200838802

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：96136458

※申請日期：96.9.28　　※IPC 分類：C01F 11/18 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

經硫化活性成分處理之碳酸鈣

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

日商白石工業股份有限公司

SHIRAISHI KOGYO KAISHA, LTD.

代表人：（中文/英文）

白石 恒裕

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國大阪府大阪市中央區北濱3丁目1番4號

1-4, KITAHAMA 3-CHOME, CHUO-KU, OSAKA-CITY, OSAKA 541-0041, JAPAN

國　籍：（中文/英文）

日本　JAPAN

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 川島 孝博

KAWASHIMA, TAKAHIRO

2. 筒井 昌一

TSUTSUI, SHOICHI

國　籍：（中文/英文）

1. 日本　JAPAN
2. 日本　JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年09月28日；特願2006-265268

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種經硫化活性成分處理之碳酸鈣，其係於改性碳酸鈣中混合常溫下為液體之硫化活性成分而獲得者。

【先前技術】

先前，碳酸鈣一直利用於橡膠、塑膠、塗料、油墨、密封劑、造紙、農藥、中和劑、食品添加物、化粧品等廣泛領域中。該等之中，有將其作為液狀製品之載體(carrier)以改善操作性的利用方法，例如，例示於專利文獻1及專利文獻2中。

根據上述方法，能夠以更高之濃度，使矽烷偶合劑等負載於單獨之碳酸鈣上或者碳酸鈣與高吸液量無機填充劑混合而得之粉體上，例如，於橡膠中調配固定量之矽烷偶合劑等之情形時，雖然處理性變得良好，但碳酸鈣之添加量受到制約，因此難以表現出碳酸鈣之調配效果。

另一方面，作為負載量較少之例，例示於專利文獻3等中，但在同樣調配於橡膠中之情形時，若欲調配固定量之矽烷偶合劑等，則必須調配更多量之碳酸鈣，因此產生例如補強性下降等問題。

專利文獻1：國際公開WO 2006/025423號公報

專利文獻2：日本專利特開昭56-104950號公報

專利文獻3：國際公開WO 2004/009711號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種經硫化活性成分處理之碳酸鈣，其於調配於橡膠中之情形時，加工性(處理性)良好，且可於並不降低橡膠之補強性的情況下，最大限度地表現出防滑性、耐發熱性等由碳酸鈣引起之優點。

本發明之經硫化活性成分處理之碳酸鈣的特徵在於：於利用脂肪酸類或樹脂酸類以及矽酸類進行表面處理之平均一次粒徑為0.01~0.5 μm之改性碳酸鈣中，以使其含量達到9.1~35重量%之方式，混合常溫下為液體之硫化活性成分。

本發明之硫化活性成分，例如可列舉：有機矽烷化合物、有機鈦酸酯化合物、有機鋁酸酯化合物等。

(發明之效果)

根據本發明，例如於調配於橡膠中之情形時，加工性(處理性)良好，且可於並不降低橡膠之補強性的情況下，最大限度地表現出防滑性、耐發熱性等由碳酸鈣引起之優點。

【實施方式】

以下，對本發明加以具體說明。

改性碳酸鈣

作為本發明中所使用之改性碳酸鈣，係使用利用選自由脂肪酸類或樹脂酸類所組成之群中之至少1種以上以及矽酸類對原料碳酸鈣進行表面處理而得者。

改性碳酸鈣為具有如下結構者即可，未必需要連續覆蓋表面之全部，上述結構係指由脂肪酸類、樹脂酸類以及矽

酸類覆蓋原料碳酸鈣粒子或者經處理之碳酸鈣粒子的表面之全部或一部分。又，處理之順序亦無限定。

作為成為改性碳酸鈣之原料的碳酸鈣，可使用眾所周知之重碳酸鈣、合成(沈降性)碳酸鈣等。

重碳酸鈣可利用如下方法等來製備：使用輥磨機、高速滾磨機(衝擊剪切研磨機)、容器驅動介質研磨機(球磨機)、介質攪拌研磨機、行星式球磨機、噴射磨機等，以乾式或濕式粉碎天然產出之碳酸鈣原石。

