(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C01B 33/021

(45) 공고일자 2004년12월04일
(11) 등록번호 10-0459962
(24) 등록일자 2004년11월25일

(21) 출원번호 10-1999-0037100
(22) 출원일자 1999년09월02일

(65) 공개번호 10-2000-0022875
(43) 공개일자 2000년04월25일

(30) 우선권주장 19840153.1 1998년09월03일 독일(DE)

(73) 특허권자 데구사 악티엔게젤샤프트
독일 40474 뒤셀도르프 베니히젠플라츠 1

(72) 발명자 블루메안케
독일데-50374에르프트슈타트엘데르바흐벡2

프로인트부르크하르트
독일데-50374에르프트슈타트퀼너링90

슈바이거베른하르트
독일데-50374에르프트슈타트드로셀벡26에프

시라이무스타파
독일데-53127본미카엘-레베일리-슈트라쎄14

우를란트슈테판
독일데-51143퀼른루르벡113

(74) 대리인 이병호
김영관
홍동오

심사관 : 이종국

(54) 침강 규산

요약

본 발명은, 알칼리성 규산염을 60 내지 95℃의 온도 및 7.0 내지 10.0의 pH에서 지속적으로 교반하면서 무기산 및 황산알루미늄 용액과 반응시키고, 40 내지 110g/ℓ의 고체 농도에 이르기까지 계속 반응시킨 다음, pH를 3 내지 5의 값으로 조절하고, 침강 규산을 여과하고, 세척한 다음, 건조시키고, 임의로 분쇄시키거나 조립(granulation)함으로써 제조되는 침강 규산에 관한 것으로, 이의 매개변수는 다음과 같다:
BET 표면적 80 내지 180㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 139㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스(Sears) 수
(0.1N NaOH의 소모량) 5 내지 25㎖
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 5 중량% 미만
wk 계수 3.4 미만

분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 100㎛.
당해 물질은 고무 혼합물에서 충전제로서 사용될 수 있다.

대표도

도 1

색인어

침강 규산, wk 계수, CTAB 표면적, BET 표면적, 고무 혼합물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 레이저 회절법에 의한 울트라실(Ultrasil) VN 2에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.
도 2는 레이저 회절법에 의한 페르카실(Perkasil) KS 300에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.
도 3은 레이저 회절법에 의한 실시예 1의 발명에 따르는 규산에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.
도 4는 레이저 회절법에 의한 히실(Hisil) 233에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.
도 5는 레이저 회절법에 의한 실시예 4의 발명에 따르는 규산에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.
도 6은 레이저 회절법에 의한 실시예 2의 발명에 따르는 규산에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.
도 7은 wk 계수의 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 침강 규산, 이의 제조방법 및 고무 혼합물에서의 이의 용도에 관한 것이다.
침강 규산을 고무 혼합물로 혼입시키는 것은 공지되어 있다[참조: Wolff, Kautschuk, Gummi, Kunstst. 7 (1988) p. 674]. 침강 규산은 고무 혼합물에 사용되는 경우 신속하게 분산될 수 있어야 한다. 침강 규산은 종종 불량한 분산성으로 인해 타이어 혼합물에 사용될 수 없다.
WO 제95/09128호에는 타이어에 사용 가능한 침강 규산이 기재되어 있다. 그러나, 타이어 카커스(carcass)에서의 이의 용도는 언급되어 있지 않다.
타이어 산업에 대한 요구사안이 보다 엄격해져서, 이러한 침강 규산의 분산성이 개선되더라도 타이어 접지면에 사용하기에는 더 이상 충분하지 않다.
WO 제96/30304호에는 타이어 접지면에 분산 가능한 침강 규산이 기재되어 있다.
WO 제96/30304호에 기재되어 있는 공지된 침강 규산을 사용하면, 카본 블랙으로 충전된 타이어에 비해 타이어의 주행 저항(rolling resistance)을 20 내지 30% 감소시킬 수 있다. 이로써 연료를 약 5% 절감할 수 있다.
상이한 타이어 성분이 자동차 타이어의 주행 저항에 다양한 비율로 기여한다:
접지면: 50%
벨트: 20%
카커스: 10%
측벽: 10%
타이어 비드: 5%
내부층: 5%
화물차 타이어에서, 주행 저항에 대한 각각의 타이어 단편의 비율은 자동차 타이어에서의 분포와 상이하다:
접지면: 30%
벨트: 20%
카커스: 24%
측벽: 10%
타이어 비드: 16%

주행 저항에 기여하는 비율의 이러한 분포는 자동차 타이어에서는 주행 저항의 50%, 화물차 타이어에서는 심지어 주행 저항의 70%까지도 타이어 카커스의 구조적 부품에 기인함을 나타낸다. 지금까지는, 카본블랙이 타이어 카커스에서 활성 충전제로서 압도적으로 사용되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 타이어 카커스에서 사용하기 위한 침강 규산을 개발하여 주행 저항을 추가로 현저히 감소시키는 것에 관한 것이다. 타이어 카커스에서의 침강 규산의 용도에 대한 필수 조건은 이의 용이한 분산성이다.
자동차 산업의 일부 분야에서는 주행 저항을 추가로 약 10% 감소시킬 것을 요구한다. 지금까지는 이를 달성할 수가 없었다.
화물차 타이어 소비자는 또한 화물차 타이어의 사용 수명의 증가를 요구하고 있다. 본 발명에 따르는 침강 규산을 사용하면 이러한 요구를 또한 충족시킴과 동시에, 발열량을 감소시킨다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, Al_2O_3 함량이 0.2 내지 5.0중량%이고 wk 계수가 3.4 미만임을 특징으로 하는 침강 규산을 제공한다.
본 발명에 따르는 침강 규산의 BET 표면적은 80 내지 180㎡/g일 수 있다.
본 발명에 따르는 침강 규산의 CTAB 표면적은 80 내지 139㎡/g일 수 있다.
본 발명에 따르는 침강 규산은 다음과 같은 물리-화학적 데이터로 특징지워진다:
BET 표면적 80 내지 180㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 139㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스(Sears) 수
(0.1N NaOH의 소모량) 5 내지 25㎖
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 5 중량% 미만
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 100㎛.
물리-화학적 데이터는 다음 방법을 사용하여 측정한다:
BET 표면적: ISO 5794/부록 D에 따라 면적측정기(Areameter, Fa. Strohlein)로 측정
CTAB 표면적: 문헌[참조: Jay, Janzen and Kraus, 'Rubber Chemistry and Technology' 44 (1971) 1287]에 따라 pH 9에서 측정
시어스 수: 문헌[참조: G. W, Sears, Analyt. Chemistry 12 (1956) 1982]에 따라 측정
DBP 수: ASTM D 2414-88에 따라 측정
wk 계수: 실라스 입도분석기(Cilas Granulometer) 1064 L(설명에 대해서는 아래 참조)
본 발명에 따르는 침강 규산은 바람직한 양태에서 다음과 같은 물리-화학적 데이터를 나타낼 수 있다:
BET 표면적 90 내지 150㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 130㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스 수 5 내지 25㎖
(0.1N NaOH의 소모량)
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 2 중량% 미만
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 30㎛.
본 발명에 따르는 침강 규산은 특히 바람직한 양태에서 다음과 같은 물리-화학적 데이터를 나타낼 수 있다:
BET 표면적 90 내지 150㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 130㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스 수 5 내지 25㎖
(0.1N NaOH의 소모량)
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 0.2 내지 0.66 중량%
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 30㎛.

