(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월07일
(11) 등록번호 10-2405234
(24) 등록일자 2022년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/36 (2006.01) *C01B 33/193* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/36 (2013.01)
C01B 33/193 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7000932
(22) 출원일자(국제) 2016년06월07일
심사청구일자 2020년12월23일
(85) 번역문제출일자 2018년01월10일
(65) 공개번호 10-2018-0017143
(43) 공개일자 2018년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/066839
(87) 국제공개번호 WO 2016/199744
국제공개일자 2016년12월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-118783 2015년06월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000302912 A
JP11228740 A
JP11228741 A
KR1020130027569 A

(73) 특허권자
토소실리카 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 미나토쿠 시바 2쵸메 5-10
(72) 발명자
카네미츠 히데오
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소 실리카 가부시키가이샤 내
요네이 에이신
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소 실리카 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주김장리

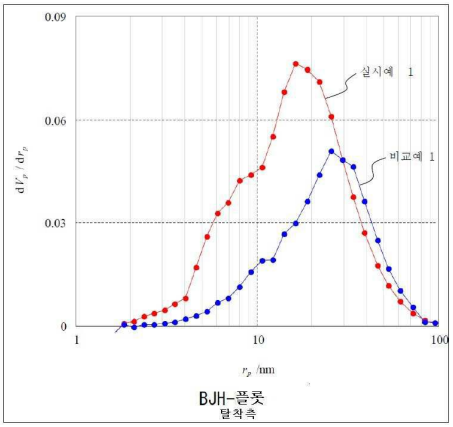
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 **고무 보강 충전용 함수 규산**

(57) 요 약

본 발명은, 종래보다도 더욱 내마모성이 향상된 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 함수 규산을 제공한다. 본 발명은, CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상이고, 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있으며, 그리고 세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라 했을 때, x1이 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이며, x2가 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상인 고무 보강 충전용 함수 규산에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 21/00 (2013.01)
C08K 2201/006 (2013.01)
(72) 발명자
이토 유키
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소실리카 가부시키가이샤 내
코조 다이스케
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소실리카 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

고무 보강 충전용 함수 규산으로서,

CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상이고,

질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있으며, 그리고

세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라 했을 때, x1이 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이고, x2가 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상이고, Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2를 ASR1로 하고, 상기 함수 규산을 10% 묽은 염산에 10질량%의 농도로 30분간 분산시킨 후 분리시키고, pH가 6 이상이 될 때까지 수세해서 얻어지는 함수 규산의 Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2량을 ASR2라 했을 때, $0.20 \leq ASR1-ASR2 \leq 0.60$인 것을 특징으로 하는 고무 보강 충전용 함수 규산.

청구항 2

제1항에 있어서, 황산과다법에 의해 조제한 함수 규산인, 고무 보강 충전용 함수 규산.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무 조성물의 보강 충전용인, 고무 보강 충전용 함수 규산.

청구항 5

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수은법 압입법에 의한 세공 분포에 있어서 피크가 반경 7 내지 12㎚의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고무 보강 충전용 함수 규산.

청구항 6

함수 규산의 제조 방법으로서,

(i) SiO_2 농도 15 내지 25g/ℓ, pH 11 내지 12인 80 내지 85℃로 가열한 규산 알칼리 수용액에, 규산 알칼리 수용액과 황산을 80 내지 85℃의 온도에서 첨가하고, 반응액의 pH가 10 내지 11의 범위가 되도록 규산 알칼리 수용액과 황산의 첨가량을 제어하면서 중화 반응을 행하고, SiO_2 농도가 60 내지 70g/ℓ의 범위가 될 때까지, 상기 첨가를 행해 수용액 중에 규산을 형성하는 공정을 포함하되,

CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상이고,

질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있으며, 그리고

세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라 했을 때, x1이 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이고, x2가 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상이고, Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2를 ASR1로 하고, 상기 함수 규산을 10% 묽은 염산에 10질량%의 농도로 30분간 분산시킨 후 분리시키고, pH가 6 이상이 될 때까지 수세해서 얻어지는 함수 규산의 Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2량을 ASR2라 했을 때, $0.20 \leq ASR1-ASR2 \leq 0.60$인, 함수 규산의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 이하의 공정 (ii), (iii) 및 (iv)를 더 포함하는, 함수 규산의 제조 방법:

(ii) 상기 규산 알칼리 수용액의 첨가를 정지하고, 황산 첨가를 계속해서, 반응액의 pH가 5 이하가 될 때까지 첨가하여 침전물을 얻는 공정,

(iii) 얻어진 침전물을 여과, 수세하여 케이크를 얻는 공정, 및

(iv) 얻어진 케이크를 건조, 분쇄하여 규산 분말을 얻는 공정.