合成(沈降性)碳酸鈣可利用石灰乳-二氧化碳反應法、氯化鈣-蘇打灰反應法、石灰乳-蘇打灰反應法等眾所周知之方法而獲得。具體而言，作為石灰乳-二氧化碳反應法之一例，可列舉如下方法等：將石灰石原石以焦炭或者石油系燃料(重油、輕油)、天然氣、LPG(liquified petroleum gas，液化石油氣)等進行混合燃燒而製成生石灰，將該生石灰水合而製成氫氧化鈣漿料，使混合燃燒時所產生之二氧化碳起泡而與該氫氧化鈣漿料反應，藉此生成碳酸鈣。藉由設定二氧化碳反應時之條件，可獲得所需之次微米級微粒子。

以掃描型電子顯微鏡觀察本發明之改性碳酸鈣之情形時，作為最小單位之一次粒子的粒子形狀為立方體或球狀。本發明中之改性碳酸鈣之一次粒徑，可如上所述利用掃描型電子顯微鏡進行測定，較好的是0.01~0.5 μm左右，更好的是0.01~0.1 μm左右。

本發明之改性碳酸鈣之一次粒徑，若粒子形狀為立方

體，則表示一邊之長度；若為球狀，則表示直徑。本發明之改性碳酸鈣的一次粒子可凝集而形成二次粒子。

於粒子過大之情形時，存在無法充分保持硫化活性成分，又，損害模數、耐磨耗性等補強性之顧慮，故欠佳。另一方面，於過小之情形時，存在分散性變差，對橡膠成分之補強效果受損之顧慮，故欠佳。

於本發明中，所謂改性碳酸鈣中所使用之脂肪酸類，可列舉碳數為6~24左右之飽和或不飽和脂肪酸、其鹽或酯等。

作為碳數為6~24左右之飽和或不飽和脂肪酸，例如可列舉：硬脂酸、棕櫚酸、月桂酸、山萮酸、油酸、芥酸、亞麻油酸等。尤其好的是硬脂酸、棕櫚酸、月桂酸、油酸。該等亦可混合2種以上使用。

作為脂肪酸之鹽，例如可列舉鹼金屬鹽或者鹼土金屬鹽等。

又，作為脂肪酸之酯，例如可列舉碳數為6~24左右之飽和或不飽和脂肪酸與碳數為6~18左右之低級醇的酯等。

作為利用有脂肪酸類所進行之處理方法，例如可列舉如下方法。

首先，將脂肪酸於NaOH水溶液、KOH水溶液等鹼金屬水溶液中一面加熱一面皂化(製成Na鹽、K鹽等金屬鹽)，使其成為溶液狀。繼而，將形成有二氧化矽層之碳酸鈣的水懸濁液預先加熱至30~50℃，於該懸濁液中添加上述溶液狀脂肪酸皂，使其攪拌而混合，形成脂肪酸層。於直接

使用脂肪酸Na等皂之情形時，事先製備預先加熱之水溶液，以與上述相同之方法進行處理。

又，亦可於未皂化之狀態下使用脂肪酸來進行處理。例如，將母體碳酸鈣一面加溫至脂肪酸之熔點以上，一面攪拌，於其中添加脂肪酸，使其攪拌而混合，藉此可形成脂肪酸層。

作為本發明中所使用之樹脂酸類，例如可列舉：松香酸、脫氫松香酸、二氫松香酸等松香酸類或者其聚合物；歧化松香、氫化松香、聚合松香、該等之鹽(例如鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽)或者酯等。該等之中，較好的是松香酸以及脫氫松香酸。

作為樹脂酸類之處理方法，可採用與脂肪酸類相同之方法。具體而言，係將樹脂酸於NaOH水溶液、KOH水溶液等鹼金屬水溶液中一面加熱一面皂化(製成Na鹽、K鹽等金屬鹽)，使其成為溶液狀。繼而，將形成有二氧化矽層之碳酸鈣的水懸濁液預先加熱至30~50℃，於該懸濁液中添加上述溶液狀樹脂酸皂，使其攪拌而混合，形成樹脂酸層。於直接使用樹脂酸Na等皂之情形時，事先製備預先加熱之水溶液，以與上述相同之方法進行處理。又，亦可於未皂化之狀態下使用樹脂酸來進行處理。例如，可藉由將母體碳酸鈣一面加溫至樹脂酸之熔點以上一面攪拌，於其中添加樹脂酸，使其攪拌而混合，而形成樹脂酸層。