본 발명은 또한, 알칼리 규산염을 60 내지 95℃의 온도 및 7.0 내지 11.0의 pH에서 지속적으로 교반하면서 무기산 및 황산알루미늄 용액과 반응시키고, 40 내지 110g/ℓ의 고체 농도에 이르기까지 계속 반응시키고, pH를 3 내지 5의 값으로 조절한 다음, 침강 규산을 여과하고, 세척한 다음, 건조시키고, 임의로 분쇄하거나 조립함을 특징으로 하는 침강 규산의 제조방법으로서, 침강 규산의 물리-화학적 매개 변수가 다음과 같은 제조방법을 제공한다:
BET 표면적 80 내지 160㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 140㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스 수 5 내지 25㎖
(0.1N NaOH의 소모량)
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 0.2 내지 5 중량%
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 100㎛.
특별한 개질방법에서, 수 유리(water glass), 황산알루미늄 용액 및 황산의 첨가를 30 내지 90분 동안 중단한 다음, 지속한다.
바람직한 양태에서, 시판 중인 나트륨 수 유리(모듈러스 3.2 내지 3.5)를 pH 7.5 내지 10.5에서 황산과 반응시킬 수 있으며, 나트륨 수 유리 중의 일부를 미리 첨가하여 반응 용기 중의 pH를 조절한다. 수 유리와 황산을 120분 이하의 시간 동안 첨가하고, 특별한 변형방법에서는 첨가를 30 내지 90분 동안 중단한 후, 반응 혼합물을 pH 3 내지 5로 산성화하고, 여과한 다음, 세척하고, 건조시킬 수 있다.
특별히 우수한 분산성을 수득하기 위하여, 바람직하게는 나트륨 수 유리와 황산을 40 내지 90분 동안 동시에 첨가한다. 규산 표면은 침강 기간을 통해 조절될 수 있다.
챔버 필터 프레스, 막 필터 프레스, 밴드 필터, 회전식 필터, 자동 막 필터 프레스 또는 당해 필터들 중의 두 가지 필터의 조합물이 여과공정에 사용될 수 있다.
공기 건조기, 랙 건조기(rack drier), 플래쉬 건조기(flash drier), 스핀-플래쉬 건조기 또는 유사 장치가 건조에 사용될 수 있다.
본 발명의 추가의 양태에서, 액화 필터 케이크를 분무기 또는 이중 물질 노즐 또는 단일 물질 노즐 및/또는 통합 유동층이 장착된 분무 건조기로 건조시킬 수 있다.
롤러 형태의 압축기 또는 유사 장치가 조립(granulation)하는 데 사용될 수 있다.
특히 바람직한 개질방법에서, 침강 규산을 플래쉬 건조로 건조시킬 수 있다.
본 발명에 따르는 침강 규산은 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 유기 실란으로 개질될 수 있다.

화학식 1

$$[R^1_n\text{-}(RO)_{3-n}Si\text{-}(Alk)_m\text{-}(Ar)_p]_q[B]$$

화학식 2

$$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}(알킬)$$

화학식 3

$$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}(알케닐)$$

위의 화학식 1 내지 화학식 3에서,
B는 -SCN, -SH, -Cl, $-NH_2$ (q가 1인 경우) 또는 $-S_x$-(q가 2인 경우)이고,
R 및 R^1은 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹, C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 페닐 라디칼이고, 모든 라디칼 R 및 R^1은, 각각의 경우, 동일하거나 상이하고,
n은 0, 1 또는 2이고,
Alk는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 측쇄 2가 탄화수소 라디칼이고,
m은 0 또는 1이고,
Ar은 탄소수 6 내지 12, 바람직하게는 6의 아릴렌 라디칼이고,
p는 0 또는 1이며, 단 p와 n은 동시에 0은 아니고,
x는 2 내지 8의 정수이고,
알킬은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 8의 직쇄 또는 측쇄 1가 포화 탄화수소 라디칼이고,
알케닐은 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 8의 직쇄 또는 측쇄 1가 불포화 탄화수소 라디칼이며,
q는 1 또는 2이다.
표 1에 기재되어 있는 실란이 바람직하게 사용될 수 있다:

[표 1]

실란

데구사 상품명	화학명	화학식	CAS-No.	EINECS	TSCA/MITI
Si 69	비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설판	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	40372-72-3	254-896-5	기재됨/2-3124
Si 108	옥틸트리메톡시실란	$(CH_3O)_3Si-C_8H_{17}$	3069-40-7	221-388-7	기재되지 않음
Si 116	헥사데실트리메톡시실란	$(CH_3O)_3Si-C_{16}H_{33}$	16415-12-6	240-464-3	PMN/---
Si 118*	옥타데실트리메톡시실란	$(CH_3O)_3Si-C_{18}H_{37}$	3069-42-9	221-339-2	기재됨/---
Si 203	프로필트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-C_3H_7$	2550-02-9	219-842-7	기재됨/---
Si 208	옥틸트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-C_8H_{17}$	2943-75-1	220-941-2	기재됨/---
Si 230	3-클로로프로필트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-Cl$	5089-70-3	225-805-6	기재됨/---
Si 255*	에틸(3-트리에톡시실릴프로필)카바메이트	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-NHCOOC_2H_5$	17945-05-0	241-872-4	기재됨/---
Si 264	3-티오시아네이토프로필트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-SCN$	34708-08-2	252-161-3	기재됨/---
Si 266*	비스(트리에톡시실릴프로필)디설판	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	56706-10-6	260-350-7	기재되지 않음
Si 270*	에탄올/물중의 (3-트리에톡시실릴프로필)트리메틸암모늄클로라이드	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3Cl^-$	84901-27-9	284-463-6	기재되지 않음
Si 275*	메틸옥타데실암모늄클로라이드	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2(C_{18}H_{37})Cl^-$	62117-57-1	263-413-7	기재되지 않음
믹실(Mixil)™N 50*:	3-아미노프로필트리에톡시실란/	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2/$	919-30-2/	213-048-4/	기재됨/2-2061
Si 251/Si 252	비스(3-트리에톡시실릴프로필)아민	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	1347-18-2	236-818-1	
Si 216	헥사데실트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-C_{16}H_{33}$			

실란 에멀션

데구사 상품명	활성 성분	화학식	CAS-No.	EINECS	TSCA
WS 374	비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설판	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	40372-72-3	254-896-5	기재됨
WS 405	옥틸트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-C_8H_{17}$	2943-75-1	220-941-2	기재됨
WS 431	헥사데실트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-C_{16}H_{33}$	16415-13-7	240-465-9	기재되지 않음
WS 650	3-티오시아네이토프로필트리에톡시실란	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-SCN$	34708-08-2	252-161-3	기재됨

* 제한된 이용성

유기 실란을 사용한 개질은 침강 규산 100부에 대하여 0.5 내지 50부, 특히 2 내지 15부의 양으로 수행될 수 있으며, 이때 침강 규산과 유기 실란 사이의 반응은 분무한 후에 혼합물을 템퍼링(tempering)하거나 실란 및 규산 현탁액을 혼합한 후에 건조시키고 템퍼링함으로써 혼합물의 제조 동안에(동일 반응계 내에서) 또는 반응계 외부에서(예비 개질됨) 수행될 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 비스(트리에톡시실릴프로필) 테트라설판[상표명: Si 69, 제조원: 데구사 아게(Degussa AG)]이 실란으로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따르는 침강 규산은 실란을 개질시키거나 개질시키지 않으면서, 분말, 마이크로비드 또는 과립으로서, 고무 100중량부에 대하여 2 내지 200부의 양으로 가황성 고무 혼합물에 강화 충전제로서 혼입될 수 있다.

위에서 언급한 실란을 규산과 함께 고무 혼합물에 하나 이상 첨가하는 공정을 본 발명에 따라 수행할 수 있고, 충전제와 실란 사이의 반응은 승온에서(동일 반응계 내에서의 개질) 또는 이미 예비 개질된 형태로(예를 들면 DE-PS 제4004 781호) 혼합 공정 동안에 발생할 수 있으며, 즉 두 반응물은 혼합물의 실제로 제조되는 반응계 외부에서 반응된다.

추가의 가능성은 침강 규산을 침강 규산 100부에 대하여 0.5 내지 50부, 특히 2 내지 15부의 양의 오가노실록산으로 개질시키는 것이며, 이때 침강 규산과 유기 실란 사이의 반응은 혼합물을 분무한 후에 템퍼링하거나 실란과 규산 현탁액을 혼합한 후에 건조시키고 템퍼링함으로써 혼합물의 제조 동안에(동일 반응계 내에서) 또는 반응계 외부에서 수행된다.