청구항 8

고무 조성물로서, 상기 고무 조성물은 함수 규산을 포함하고,

상기 함수 규산은 CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상이고, 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있으며, 그리고

세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라고 했을 때, x1이 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이고, x2가 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상이고, Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2를 ASR1로 하고, 상기 함수 규산을 10% 묽은 염산에 10질량%의 농도로 30분간 분산시킨 후 분리시키고, pH가 6 이상이 될 때까지 수세해서 얻어지는 함수 규산의 Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2량을 ASR2라 했을 때, $0.20 \leq ASR1-ASR2 \leq 0.60$을 만족하는 것인, 고무 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고무 보강 충전용 함수 규산에 관한 것이다. 본 발명은, 상세하게는 천연 고무, 합성 고무 중 다이엔계 고무에 배합했을 때, 고무의 내마모성을 향상시킨 고무 보강용 충전제로서 유용하며, 내마모성이 요구되는 고무제 공업제품의 보강용으로서 유용한 함수 규산을 제공한다.

[0002] 관련 출원의 상호참조

[0003] 본 출원은, 2015년 6월 12일자로 출원된 일본국 특원 2015-118783호의 우선권을 주장하고, 그 전체 기재는, 본 명세서에 특히 개시로서 원용된다.

배 경 기 술

[0004] 함수 규산은 화이트 카본(White carbon)의 명칭으로 알려져 있고, 카본블랙과 함께 예로부터 고무 보강 충전제로서 사용되어 왔다. 함수 규산은 가황 고무의 내열노화성, 인열저항성, 내굴곡 균열성, 접착성 등이 우수하다. 반면, 고충전 배합 시에 배합물의 점도가 높아 가공성이 뒤떨어지는 것, 및 일반적인 고무 특성 중에서 인장강도 및 내마모성이 카본블랙에 비해서 뒤떨어져 있다. 이들 결점을 해소하기 위하여, 실란 커플링제나 그 밖의 유기배합물의 병용 배합 등이 행해지고 있다. 그러나, 아직 만족스럽게 고무 물성을 제공할 수 있는 함수 규산은 얻어지지 않고, 고무 배합 처방의 연구와 함께, 함수 규산의 더 한층의 개질이 강하게 기대되고 있다.

[0005] 유기 고무의 내마모성을 향상시킬 수 있는 함수 규산은, 예를 들면, 특허문헌 1 및 2에 개시가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) JP 2000-302912 A

(특허문헌 0002) JPH 11-236208 A

(특허문헌 0003) 특허문헌 1 내지 2의 전체 기재는, 본 명세서에 특히 개시로서 원용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 고무 조성물이 관련되는 시장, 예를 들면, 타이어 시장에 있어서는, 환경 문제 및 에너지 문제와 관련해서, 종래보다도 더욱 내마모성이 향상된 고무 조성물이 요구되고 있고, 그러한 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 함수 규산이 요구되고 있다. 본 발명의 목적은, 종래보다도 더욱 내마모성이 향상된 고무 조성물을 제공할 수 있는 고무 보강 충전용 함수 규산을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 함수 규산의 세공 구조를 제어하고, 고무 분자를 함수 규산의 세공 내부까지 침입하기 쉽게 한다는 관점에서, 예의 검토를 행하였다. 이에 부가해서, 함수 규산의 표면과 고무 분자의 화학결합을 보다 강력하게 한다는 관점에서 예의 검토를 행하였다. 함수 규산의 세공 구조를 소정의 구조로 한 함수 규산이, 지금까지 없었던 우수한 내마모성을 지니는 고무 조성물을 제공할 수 있는 것을 찾아내어 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 본 발명자들은, CTAB 비표면적 160 ㎡/g 이상인 함수 규산에, 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있고, 그리고 세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라 했을 때, x1이 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이며, x2가 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상인 것을 특징으로 하는 세공 분포를 갖게 함으로써, 고무에 대한 보강성이 증가하고, 이 함수 규산을 충전한 고무의 내마모성이 향상되는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 고무 보강 충전용 함수 규산은, 천연 고무, 합성 고무 중 다이엔계 고무에 배합했을 때에, 고무의 내마모성을 향상시킬 수 있으므로, 내마모성에 대한 요구가 높은 타이어나 벨트 등의 고무제 공업제품의 보강 충전제로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 함수 규산의 질소흡탈착법에 의한 세공 분포 측정 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] <고무 보강 충전용 함수 규산>

[0013] (1) 본 발명의 고무 보강 충전용 함수 규산은,

[0014] (A) CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상이고,

[0015] (B) 질소흡탈착법에 의한 탈착 분포에 있어서 질소 세공 피크가 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있으며, 그리고

[0016] (C) 세공 분포의 피크의 값의 반값이 될 때의 x(세공 반경)의 값을 x1, x2(x2>x1)라 할 때 x1이 피크 반경의 55% 이하이며, x2가 피크 반경의 190% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 고무 보강 충전용 함수 규산의 바람직한 양상은 아래와 같다.