構成有機酸層的選自由脂肪酸類以及樹脂酸類所組成之群中的至少1種有機酸之附著量並無特別限定，相對於成

為原料之碳酸鈣100重量份，通常為0.5~20重量份左右。更好的是1~15重量份左右，進而更好的是2~12重量份左右。

於本發明中，改性碳酸鈣中所使用之矽酸類可利用眾所周知之方法來製造。例如可使用非晶質二氧化矽水溶膠，該非晶質二氧化矽水溶膠係藉由於利用酸分解法而獲得之二氧化矽水溶膠、例如矽酸鈉溶液中，添加鹽酸、硫酸等無機酸，硫酸鋁，或者乙酸、丙烯酸等有機酸，此外之二氧化碳等酸性物質而生成。或者，亦可使用藉由使矽酸鈉通過半透膜而生成二氧化矽水溶膠之透析法所生成的二氧化矽水溶膠、藉由使用有離子交換樹脂之離子交換法所生成的二氧化矽水溶膠。

作為利用有矽酸類之碳酸鈣的處理方法，例如可列舉如下方法：於碳酸鈣漿料中添加適當濃度之矽酸鈉，一面攪拌一面滴加無機酸或者有機酸等酸性物質，利用所生成之活性二氧化矽水溶膠來處理碳酸鈣表面。

於使用預先製備之二氧化矽水溶膠之情形時，可藉由於碳酸鈣漿料中添加二氧化矽水溶膠，加以強力攪拌而進行處理。

於本發明中，矽酸類對碳酸鈣之附著量並無特別限定，相對於成為原料之碳酸鈣100重量份，通常為0.5~15重量份左右，更好的是1~12重量份左右，進而更好的是2~10重量份左右。附著量係根據成為附著對象之碳酸鈣的BET比表面積等而適當調整。

於矽酸類對碳酸鈣之附著量過少之情形時，可使後述矽烷偶合劑等硫化活性成分進行鍵結之反應部位變少，故存在無法表現所需橡膠物性之顧慮。另一方面，於附著量過多之情形時，附著於碳酸鈣表面以外剩餘之二氧化矽水溶膠等存在於溶液中，故於乾燥時二氧化矽水溶膠等會使碳酸鈣緊密地凝集固化，難以粉碎之粗大粒子增大。含有如此之粗大粒子的碳酸鈣填充劑存在使聚合物之撕裂強度、耐撓曲龜裂性等降低之顧慮。

以本發明中所使用之掃描型電子顯微鏡進行觀察的改性碳酸鈣之平均粒徑，可於可發揮所需效果之範圍內進行設定，較好的是0.01~0.5 μm，更好的是0.01~0.3 μm，進而更好的是0.01~0.1 μm。

於粒徑過大之情形時，無法獲得具有充分耐磨耗性之橡膠組合物，故欠佳。另一方面，於粒徑過小之情形時，存在分散性變差，對橡膠成分之補強效果受損之顧慮，故欠佳。

改性碳酸鈣之BET比表面積較好的是5~120 m^2/g左右，更好的是10~120 m^2/g左右，進而更好的是60~110 m^2/g左右。

於BET比表面積為小於5 m^2/g之過小值之情形時，因無法獲得充分之耐磨耗性而欠佳；於大於120 m^2/g之情形時，因飛散性變得激烈，故欠佳。

於本發明中，利用脂肪酸類或樹脂酸類所進行之表面處理以及利用矽酸類所進行之表面處理的順序並無特別限

定，較好的是對原料(即未經處理)碳酸鈣，首先利用矽酸類進行表面處理後，再利用脂肪酸類或樹脂酸類進行表面處理。

硫化活性成分

本發明中所使用之硫化活性成分，若為可使橡膠等之硫化具有活性之成分，則並無特別限定，例如可列舉：有機矽烷化合物、有機鈦酸酯化合物、有機鋁酸酯化合物等。該等以外，亦可使用眾所周知之硫化促進劑、硫化促進助劑等。該等既可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

