実現できる。

【符号の説明】 30

【 0 0 3 8 】

2 ... キルン

2 a 乾燥部

2 b 炭化部

2 d 蓄熱部

2 c 内部空間

2 in 入口

2 out 出口

3 ... 燃焼室

3 a ... 排気管 40

4 ... 加熱源

5 ... 配管部

6 ... 冷却部

7 ... 脱臭部

8 ... 乾留ガス回収部

9 ... 補助加熱源

1 0 ... 蒸気煙経路

1 1 ... 油化部

1 2 ... 配水管

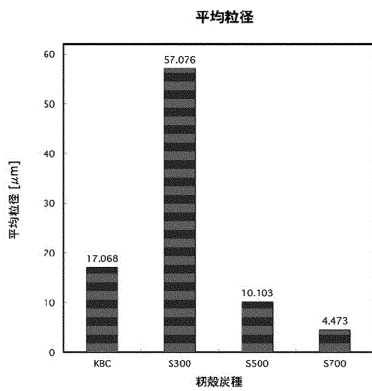
1 3 ... ファン 50

- 1 4 ... ホッパ
- 1 5 ... 原料供給配管
- 1 6 ... 供給スクリー
- 1 7 ... 第 2 排出配管
- 1 8 ... 冷却装置
- 1 9 ... 接続管 (下流側排ガス管)
 - 1 9 a 下流側排ガス管上管
 - 1 9 b 下流側排ガス管下管
- 2 0 ... 搬送スクリー
- 2 1 ... 搬送スクリー
- 2 2 ... 蒸気抜きパイプ (上流側排ガス管)
 - 2 2 a 上流側排ガス管上管
 - 2 2 b 上流側排ガス管下管
- 2 3 煙突部
- 2 4 循環管
- 2 5 ガス抜きパイプ
- 3 0 接続部
- 6 0 回収部
- P 投入素材
- Q 炭化された素材