화학식 1 내지 화학식 3에 따르는 유기 실란을 포함하거나 포함하지 않으면서 본 발명에 따르는 규산만을 충전제로서 함유하는 혼합물 외에, 고무 혼합물은 강화 효과가 더 크거나 작은 하나 이상의 충전제로 추가로 충전될 수 있다. 예를

들면, 실란을 포함하거나 포함하지 않으면서 카본 블랙(예: 노, 기체, 화염, 아세틸렌 카본 블랙)과 본 발명에 따르는 규산과의 블렌드 뿐만 아니라 천연 충전제, 예를 들면, 점토, 실리카 초크, 추가로 공지되어 시판 중인 규산, 및 본 발명에 따르는 규산이 사용될 수 있다.
이러한 경우, 블렌드 비는, 유기 실란을 측정하는 경우에서와 같이, 최종 고무 혼합물에서 수득되는 특성 스펙트럼에 따라 조절된다. 위에서 언급한 기타 충전제에 대한 본 발명에 따르는 침강 규산의 비는 5 내지 95%일 수 있다.
본 발명에 따르는 규산, 유기 실란 및 기타 충전제 외에, 탄성중합체가 고무 혼합물의 추가의 중요 성분을 형성한다.
본 발명에 따르는 규산은 퍼옥사이드와 가교결합할 수 있는 고무 뿐만 아니라 촉진제/황과 가교결합할 수 있는 고무의 모든 형태로 사용될 수 있다. 이와 관련하여 언급 가능한 탄성중합체는 개별적인 중합체 또는 다른 고무와의 블렌드로서, 오일 연장되거나 연장되지 않은 천연 탄성중합체 및 합성 탄성중합체, 예를 들면, 천연 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔-스티렌 고무, 특히 용액 중합에 의해 제조된 SBR 뿐만 아니라, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무, 부틸 고무 및 에틸렌, 프로필렌 및 공액된 디엔의 삼원공중합체이다. 또한, 추가로 카복실 고무, 에폭사이드 고무, 트랜스-폴리펜테나머, 할로겐화 부틸 고무, 2-클로로-부타디엔 고무, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및, 임의로 또한, 천연 고무 뿐만 아니라 개질된 천연 고무의 화학적 유도체가 위에서 언급한 고무와의 고무 혼합물에 적합하다.
가소제, 안정화제, 활성화제, 안료, 산화방지제 및 가공 조제 등의 추가의 첨가제가 통상적인 양으로 사용될 수 있다.
실란을 포함하거나 포함하지 않는 본 발명에 따르는 침강 규산은 모든 고무 적용물, 특히 타이어, 무엇보다도 타이어 카커스 뿐만 아니라, 예를 들면, 컨베이어 벨트, 씰, V-벨트, 호스, 구두 밑창 등에 사용될 수 있다.
본 발명에 따르는 침강 규산은 배터리 분리기, 실리콘 고무 및 지지 규산에 추가로 사용될 수 있다.
중합체 혼합물에서 우수한 특성 스펙트럼을 수득하기 위하여, 침강 규산을 매트릭스, 즉 중합체에 분산시키는 것이 결정적으로 중요하다.
wk 계수는 침강 규산의 분산성의 척도라는 것이 밝혀졌다.
wk 계수는 다음과 같이 측정된다.
측정은 레이저 회절 원리를 기본으로 하며, CILAS 입도분석기 1064 L이 측정에 사용된다.
측정하기 위해, 침강 규산 1.3g을 물 25㎖에 첨가하고 100W(펄스율 90%)에서 초음파로 4½분 동안 처리한다. 이어서, 용액을 측정 셀로 이동시키고 추가로 1분 동안 초음파로 처리한다.
초음파로 처리하는 동안 샘플에 대해 상이한 각도로 배열된 2개의 레이저 다이오드를 사용하여 검출한다. 레어저 빔은 광 회절 원리에 따라 회절된다. 수득한 회절 패턴을 컴퓨터로 평가한다. 당해 방법으로 광범위한 측정 범위(약 40 내지 500㎛)에 걸쳐 입자 크기 분포를 측정할 수 있다.
이와 관련된 필수적인 점은, 초음파에 의해 공급된 에너지가 타이어 산업에서 사용되는 공업용 혼합 장치에서 기계력에 의해 공급된 에너지를 가장한다는 것이다.
본 발명에 따르는 침강 규산과 비교용 침강 규산의 입자 크기 분포의 측정 결과는 도 1 내지 도 6에 나타내었다.
곡선으로부터 입자 크기 분포의 제1 최대치가 약 1.0 내지 100㎛ 범위이고, 추가의 최대치가 1.0㎛ 미만의 범위임을 알 수 있다. 1.0 내지 100㎛ 범위에서의 피크는 초음파 처리 후의 분쇄되지 않은 규산 입자의 비율을 나타낸다. 매우 거친 이들 입자는 고무 혼합물에 불량하게 분산된다. 사실상 더욱 작은 입자 크기(1.0㎛ 미만)에 상응하는 제2 피크는 초음파 처리 동안 분쇄된 규산 입자의 비율을 나타낸다. 이러한 매우 작은 입자는 고무 혼합물에 매우 잘 분산될 수 있다.
wk 계수는, 최대 범위가 1.0㎛ 미만(A')인 분해 입자(A)의 피크 높이에 대한, 최대 범위가 1.0 내지 100㎛(B')인 미분해 입자(B)의 피크 높이의 비율을 나타낸다.
도 7에 대한 개략도는 이러한 관계를 설명한다.
따라서, wk 계수는 침강 규산의 '분해성'(= 분산성)의 척도이다. 침강 규산은 wk 계수가 작을수록, 즉 고무 속으로 혼입하는 동안 분해되는 입자가 더 많을수록 더욱 쉽게 분산된다는 것이 밝혀졌다.
본 발명에 따르는 규산의 wk 계수는 3.4 미만이다. 본 발명에 따르는 침강 규산의 미분해 입자의 최대 입자 크기 분포 범위는 1.0 내지 100㎛이다. 본 발명에 따르는 침강 규산의 분해 입자의 최대 입자 크기 분포 범위는 1.0㎛ 미만이다.
공지된 침강 규산의 wk 계수 및 CILAS 입도분석기 1064 L로 측정한 입자 크기 분포의 다른 최대값은 사실상 더 높으므로, 분산성이 보다 더 불량하다.
침강 규산의 분산성은 분산 계수 D로 표시된다. 이는 다음의 수학식 1 및 수학식 2에 따라 측정된다.

수학식 1

$$D[\%] = \frac{\text{입자 면적의 합계} / \text{상 면적} \times 10000 \times \text{메달리아}(Medalia)\ \text{인자}}{\text{충전제 용적} \times \text{상 면적}}$$

수학식 2

$$\text{메달리아 인자} = \frac{\text{충전제 용적}/100 + 0.78}{2}$$

가황물의 연마된 부분에 대하여 150배 배율로 광 검경법(light microscopy)으로 평가한다. 크기가 28㎛ ^{2} 보다 큰

입자는 비분산성 입자로서 평가된다. 40개의 상들을 평가한다.
실시예
다음 물질을 실시예에 사용한다:
SMR 20 천연 고무
SMR 10 천연 고무
부나(Buna) CB 10 부타디엔 고무
크리놀(Krynol) 1712 에멀션 중합을 기본으로 한 스티렌-부타디엔 고무
부나 SB 1500 에멀션 중합을 기본으로 한 스티렌-부타디엔 고무
X 50 S Si 69 (비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설판과
N 330과의 50:50 블렌드
ZnO RS 산화아연
스테아르산
썬파(Sunpar) 150 파라핀 오일
나프톨렌(Naftolen) ZD 방향족 오일
노바레스(Novares) C 80 수지
코레신(Koresin) 페놀-포름알데히드 수지
(Pastilles)
안틸룩스(Antilux) 654 미세결정성 왁스
불카녹스(Vulkanox) 4020 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민
불카녹스 4010 NA/LG 산화방지제
불카녹스 HS/LG 산화방지제
프로텍터(Protector) G 35 P 산화방지제 왁스
코필(Cofill) 11 GR 레조르시놀계 접착제
HEXA K 헥사메틸렌테트라민
DPG 디페닐 구아니딘
CBS N-사이클로헥실-2-벤즈티아질설펜아미드
TBBS N-3급 부틸-2-벤즈티아질설펜아미드
황
불용성 크리스텍스(Crystex) 불용성 황
<u>비교용 제품</u>
코락스(Corax) N 326 카본 블랙(데구사)
코락스 N 375 카본 블랙(데구사)
코락스 N 660 카본 블랙(데구사)
울트라실 VN2 N_2 표면적이 약 125㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.16중량% 인 규산(데구사)
울트라실 VN3 N_2 표면적이 약 125㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.17중량% 인 규산(데구사)
히실 233 N_2 표면적이 약 150㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.33중량% 인 규산(PPG)
페르카실 KS 300 N_2 표면적이 약 125㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.14중량% 인 규산(Akzo)
페르카실 KS 404 N_2 표면적이 약 160㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.15중량% 인 규산(Akzo)
페르카실 KS 408 N_2 표면적이 약 160㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.15중량% 인 규산(Akzo)
제오실(Zeosil) 1165 N_2-MP 표면적이 약 150㎡/g이고, Al_2O_3 함량이 0.65중 량%인 규산[롱-플랑(Rhone-Poulenc)]
실시예 1
N_2 범위가 120 내지 140㎡/g인 침강 규산의 제조
물 46㎥을 통 속에서 교반하면서 88℃로 가열한다. 온도를 88℃에서 유지하면서, 수 유리를 첨가하여 pH 를 9.0 으로 조절하고, 충분한 수 유리(모듈러스 3.42, 밀도 1.348)와 96% 황산, 및 황산알루미늄 용액(밀도 1.28) 265 ℓ를 칭량하여 일정하게 교반하여, 125분 후에 고체 함량이 88.5g/ℓ에 이르게 한다. 이어서, pH가 3 내지 5에 이를 때까지 상기 혼합물에 황산을 첨가한다. 고체를 필터 프레스로 분리하고, 세척한 다음, 건조시키고, 필요한 경우, 분쇄한다.
수득한 침강 규산의 물리-화학적 데이터는 다음과 같다:
BET 표면적 123㎡/g
CTAB 표면적 110㎡/g
BET/CTAB 1.12
DBP 수 203㎖/100g
시어스 수 9.7
Al_2O_3 함량 0.59 중량%
wk 계수 0.5
실시예 2
N_2 범위가 130 내지 150㎡/g인 침강 규산의 제조
물 53.5 ℓ를 통 속에서 교반하면서 80℃로 가열한다. 온도를 80℃로 유지하면서, 수 유리를 첨가하여 pH를 9.0 으로 조절하고, 충분한 수 유리(모듈러스 3.42, 밀도 1.348)와 50% 황산 및 황산알루미늄 용액(밀도 1.28) 0.255 ℓ를 칭