作為有機矽烷化合物，例如可使用作為矽烷偶合劑而為人所知者。作為矽烷偶合劑，可列舉：乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)矽烷、β-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、γ-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙-(3-[三乙氧基矽烷

基]-丙基)-二硫烷、雙-(3-[三乙氧基矽烷-丙基)-四硫烷(TESPT)等。該等既可單獨使用，或者亦可併用2種以上。

該等之中，較好的是使用γ-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙(3-[三乙氧基矽烷基]-丙基)-四硫烷。

作為有機鈦酸酯化合物，可調配先前調配於橡膠、塑膠中之任意鈦酸酯偶合劑，例如可列舉：異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基三(十二烷基苯磺醯基)鈦酸酯、異丙基三(二辛基焦磷醯氧基)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷酸醯氧基)鈦酸酯、四辛基雙(二-十三烷基亞磷酸醯氧基)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷酸醯氧基鈦酸酯、雙(二辛基焦磷醯氧基)羥乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷醯氧基)伸乙基鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯醯基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基異硬脂醯基二丙烯醯基鈦酸酯、異丙基三(二辛基亞磷酸醯氧基)鈦酸酯、異丙基三異丙苯基苯基鈦酸酯、異丙基三(N-醯胺基乙基·胺基乙基)鈦酸酯、二異丙苯基苯氧基乙酸酯鈦酸酯、二異硬脂醯基伸乙基鈦酸酯等。該等既可單獨使用，或者亦可併用2種以上使用。該等之中，較好的是異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯。

作為有機鋁酸酯化合物，可使用鋁酸酯偶合劑，例如可列舉乙醯烷氧基二異丙醇鋁。

矽酸及矽酸鹽

本發明中，作為與改性碳酸鈣分開調配於橡膠中之矽酸及矽酸鹽，例如可例示：濕式二氧化矽、乾式二氧化矽、膠質二氧化矽、溶膠-凝膠法二氧化矽、熔融二氧化矽、矽砂、白矽石、高嶺黏土、煅燒黏土、絹雲母、雲母、滑石、霞石正長岩等。該等既可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

經硫化活性成分處理之碳酸鈣的製備

本發明之調配有硫化活性成分之碳酸鈣組合物，可藉由混合上述改性碳酸鈣與硫化活性成分而製備。混合方法並無特別限定，一般而言，較好的是採用一面攪拌粉末改性碳酸鈣，一面添加液狀硫化活性成分進行混合之方法。

相對於整體(改性碳酸鈣與硫化活性成分之合計量)，硫化活性成分之含量為9.1~35重量%，較好的是9.1~30重量%，更好的是10~25重量%。

若硫化活性成分之含量不足9.1重量%，則必須將大量經硫化活性成分處理之碳酸鈣調配於橡膠等中，因此有補強性降低，或者焦化穩定性降低之顧慮。又，相反若硫化活性成分之含量超過35重量%，則存在無法保持粉末之性狀的情形。

橡膠組合物之製備

本發明之經硫化活性成分處理之碳酸鈣尤其是於調配於橡膠中之情形時，可獲得並不損及耐磨耗性，而改善防滑性、壓縮永久應變以及耐發熱性之效果，作為此種橡膠，例如可列舉天然橡膠、合成橡膠、乙烯-乙酸乙烯酯共聚

物(EVA)等。

作為合成橡膠，係使用可交聯之二烯系橡膠。作為合成橡膠之具體例，例如可列舉：順-1,4-聚異戊二烯、乳化聚合乙烯-丁二烯共聚物、溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚物、低順-1,4-聚丁二烯、高順-1,4-聚丁二烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物、氯丁二烯、鹵化丁基橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、丁基橡膠、聚胺酯橡膠、聚矽氧橡膠、氟橡膠、氯磺化聚乙烯、環氧氯丙烷橡膠、聚硫橡膠等。

上述橡膠中，尤其適合使用天然橡膠、順-1,4-聚異戊二烯、乳化聚合苯乙烯丁二烯共聚物、溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚物、低順-1,4-聚丁二烯以及高順-1,4-聚丁二烯。