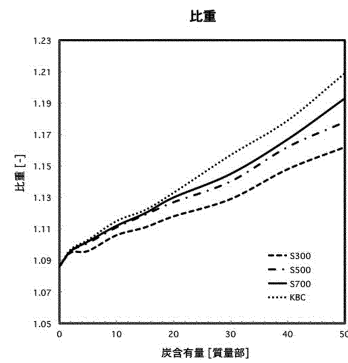
10

20

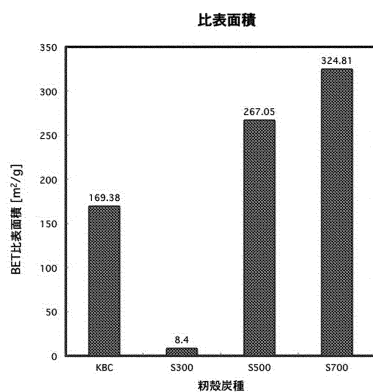
【図 1】



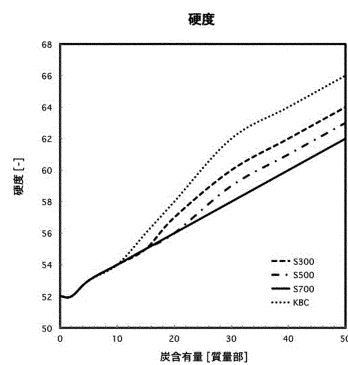
【図 3】



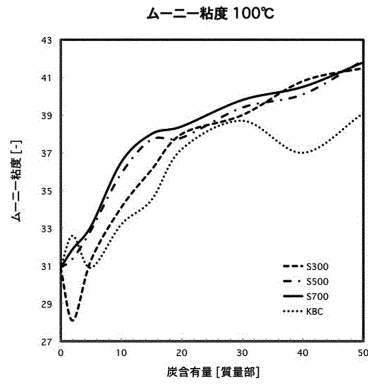
【図 2】



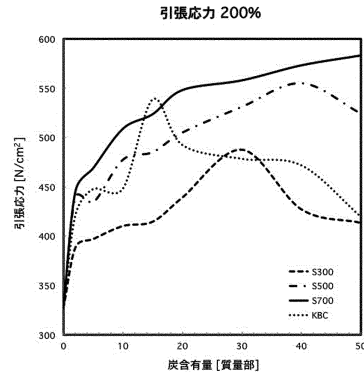
【図 4】



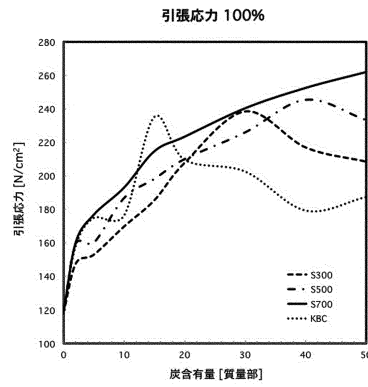
【 図 5 】



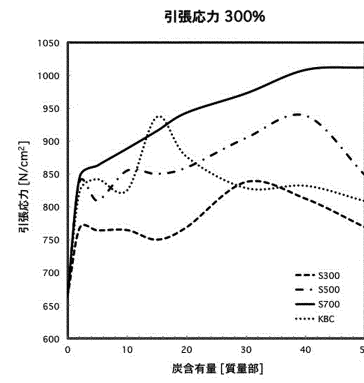
【 図 7 】



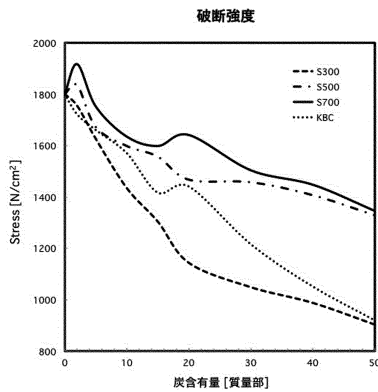
【 図 6 】



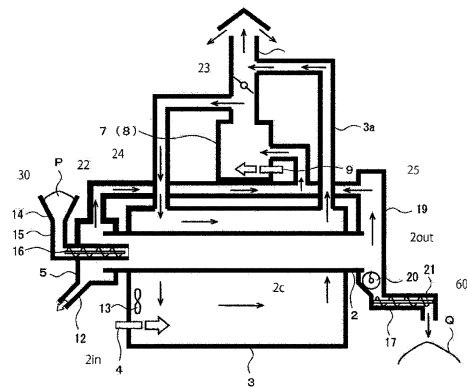
【 図 8 】



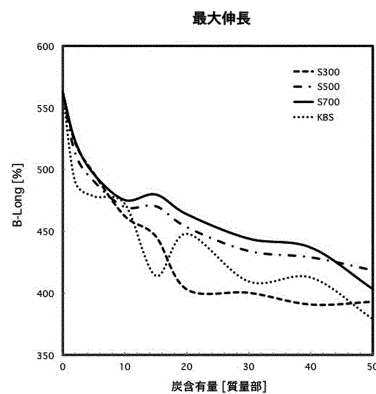
【 図 9 】



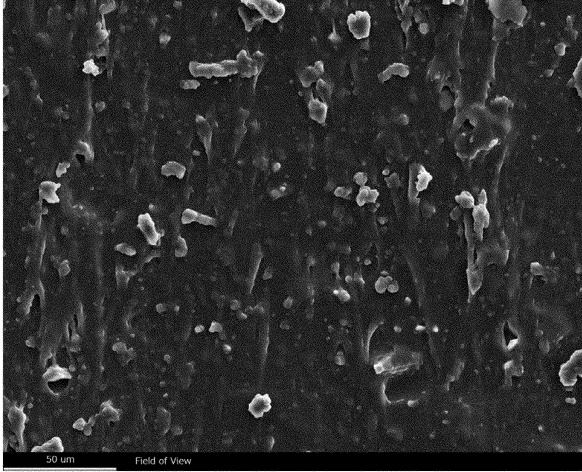