량하여 일정하게 교반하여 67분 후에 고체 함량이 92.9g/ℓ에 이르도록 한다. 이어서, pH가 3 내지 5에 이를 때까지 상기 혼합물에 황산을 첨가한다. 고체를 필터 프레스로 분리하고, 세척한 다음, 잠시 건조시키거나 연장하여 건조시키고, 필요한 경우, 분쇄한다.

수득한 침강 규산의 물리-화학적 데이터는 다음과 같다:

BET 표면적 129㎡/g

CTAB 표면적 124㎡/g

BET/CTAB 1.04

DBP 수 243㎖/100g

시어스 수 16.2

Al_2O_3 함량 0.59 중량%

실시예 3

N_2 범위가 120 내지 140㎡/g인 침강 규산의 제조

물 54.6ℓ를 통 속에서 교반하면서 80℃로 가열한다. 온도를 80℃에서 유지하면서, 수 유리를 첨가하여 pH를 9.0 으로 조절하고, 충분한 수 유리(모듈러스 3.42, 밀도 1.348)와 50% 황산 및 황산알루미늄 용액(밀도 1.28) 0.784ℓ를 칭량하여 일정하게 교반하여 67분 후에 고체 함량이 91.4g/ℓ에 이르도록 한다. 이어서, pH가 3 내지 5에 이를 때까지 상기 혼합물에 황산을 첨가한다. 고체를 필터 프레스로 분리하고, 세척한 다음, 잠시 건조시키거나 연장하여 건조시키고, 필요한 경우, 분쇄한다.

수득한 침강 규산의 물리-화학적 데이터는 다음과 같다:

BET 표면적 152㎡/g

CTAB 표면적 129㎡/g

BET/CTAB 1.19

DBP 수 241㎖/100g

시어스 수 16.4

Al_2O_3 함량 0.98 중량%

실시예 4

N_2 범위가 120 내지 140㎡/g인 침강 규산의 제조

물 50.4ℓ를 통 속에서 교반하면서 80℃로 가열한다. 온도를 80℃에서 유지하면서, 수 유리를 첨가하여 pH를 9.0 으로 조절하고, 충분한 수 유리(모듈러스 3.42, 밀도 1.348)와 50% 황산 및 황산알루미늄 용액(밀도 1.28) 1.47ℓ를 칭량하여 일정하게 교반하여 67분 후에 고체 함량이 97.6g/ℓ에 이르도록 한다. 이어서, pH가 3 내지 5에 이를 때까지 상기 혼합물에 황산을 첨가한다. 고체를 필터 프레스로 분리하고, 세척한 다음, 잠시 건조시키거나 연장하여 건조시키고, 필요한 경우, 분쇄한다.

수득한 침강 규산의 물리-화학적 데이터는 다음과 같다:

BET 표면적 130㎡/g

CTAB 표면적 101㎡/g

BET/CTAB 1.29

DBP 수 227㎖/100g

시어스 수 18.4

Al_2O_3 함량 1.96 중량%

실시예 5

N_2 범위가 140 내지 160㎡/g인 침강 규산의 제조

물 50.4ℓ를 통 속에서 교반하면서 80℃로 가열한다. 온도를 80℃에서 유지하면서, 수 유리를 첨가하여 pH를 9.0 으로 조절하고, 충분한 수 유리(모듈러스 3.42, 밀도 1.348)와 50% 황산 및 황산알루미늄 용액(밀도 1.28) 2.21ℓ를 칭량하여 일정하게 교반하여 67분 후에 고체 함량이 99.4g/ℓ에 이르도록 한다. 이어서, pH가 3 내지 5에 이를 때까지 상기 혼합물에 황산을 첨가한다. 고체를 필터 프레스로 분리하고, 세척한 다음, 잠시 건조시키거나 연장하여 건조시키고, 필요한 경우, 분쇄한다.

수득한 침강 규산의 물리-화학적 데이터는 다음과 같다:

BET 표면적 154㎡/g

CTAB 표면적 100㎡/g

BET/CTAB 1.54

DBP 수 222㎖/100g

시어스 수 16.6

Al_2O_3 함량 4.28 중량%

실시예 6

실라스 입도분석기 1064 L을 사용하여 BET 표면적이 110 내지 130㎡/g인 본 발명에 따르는 규산에 대한 wk 계수를 측정하고 표면적이 동일한 표준 규산과 비교한다. 추가로 도 7에 따르는 값인 B, A, B' 및 A'를 상술한다.

제품명	CTAB 표면적 [㎡/g]	wk 계수	B	A	B'[㎛]	A'[㎛]
울트라실 VN2	120	20	40	2	13.3	0.5

페르카실 KS 300	120	6	24	4	11.7	0.5
KS 실시예 1	123	0.5	19	37.5	7.7	0.5

실시예 7

실라스 입도분석기 1064 L을 사용하여 BET 표면적이 120 내지 140㎡/g인 본 발명에 따르는 규산에 대한 wk 계수를 측정하고 표면적이 동일한 표준 규산과 비교한다. 추가로 도 7에 따르는 값인 B, A, B' 및 A'를 상술한다.

제품명	CTAB 표면적 [㎡/g]	wk 계수	B	A	B'[㎛]	A'[㎛]
히실 233	138	26.7	32	1.2	14.4	0.5
KS 실시예 9	130	1.5	40	27	3.4	0.5
KS 실시예 7	129	1.1	30	27.5	3.0	0.5

실시예 8

실라스 입도분석기 1064 L을 사용하여 BET 표면적이 140 내지 160㎡/g인 본 발명에 따르는 규산에 대한 wk 계수를 측정하고 표면적이 동일한 표준 규산과 비교한다. 추가로 도 7에 따르는 값인 B, A, B' 및 A'를 상술한다.