橡膠既可使用上述天然橡膠或者二烯系合成橡膠中之1種，又，亦可混合2種以上使用。混合比可根據所要求之特性等而適當設定。

本發明之橡膠組合物係於橡膠成分中調配有矽酸及矽酸鹽以及上述經硫化活性成分處理之碳酸鈣者。

相對於橡膠成分100重量份，矽酸及矽酸鹽之調配量通常為0.1~100重量份，較好的是20~100重量份，更好的是20~90重量份。

於矽酸及矽酸鹽之調配量過少之情形時，因橡膠組合物之耐磨耗性降低，故欠佳；於過多之情形時，因橡膠之黏度上升，加工性變差，故欠佳。

關於經硫化活性成分處理之碳酸鈣之調配量，較好的是以相對於橡膠成分100重量份，硫化活性成分達到0.1~20

重量份之方式進行調配，更好的是0.5~20重量份，進而更好的是1~10重量份。

若經硫化活性成分處理之碳酸鈣之調配量過少，則就無法改善橡膠調配時之補強性之方面而言欠佳，若過多，則橡膠組合物之成本提高，故欠佳。

又，本發明之橡膠組合物中可根據需要而進一步添加眾所周知之調配劑。例如可適當併用氧化鈦、沈降性硫酸鋇、重晶石、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳黑等其他填充劑。進而，亦可根據需要而調配加工處理油、抗氧化劑、抗老化劑、活性劑、硬脂酸、氧化鋅、蠟等添加劑以及DCP、硫、硫化促進劑等硫化劑等。

本發明之橡膠組合物可藉由將橡膠成分、濕式二氧化矽以及經硫化活性成分處理之碳酸鈣，與根據需要而選擇之其他調配劑進行混煉、加熱、擠出、硫化等而製造。

作為混煉之條件，並無特別限制，可根據目的適當選擇投入至混煉裝置中之體積、轉子之旋轉速度、風筒壓力等、混煉溫度、混煉時間、混煉裝置之種類等各條件。混煉裝置並無特別限制，可使用密閉式或者開放式之任一者，例如通常用於混煉橡膠組合物的眾所周知之混煉裝置，具體而言可列舉：班伯里混煉機(Banbury mixer，註冊商標)、Intermix(註冊商標)、捏合機、滾筒等。

作為加熱條件，並無特別限制，可根據加熱溫度、加熱時間、加熱裝置等各條件而適當選擇。作為加熱裝置，例如可列舉通常用於加熱橡膠組合物之研磨機(mill)等。

作為擠出條件，並無特別限制，可根據目的而適當選擇擠出時間、擠出速度、擠出裝置、擠出溫度等各條件。作為擠出裝置，例如可列舉通常用於擠出橡膠組合物之擠出機等。擠出溫度可適當決定。

對進行硫化之裝置、方式、條件等並無特別限制，可根據目的而適當選擇。作為進行硫化之裝置，例如可列舉利用金屬模具之成形硫化機等。作為硫化條件，硫化溫度通常為100~190℃。

實施例

以下，根據實施例具體說明本發明，本發明並非限定於以下實施例。

[改性碳酸鈣之製備]

將BET比表面積為75 m^2/g之合成碳酸鈣漿料一面均勻攪拌一面加熱至40℃。相對於該合成碳酸鈣100重量份，於室溫下添加以水稀釋至十倍之矽酸鈉(和光純藥製造)水溶液7重量份，導入稀鹽酸，於碳酸鈣表面生成二氧化矽層。繼而，相對於該合成碳酸鈣100重量份，添加加熱攪拌至90℃而皂化之混合脂肪酸(油酸、硬脂酸、棕櫚酸(和光純藥製造))5重量份，繼而，進行脫水、乾燥、粉碎，獲得具有脂肪酸層之碳酸鈣粉末(平均一次粒徑為0.02 μm)。將所獲得之碳酸鈣設為改性碳酸鈣。

[經硫化活性成分處理之碳酸鈣的製備]

使用上述改性碳酸鈣、以下之二氧化矽及作為硫化活性成分之矽烷偶合劑(TESPT)，以如下方式製備經硫化活性

成分處理之碳酸鈣。

·矽烷偶合劑：雙-(3-[三乙氧基矽烷基]-丙基)四硫烷(TESPT)，Degussa公司製造

·二氧化矽：白碳，吸油量為200 ml/100 g，商品名「Nipsil VN3」、日本二氧化矽工業(股)製造

·經硫化活性成分處理之碳酸鈣A(比較)