【 図 1 1 】



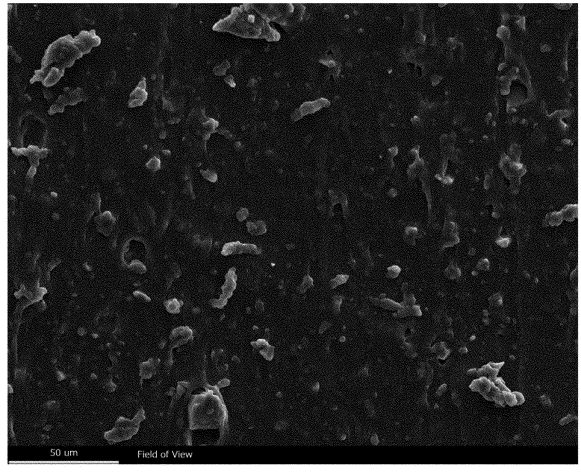
【 図 1 0 】



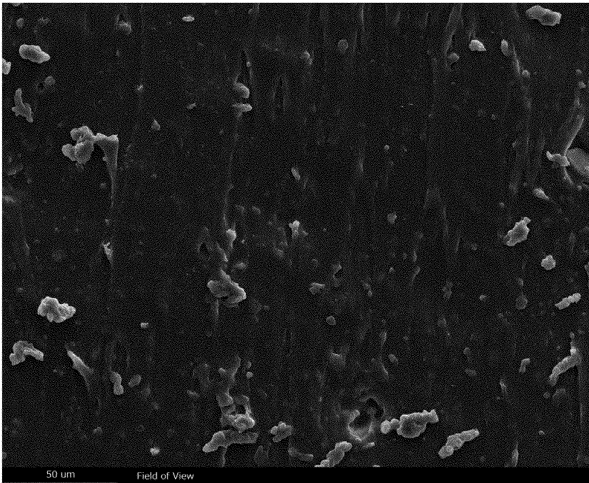
【 1 2 】



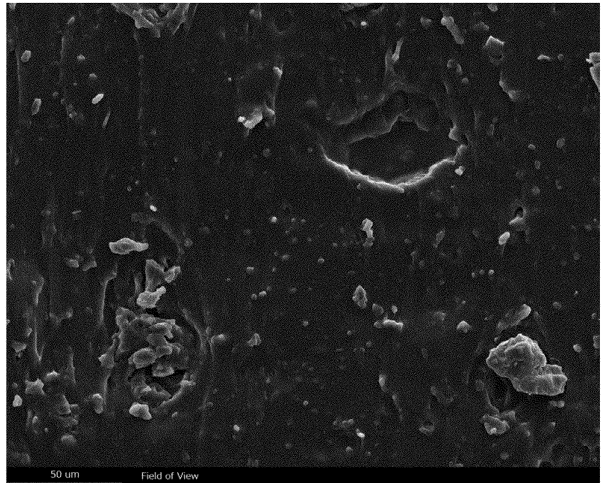
【 1 3 】



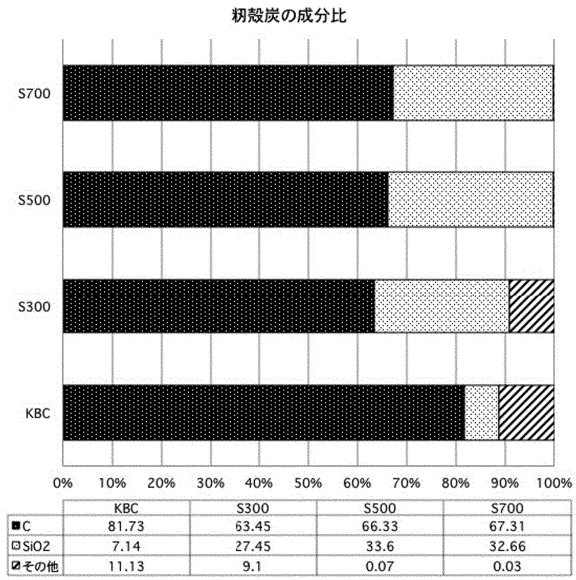
【 1 4 】



【 1 5 】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/36 (2006.01) C 0 8 K 3/36

(72)発明者 石井 賢治
東京都八王子市南浅川町3100

審査官 藤本 保

(56)参考文献 中国特許第1116128(CN,C)
特開2009-114253(JP,A)
国際公開第2011/096444(WO,A1)
特開昭55-139441(JP,A)
特開昭49-132108(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 1 B 3 1 / 0 2