제품명	CTAB 표면적 [㎡/g]	wk 계수	B	A	B'[㎛]	A'[㎛]
제로실 1165 MP	150	3.4	38.7	11.4	7.9	0.6
페르카실 404	160	18.3	33	1.8	15.4	0.6
페르카실 408	160	12.9	27	2.1	13.4	0.6
KS 실시예 5	154	1.7	22	13	3.4	0.55
KS 실시예 3	152	1.4	33	24	3.0	0.5

[표 2]

본 발명에 따르는 침강 규산의 wk 계수

실시예 번호	wk	B	A	B'[㎛]	A'[㎛]
1	0.5	19	37.5	7.7	0.5
2	1.1	30	27.5	3.0	0.5
3	1.4	33	24	3.0	0.5
4	1.5	40	27	3.4	0.5
5	1.7	22	13	3.4	0.55

실시예 9

표준 침강 규산과 비교한 실시예 6 및 실시예 7의 발명에 따르는 침강 규산의 측정 결과(첨부한 도 1 내지 도 6 참조)

실시예 10

표준 규산 및 지금까지 사용된 타이어 측벽용 NR/BR 혼합물 중의 카본 블랙 N 660과 카본 블랙 N 375와의 블렌드와 비교한 실시예 4의 발명에 따르는 침강 규산(Al_2O_3 함량 1.96중량%):

성분 (단위:phr, 고무 100 부당 부)	1	2	3
SMR 10	50	50	50
부나 CB 10	50	50	50
코락스 N 660	20	20	20
코락스 N 375	30	-	-

제오실 1165 MP	-	30	-
본 발명에 따르는 규산(실시예 4)	-	-	30
X 50 S	-	3	3
ZnO RS	3.5	3.5	3.5
스테아르산	2	2	2
나프톨렌 ZD	7	7	7
노바레스 C 80	3	3	3
프로텍터 G 35 P	3	3	3
불카녹스 4020	2.5	2.5	2.5
불카시트 D	-	2	2
불카시트 CZ-MG-C	-	1	1
TBBS	0.8	-	-
황	1.8	1.8	1.8
무니(Mooney) 점도 ML (1+4)	56	70	64
가황물 데이터: 160 · C/t_{95} % t_{95} [%]	12.4	6.8	6.4
모듈러스 300% [MPa]	5.2	7.0	7.2
열 증강 $\Delta T_{중앙}$ [℃]	88	64	51
영구 비틀림 [%]	2.6	0.8	0.5
필립스(Phillips) 값	7	7	8
볼 리바운드(ball rebound)(60℃)	67	74	79
tan δ (60℃)	0.129	0.080	0.067

실시예 9의 발명에 따르는 규산은, Al_2O_3 함량이 0.65중량%이고 CTAB 표면적이 150㎡/g이고 wk 계수가 3.4인 표준 규산 제오실 1165 MP 및 지금까지 측벽 혼합물에 사용되어 온 카본 블랙 N 375와 비교하여, 가황률이 더 높고, 모듈러스 값이 더 높고, 열 증강이 더 낮고(더 긴 타이어 수명에 상응), 60℃에서의 볼 리바운드가 더 높고, 60℃에서의 tan δ가 낮다(낮은 주행 저항에 상응).

실시예 11

지금까지 특수 접착 시스템을 갖는 타이어 카커스용 NR/SBR 혼합물에 사용되어 온 카본 블랙 N 326과 비교한 실시예 1의 발명의 혼합물에 따르는 침강 규산:

성분 (단위:phr, 고무 100 부당 부)	1	2
SMR 10	60	60
부나 SB 1500	40	40
코락스 N 326	50	-
본 발명에 따르는 규산(실시예 1)	-	50
울트라실 VN 3	15	15
X 50 S	-	7
ZnO RS	8	8
스테아르산	1	1
코필 11 GR	5	5
나프톨렌 ZD	3	3
불카녹스 4010 NA/LG	0.5	0.5
불카녹스 HS/LG	0.8	0.8
HEXA K	1.5	1.5
TBBS	0.8	1.5
크리스텍스, 불용성	4	4
DPG	-	2
가황물 데이터: 160 · C/t_{95} [%]		
분리 강도(점착성)(N)	13.8	26.7

실시예 1의 발명에 따르는 규산은 지금까지 특수 접착 시스템을 갖는 카커스 혼합물에 사용되어 온 카본 블랙 N 326과 비교하여 분리 강도가 더 높다(타이어 어셈블리에서의 더욱 믿을 만한 가공성에 상응).

발명의 효과

본 발명의 침강 규산은 분산성이 높아서 타이어 카커스에서의 주행 저항이 현저히 감소되고, 열 발생을 감소시키며, 타이어 사용시 사용 수명을 증가시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
Al_2O_3 함량이 0.2 내지 5.0중량%이고 wk 계수가 3.4 미만임을 특징으로 하는 침강 규산.

청구항 2.
제1항에 있어서, CTAB 표면적이 80 내지 139㎡/g임을 특징으로 하는 침강 규산.

청구항 3.
제1항 또는 제2항에 있어서, BET 표면적이 80 내지 180㎡/g임을 특징으로 하는 침강 규산.

청구항 4.
제1항 또는 제2항에 있어서,
BET 표면적 80 내지 180㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 139㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스(Sears) 수 5 내지 25㎖
(0.1N NaOH의 소모량)
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 0.2 내지 5.0중량%
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 100㎛임을 특징으로 하는 침강 규산.

청구항 5.
알칼리성 규산염 용액을 60 내지 95℃의 온도 및 7.0 내지 10.0의 pH에서 수성 매질 중의 무기산 및 알루미늄 염 용액과 반응시키고, 40 내지 110g/ℓ의 고체 농도에 이르기까지 계속 반응시킨 다음, pH를 3 내지 5의 값으로 조절하고, 수득한 침강 규산을 여과하고, 세척한 다음, 건조시키고, 임의로 분쇄시키거나 조립(granulation)함을 특징으로 하는, 제1항에 따르는 침강 규산의 제조방법.

청구항 6.
알칼리성 규산염 용액을 60 내지 95℃의 온도 및 7.0 내지 10.0의 pH에서 일정한 교반하에 무기산 및 황산알루미늄 용액과 반응시키고, 알칼리성 규산염 용액, 무기산 및 황산알루미늄 용액의 첨가를 임의로 30 내지 90분 동안 중단한 다음, 40 내지 110g/ℓ의 고체 농도에 이르기까지 계속 반응시키고, pH를 3 내지 5의 값으로 조절한 다음, 수득한 침강 규산을 여과하고, 세척한 다음, 건조시키고, 임의로 분쇄시키거나 조립(granulation)함을 특징으로 하는, 매개변수가 다음과 같은 제4항에 따르는 침강 규산의 제조방법.
BET 표면적 80 내지 180㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 139㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스 수 5 내지 25㎖
(0.1N NaOH의 소모량)
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 0.2 내지 5.0중량%
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 100㎛.

청구항 7.
제5항에 있어서, 챔버 필터 프레스, 막 필터 프레스, 밴드 필터, 회전식 필터, 자동 막 필터 프레스 또는 당해 필터들 중의 두 가지 필터의 조합물이 여과에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.
제5항에 있어서, 공기 건조기, 랙 건조기(rack dryer), 플래쉬 건조기(flash dryer), 또는 스핀-플래쉬 건조기가 건조에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.
제5항에 있어서, 액화 필터 케이크가 분무기, 이중 물질 노즐 또는 단일 물질 노즐 및/또는 통합 유동층이 장착된 분무 건조기로 건조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.
제5항에 있어서, 롤링 압축기가 조립에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