將作為粉末成分之改性碳酸鈣於高速混合機中攪拌混合，一面攪拌一面以噴霧器噴霧硫化活性成分，使之含量成為1重量%，進一步混合。將所獲得之碳酸鈣設為經硫化活性成分處理之碳酸鈣A。

·經硫化活性成分處理之碳酸鈣B(本發明)

將作為粉末成分之改性碳酸鈣於高速混合機中攪拌混合，一面攪拌一面以噴霧器噴霧硫化活性成分，使之含量成為10重量%，進一步混合。將所獲得之碳酸鈣設為經硫化活性成分處理之碳酸鈣B。

·經硫化活性成分處理之碳酸鈣C(本發明)

將作為粉末成分之改性碳酸鈣於高速混合機中攪拌混合，一面攪拌一面以噴霧器進行噴霧，使硫化活性成分之含量成為20重量%，進一步混合。將所獲得之碳酸鈣設為經硫化活性成分處理之碳酸鈣C。

·經硫化活性成分處理之碳酸鈣D(本發明)

將作為粉末成分之改性碳酸鈣於高速混合機中攪拌混合，一面攪拌一面以噴霧器噴霧硫化活性成分，使之含量成為30重量%，進一步混合。將所獲得之碳酸鈣設為經硫

化活性成分處理之碳酸鈣D。

·經硫化活性成分處理之碳酸鈣＋二氧化矽E(比較)

將作為粉末成分之改性碳酸鈣及二氧化矽，以90：10之重量比投入高速混合機中，攪拌混合。一面攪拌一面以噴霧器噴霧硫化活性成分，使之含量達50重量%，進一步混合。將所獲得之碳酸鈣設為經硫化活性成分處理之碳酸鈣＋二氧化矽E。

·經硫化活性成分處理之碳酸鈣F(比較)

將作為粉末成分之改性碳酸鈣於高速混合機中攪拌混合，一面攪拌一面以噴霧器噴霧硫化活性成分，使之含量達50重量%，進一步混合。將所獲得之碳酸鈣設為經硫化活性成分處理之碳酸鈣F。

[橡膠組合物之製備]

將上述各經硫化活性成分處理之碳酸鈣調配於橡膠成分中，以製備橡膠組合物。作為橡膠成分，係使用以下之NBR、BR、NR，作為其他添加劑，係使用氧化鋅、硬脂酸、濕式二氧化矽、抗老化劑、PEG、Si69(TESPT)、硫化促進劑DM、硫化促進劑M、硫化促進劑TS以及硫。作為橡膠藥品，具體係使用以下者。

於表1中，經硫化活性成分處理之碳酸鈣係相對於橡膠100重量份，添加1重量份TESPT。

(橡膠組合物之組成)

NBR：10重量份

BR：85重量份

NR：5重量份

氧化鋅：5重量份

硬脂酸：1重量份

PEG：5重量份

濕式二氧化矽：如表1所示

Si69：1重量份

抗老化劑：1重量份

硫化促進劑DM：1.5重量份

硫化促進劑M：0.3重量份

硫化促進劑TS：0.2重量份

硫：2重量份

經硫化活性成分處理之碳酸鈣A~E：如表1所示

·NBR：中高腈含量之NBR，商品名「Nipol 1042」，丙烯腈含量為33%，日本Zeon製造。

·BR：丁二烯橡膠，商品名「BR01」，JSR製造。

·NR：SMR-L，標準馬來西亞橡膠。

·抗老化劑：商品名「BHT」，大內新興化學工業(股)製造。

·硫化促進劑DM：商品名「Nocceler DM」，大內新興化學工業(股)製造。

·硫化促進劑M：商品名「Nocceler M」，大內新興化學工業(股)製造。

·硫化促進劑TS：商品名「Nocceler TS」，大內新興化學工業(股)製造。

·PEG：商品名「PEG4000」，和光純藥製造，試劑特級。

於表2中，經硫化活性成分處理之碳酸鈣係相對於橡膠100重量份，添加5重量份之TESPT。

(橡膠組合物之組成)