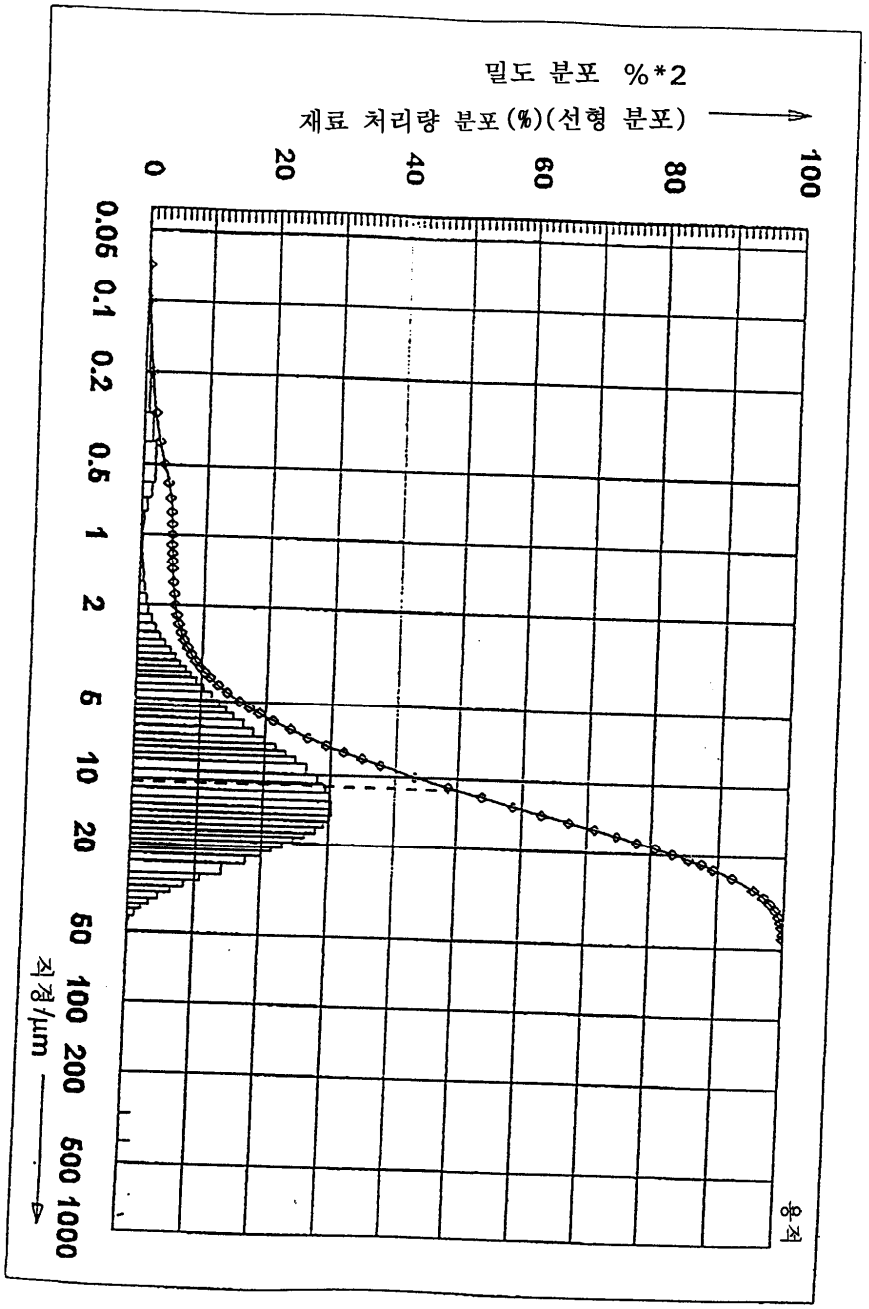
청구항 11.
제1항에 있어서, 표면이 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 유기 실란으로 개질됨을 특징으로 하는 침강 규산.
화학식 1
$[R^1_n\text{-}(RO)_{3-n}Si\text{-}(Alk)_m\text{-}(Ar)_p]_q[B]$
화학식 2
$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}$(알킬)
화학식 3
$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}$(알케닐)
위의 화학식 1 내지 화학식 3에서,
B는 -SCN, -SH, -Cl, $-NH_2$ (q가 1인 경우) 또는 $-S_x-$(q가 2인 경우)이고,
R 및 R^1은 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹, C_1 내지 C_4 알콕시 그룹 또는 페닐 라디칼이며, 모든 라디칼 R 및 R^1은, 각각의 경우, 동일하거나 상이하고,
n은 0, 1 또는 2이고,
Alk는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 측쇄 2가 탄화수소 라디칼이고,
m은 0 또는 1이고,
Ar은 탄소수 6 내지 12의 아릴렌 라디칼이고,
p는 0 또는 1이며, 단 p와 n은 동시에 0은 아니고,
x는 2 내지 8의 정수이고,
알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄 1가 포화 탄화수소 라디칼이고,
알케닐은 탄소수 2 내지 20의 직쇄 또는 측쇄 1가 불포화 탄화수소 라디칼이며,
q는 1 또는 2이다.

청구항 12.
침강 규산이 침강 규산 100부에 대하여 0.5 내지 50부의 유기 실란으로 개질되고, 침강 규산과 유기 실란 사이의 반응이 혼합물을 분무한 후에 템퍼링하거나 실란과 규산 현탁액을 혼합한 후에 건조시키고 템퍼링함으로써 혼합물의 제조 동안에(동일 반응계 내에서) 또는 반응계 외부에서 수행됨을 특징으로 하는, 제11항에 따르는 침강 규산의 제조 방법.

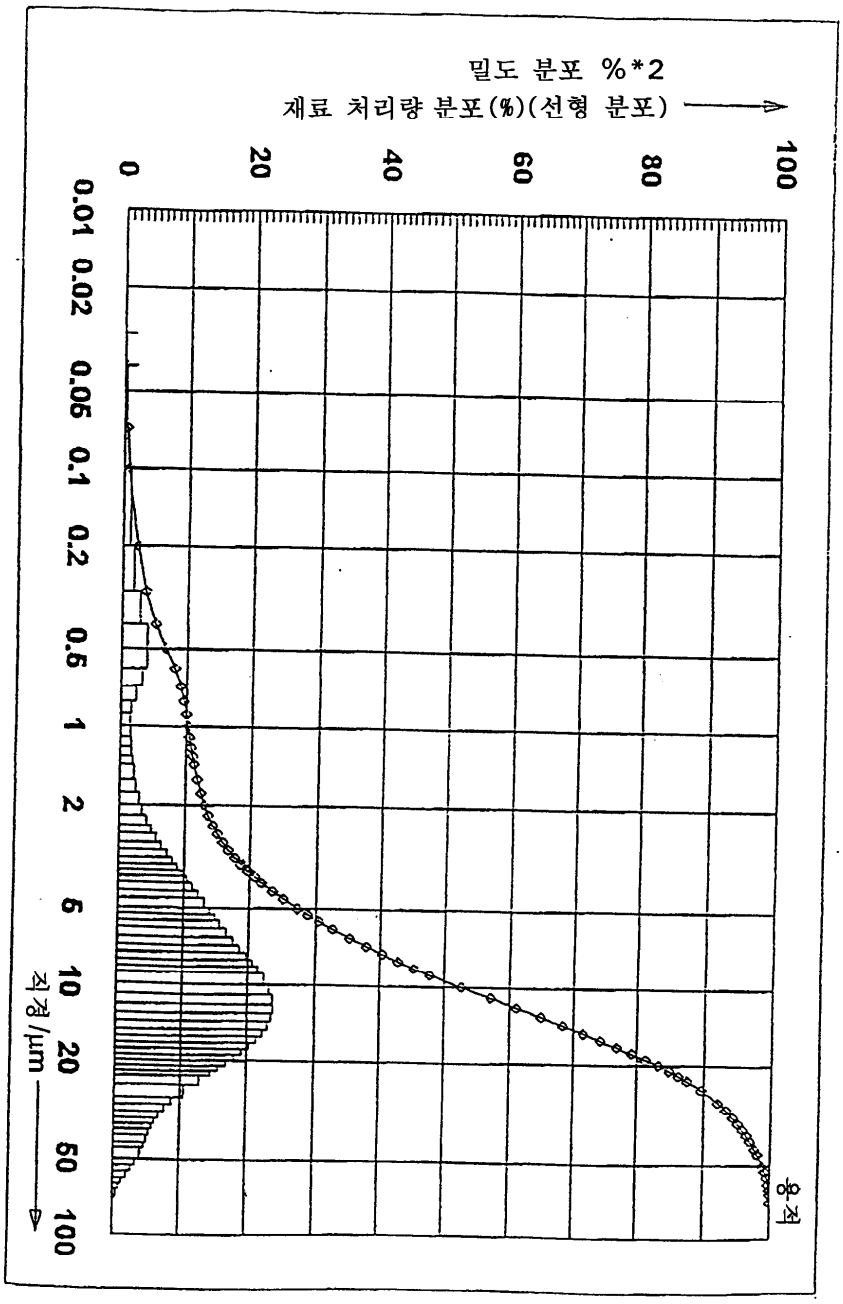
청구항 13.
제1항에 따르는 침강 규산을 충전제로서 함유하는 가황 고무 혼합물 및 가황물로서, 침강 규산의 매개변수가 다음과 같은 가황 고무 혼합물 및 가황물:
BET 표면적 80 내지 180㎡/g
CTAB 표면적 80 내지 139㎡/g
BET/CTAB 비 1.0 내지 1.6
시어스 수 5 내지 25㎖
(0.1N NaOH의 소모량)
DBP 수 200 내지 300㎖/100g
Al_2O_3 함량 0.2 내지 5.0중량%
wk 계수 3.4 미만
분해 입자 1.0㎛ 미만 및
미분해 입자 1.0 내지 100㎛.