S-SBR：100重量份

氧化鋅：4重量份

硬脂酸：2重量份

PEG：5

濕式二氧化矽：如表2所示

Si69：5重量份

抗老化劑：1重量份

硫化促進劑D：1重量份

硫化促進劑CZ：1重量份

硫：2重量份

經硫化活性成分處理之碳酸鈣B~E：如表2所示

S-SBR：溶液聚合SBR，商品名「SL552」，JSR製造。

·硫化促進劑D：商品名「Nocceler D」，大內新興化學工業(股)製造。

·硫化促進劑CZ：商品名「Nocceler CZ」，大內新興化學工業(股)製造。

·環烷油：商品名「NP-24」，出光興產製造。

混合至橡膠成分中，係使用8英吋之雙輥進行。對所獲得之橡膠組合物，將以JSR型硫化儀(curelastometer)

(160℃)算出之最佳硫化時間tc(90)作為基礎進行加壓硫化，獲得厚度為2 mm之橡膠片材。

[橡膠組合物之評價]

對由實施例1~7以及比較例1~7之各橡膠組合物獲得之橡膠片材，利用以下方法測定拉伸試驗、壓縮永久應變、耐磨耗性、防滑性。

1.拉伸試驗

根據JIS K 6251中所規定之方法，使用Schopper抗拉試驗機，於23℃下測定300%模數(伸長300%時之應力除以剖面積而得之值)。

2.壓縮永久應變

根據JIS K 6262中所規定之方法，將大型試驗片壓縮25%，於該狀態下保持24小時。經過24小時後，去除外力，進一步靜置30分鐘，測定此時之試驗片的厚度。根據JIS K 6262, 5.5標記結果。

3.耐磨耗性

使用島津製作所製造之亞康(Akron)耐磨試驗機，於荷重為6lb，角度為15°之條件下，以預先摩擦200次、正式摩擦1000次來調查磨耗容積。

4.防滑性

於PVC板上設置試驗片(30×20×2 mm)，將6 g之錘設置於試驗片之上部。緩慢增大PVC板之傾斜角度，將試驗片開始滑動之傾斜角度作為起滑角，作為防滑性而進行評價。

5.耐發熱性

根據JIS K 6265中所規定之方法，使用撓度計，測定自初始溫度40℃之發熱溫度以及永久應變。試驗片係使用直徑為17.80 mm、高度為25.0 mm之圓柱狀者，以每分鐘1800次、4 m/m之衝程賦予靜態壓縮應力1 MPa，測定經過25分鐘時之發熱溫度(Δt)。

將評價結果示於表1、2中。

[表 1]

	硫化活性成分含量(重量%)	性狀		實施例					比較例				
				實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
二氧化矽		粉末狀	[重量份]	50	43	50	50	48.2	50	50	50	-	50
經硫化活性成分處理之碳酸鈣A	1	粉末狀	[重量份]	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣B	10	粉末狀	[重量份]	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣C	20	粉末狀	[重量份]	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣D	30	粉末狀	[重量份]	-	-	-	3.3	3.3	-	-	-	-	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣＋二氧化矽E	50	粉末狀	[重量份]	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣F	50	糊狀	[重量份]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
硫化活性成分(100%濃度)	-	液狀	[重量份]	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
160℃下加壓硫化			[min]	5	5	5	5	5	5	5	無法混練	5	5
300%模數			[Mpa]	13.4	10.5	11.0	12.1	11.0	10.6	11.8		7.4	11
壓縮永久應變			[%]	42.2	41.6	42.0	45.0	44.2	48.4	48.1		65.4	48.5
耐磨耗性			[cc]	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02		0.21	0.03
防滑性(角度)			[度]	37	41	40	30	33	26	28		47	27
計量時以及混練時之操作性				○	○	○	○	○	×	○	×	○	×

如表1所明示，根據本發明而得之實施例1~5之經硫化活性成分處理之碳酸鈣為粉末狀，與比較例1及比較例5相比，易於計量。又，混煉時之操作性以及加工性優異，調配於橡膠中時，並不損及模數、耐磨耗性，可改善防滑性、壓縮永久應變。