도면

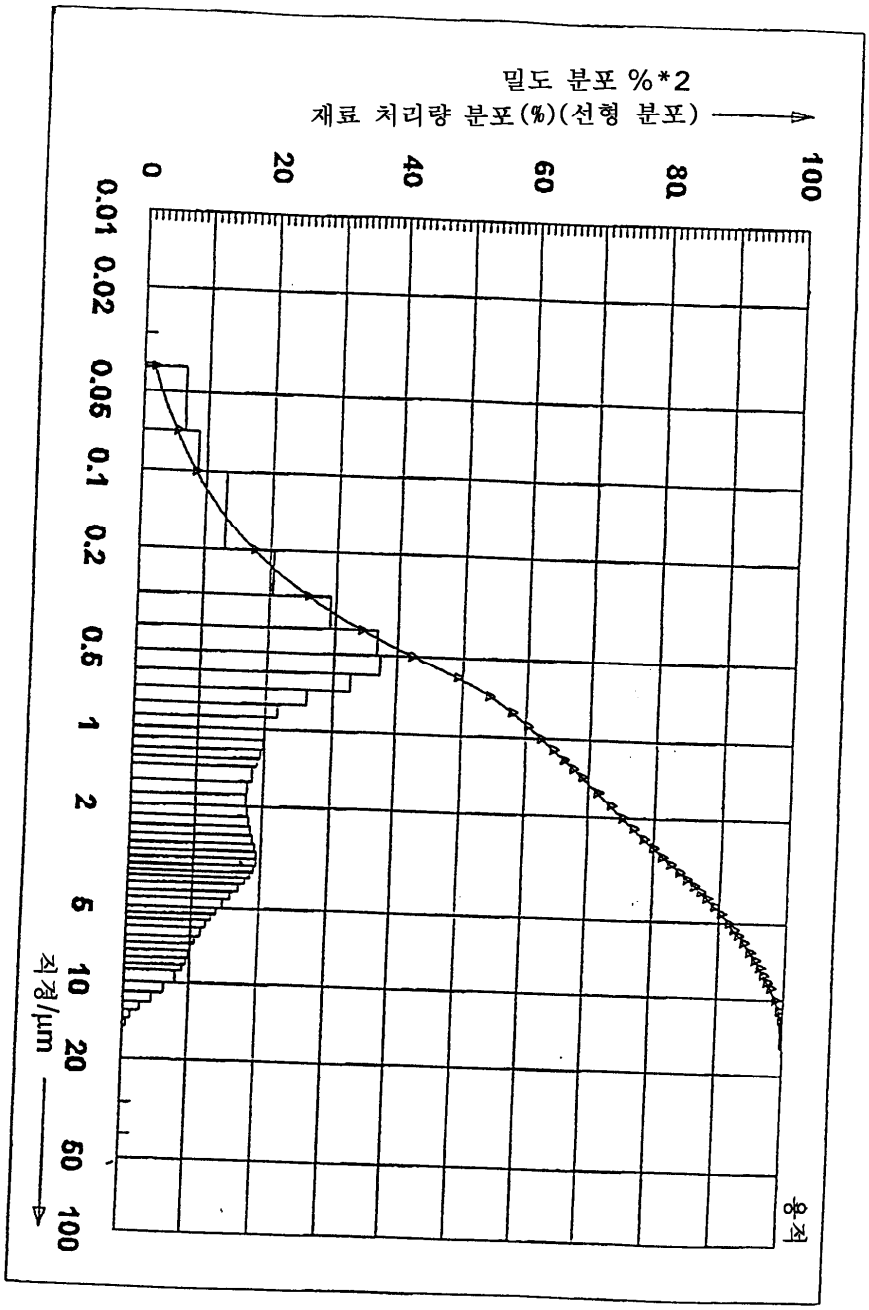
도면1


밀도 분포 %*2
재료 처리량 분포(%)(선형 분포)
0
20
40
60
80
100
0.05
0.1
0.2
0.5
1
2
5
10
20
50
100
200
500
1000
직경/μm
용적

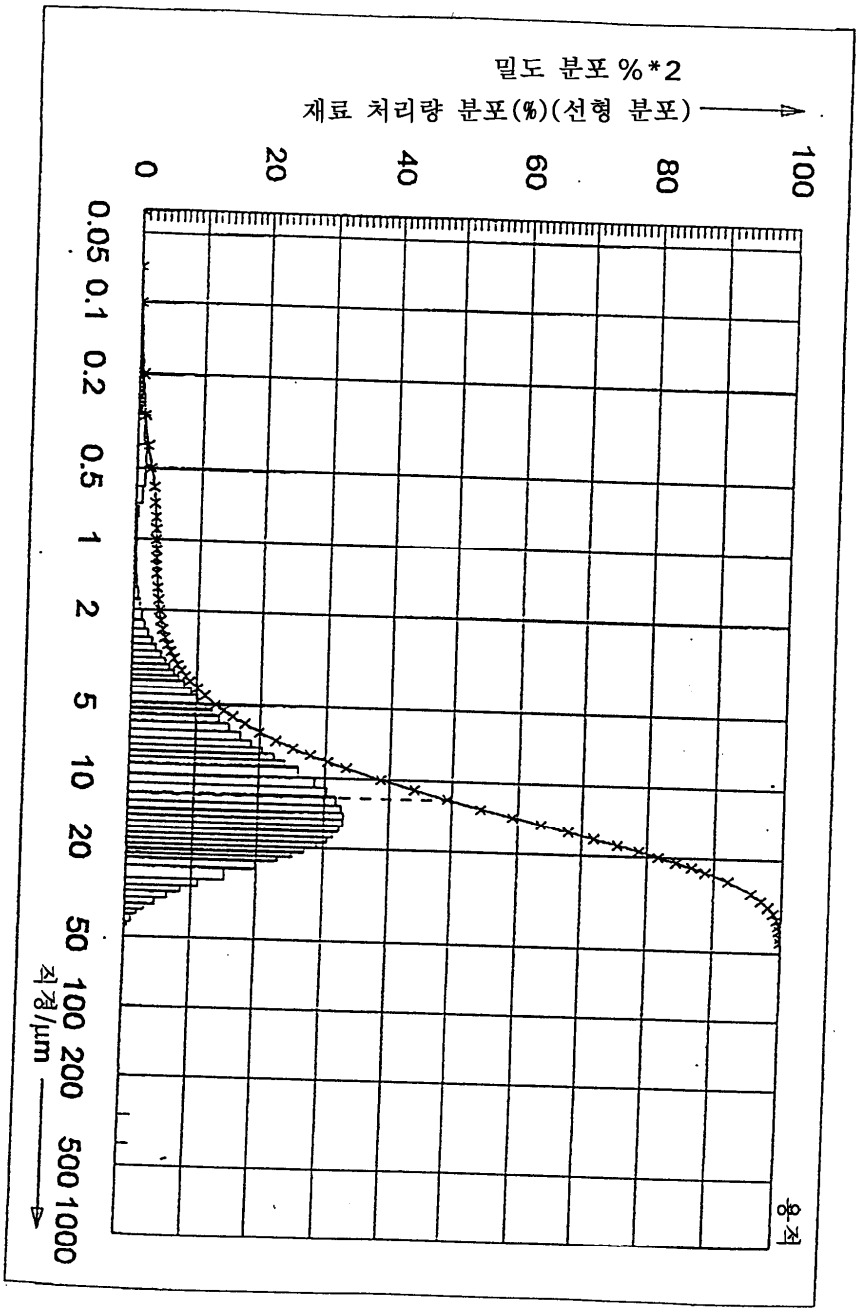
도면2


밀도 분포 %*2
재료 처리량 분포(%)(선형 분포)
0
20
40
60
80
100
0.01
0.02
0.05
0.1
0.2
0.5
1
2
5
10
20
50
100
직경/μm
용적

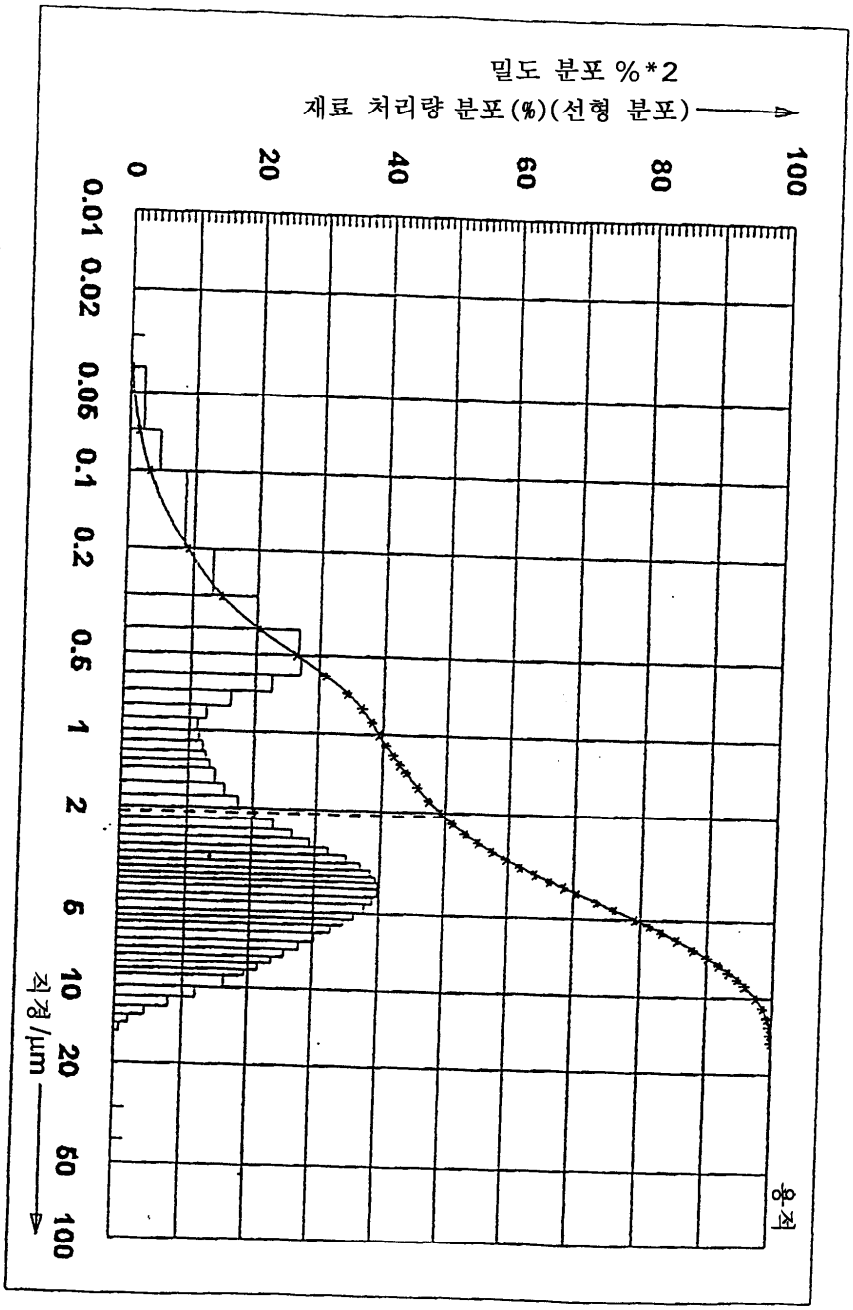
도면3


밀도 분포 %*2
재료 처리량 분포(%)(선형 분포)
0
20
40
60
80
100
0.01
0.02
0.05
0.1
0.2
0.5
1
2
5
10
20
50
100
직경/μm
용적

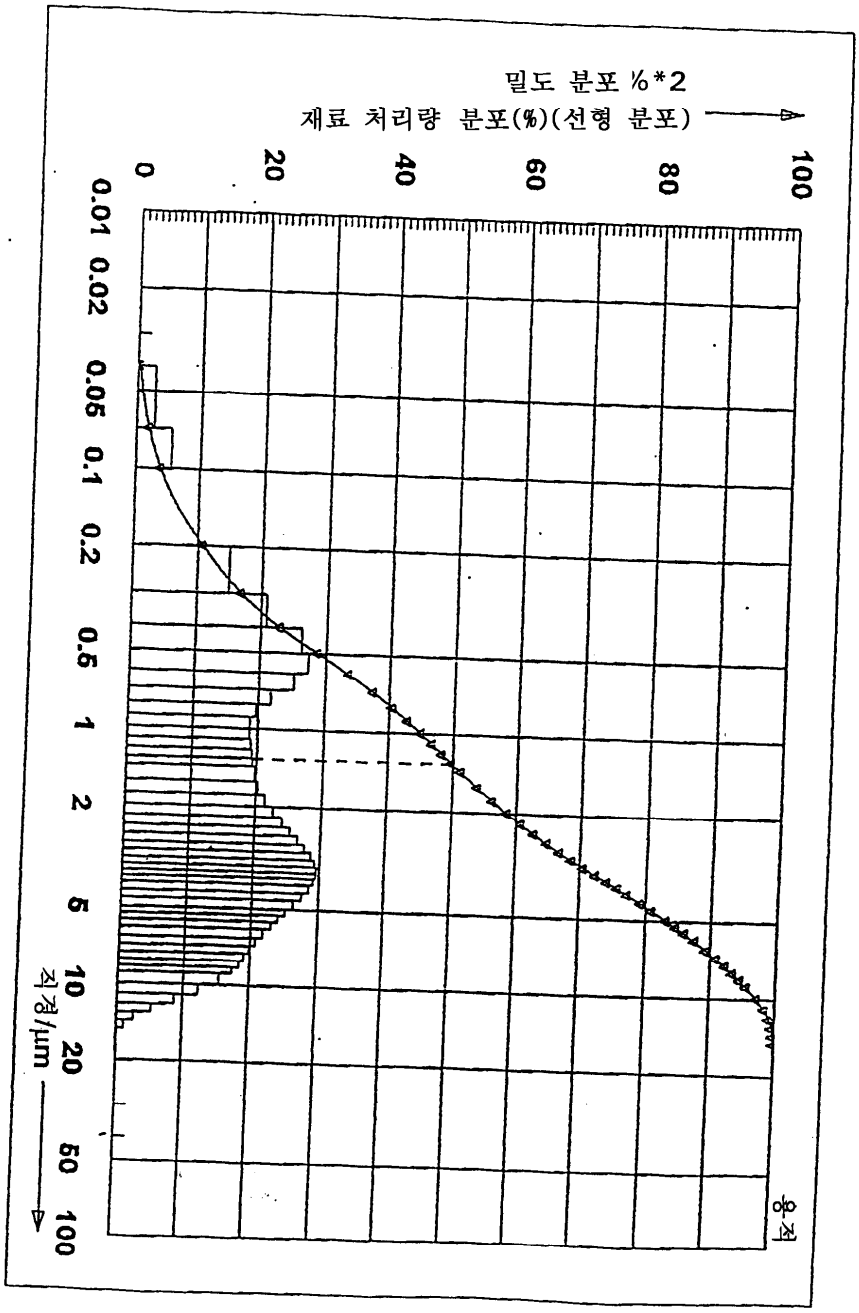
도면4


밀도 분포 %*2
재료 처리량 분포(%)(선형 분포)
0
20
40
60
80
100
0.05
0.1
0.2
0.5
1
2
5
10
20
50
100
200
500
1000
직경/μm
용적

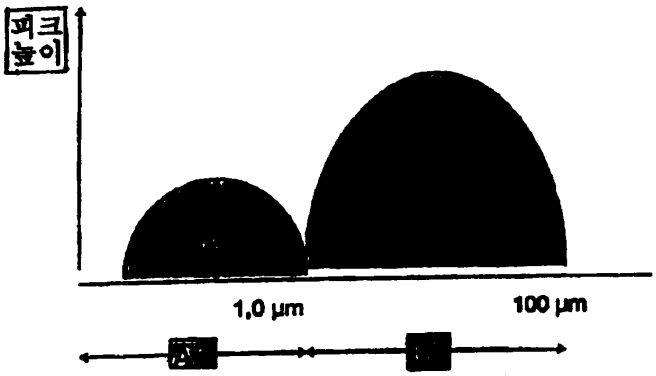
도면5


밀도 분포 %*2
재료 처리량 분포(%)(선형 분포)
0
20
40
60
80
100
0.01
0.02
0.06
0.1
0.2
0.6
1
2
6
10
20
50
100
직경/μm
용적

도면6


밀도 분포 %*2
재료 처리량 분포(%)(선형 분포)
0
20
40
60
80
100
0.01
0.02
0.05
0.1
0.2
0.5
1
2
5
10
20
50
100
직경/μm
용적

도면7



$$wk = \frac{\text{미분해 입자의 피크 높이}(B)}{\text{분해 입자의 피크 높이}(A)}$$

A' = 0 내지 1.0㎛ 미만의 범위
B' = 1.0 내지 100㎛의 범위