比較例2中，係於以90:10之重量比混合改性碳酸鈣及二氧化矽之混合物中，以其含量達50重量%之方式混合硫化活性成分而得者，但於壓縮永久應變以及防滑性方面，並未確認改善效果。

比較例3係將硫化活性成分設為1重量%，但因二氧化矽及碳酸鈣之調配量增多，故對橡膠之混煉變得困難。

比較例4係使用硫化活性成分之處理量為1重量%的比較之經硫化活性成分處理之碳酸鈣，雖防滑性良好，但耐磨耗性顯著下降。

比較例5係含有50重量%之硫化活性成分者，但無法保持粉末狀形態，形成糊狀，因此計量或橡膠混煉時之加工性非常不良。又，並未確認耐磨耗性以及防滑性之改善效果。

[表 2]

	硫化活性成分含量(重量%)	性狀		實施例		比較例	
				實施例6	實施例7	比較例6	比較例7
二氧化矽		粉末狀	[重量份]	14.8	40.8	46	50
經硫化活性成分處理之碳酸鈣B	10	粉末狀	[重量份]	50	-	-	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣D	30	粉末狀	[重量份]	-	16.7	-	-
經硫化活性成分處理之碳酸鈣＋二氧化矽E	50	粉末狀	[重量份]	-	-	10	-
硫化活性成分(100%濃度)	-	液狀	[重量份]	-	-	-	5
160℃下加壓硫化			[min]	30	30	30	30
300%模數			[Mpa]	8.7	8.4	8.1	8.1
壓縮永久應變			[%]	32.0	33.0	40.5	42.5
耐發熱性			[cc]	12	14	15	21
計量時以及混練時之操作性				○	○	○	×

如表2所明示，根據本發明而得之實施例6~7之經硫化活性成分處理之碳酸鈣為粉末狀，與比較例7相比，易於計量。又，混煉時之操作性以及加工性優異，調配於橡膠中時，不會使模數下降，可改善耐發熱性、壓縮永久應變。

比較例6係於以90：10之重量比混合改性碳酸鈣及二氧化矽之混合物中，以使其含量達到50重量%之方式混合硫化活性成分而得者，雖然耐發熱性良好，但於壓縮永久應變方面並未確認有顯著之改善效果。

如上所述可知，本發明之經硫化活性成分處理之碳酸鈣易於計量，且在調配於橡膠中之情形時，混煉時之操作性以及加工性優異，進而模數、耐磨耗性、防滑性、耐發熱性良好。

可期待將本發明之經硫化活性成分處理之碳酸鈣進一步用於鞋底、輪胎等橡膠製品。

五、中文發明摘要：

本發明係獲得一種經硫化活性成分處理之碳酸鈣，其於調配於橡膠中之情形時，加工性(處理性)良好，且可於不使橡膠之補強性降低之情況下，最大限度地表現出防滑性等由碳酸鈣引起之優點。

該經硫化活性成分處理之碳酸鈣之特徵在於：於利用脂肪酸類或樹脂酸類以及矽酸類進行表面處理之平均一次粒徑為0.01~0.5 μm之改性碳酸鈣中，混合常溫下為液體之硫化活性成分，以使其含量達到9.1~35重量%。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種經硫化活性成分處理之碳酸鈣，其特徵在於：於以脂肪酸類或樹脂酸類以及矽酸類進行表面處理之平均一次粒徑為0.01~0.5 μm之改性碳酸鈣中，混合常溫下為液體之硫化活性成分，使其含量達到9.1~35重量%。
2. 如請求項1之經硫化活性成分處理之碳酸鈣，其中硫化活性成分係選自有機矽烷化合物、有機鈦酸酯化合物以及有機鋁酸酯化合物中的至少1種。
3. 一種橡膠組合物，其特徵在於：使橡膠中含有如請求項1至2中任一項之經硫化活性成分處理之碳酸鈣、矽酸及矽酸鹽。
4. 如請求項3之橡膠組合物，其中相對於橡膠成分100重量份，調配有矽酸及矽酸鹽0.1~100重量份。
5. 如請求項3或4之橡膠組合物，其中以相對於橡膠成分100重量份，以使硫化活性成分成為0.1~20重量份之方式，含有經硫化活性成分處理之碳酸鈣。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)