[0018] (2) 황산과다법에 의해 조제한 함수 규산인, 상기 (1)항의 함수 규산.

[0019] (3) Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2를 ASR1로 하고, 이 함수 규산을 10% 묽은 염산에 10질량%의 농도로 30분간 분산시킨 후 분리시키고, pH가 6 이상이 될 때까지 수세해서 얻어지는 함수 규산의 Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2량을 ASR2라 했을 때, $0.20 \leq ASR1-ASR2 \leq 0.60$인, 상기 (1) 또는 (2)항의 함수 규산.

[0020] (4) 실란 커플링제를 병용하는 다이엔계 고무 조성물의 보강 충전용인, 상기 (3)항의 함수 규산.

[0021] (5) 수은법 압입법에 의한 세공 분포에 있어서 피크가 반경 7 내지 12㎚의 범위에 있는, 상기 (1) 내지 (4)항 중 어느 한 항의 함수 규산.

[0022] (A) 본 발명의 함수 규산은, CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상의 범위이다. CTAB 비표면적의 측정은, ASTM

D3765(CARBON BLACK-CTAB SURFACE AREA)에 준거해서 행하고, CTAB 분자의 흡착 단면적을 35Å^{2}으로 하여 산출한다. CTAB 비표면적은, 바람직하게는 200 ㎡/g 이상의 범위이다. CTAB 비표면적이 160 ㎡/g미만에서는, 고무 분자와 실리카의 상용성이 약해지고, 고무에 대해서 낮은 보강성밖에 제공할 수 없다. CTAB 비표면적은 높을수록, 고무에 대한 보강성은 증가하지만, 380 ㎡/g을 초과하는 CTAB 비표면적을 지니는 함수 규산은, 제조가 곤란하므로, CTAB 비표면적의 사실상의 상한은 380 ㎡/g이다. CTAB 비표면적은, 바람직하게는 300 ㎡/g 이하, 보다 바람직하게는 280 ㎡/g 이하, 더욱 바람직하게는 260 ㎡/g 이하이다.

[0023] (B) 본 발명의 함수 규산은, 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있다. 상기 세공 분포는, 질소흡탈착법에 의한 탈착 분포에 있어서 얻어진 세공 분포이며, 측정 방법은 실시예에 기재한다. 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위이다. 세공 분포의 피크는, 보다 바람직하게는 세공 반경 12 내지 20㎚의 범위이다. 세공 분포가 피크를 나타내는 세공 반경이 지나치게 작으면 세공 내에 고무 분자가 들어가지 않아, 소망의 보강 효과를 얻기 어렵다. 또한, 세공 분포가 피크를 나타내는 세공 반경이 지나치게 크면 세공 내에서 고무 분자를 포착할 수 없어, 이 경우에도, 소망의 보강 효과를 얻기 어렵다.

[0024] (C) 본 발명의 함수 규산은, 세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라 했을 때, x1이 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이며, x2가 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상이다. 바람직하게는, x1이 피크에 있어서의 세공 반경의 50% 이하, x2가 피크에 있어서의 세공 반경의 200% 이상의 범위이다. x1의 값이 지나치게 클 경우나 x2의 값이 지나치게 작을 경우에는, 세공 내부까지 고무 분자가 침입하기 어려워져, 소망의 보강 효과를 얻기 어렵다. x1의 하한은 특별히 제한은 없지만, 현실적으로는, 피크에 있어서의 세공 반경의 30% 이상, 바람직하게는 35% 이상, 보다 바람직하게는 40% 이상이다. x2의 상한은 특별히 제한은 없지만, 현실적으로는, 300% 이하, 바람직하게는 260% 이하, 보다 바람직하게는 240% 이하이다.

[0025] 상기 (A)를 충족시키는 본 발명의 함수 규산은, 고무와의 상용성이 높고, 그리고 (B) 및 (C)를 충족시키는 본 발명의 함수 규산은, 질소흡탈착법에 의한 세공 분포가 비교적 브로드하기 때문에 고무 분자가 세공 내부까지 침입하기 쉽고, 그 결과, 종래에 없던 높은 보강 효과가 얻어지고, 본 발명의 함수 규산을 배합한 고무 조성물은 높은 내마모성을 나타내는 것으로 추측된다.

[0026] 본 발명은, CTAB 비표면적이 160 ㎡/g 이상이고,

[0027] 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 피크가 세공 반경 10 내지 24㎚의 범위에 있으며, 그리고

[0028] 세공 분포의 피크의 반값을 나타내는 세공 분포의 세공 반경 x를 x1 및 x2(x2>x1)라 했을 때, x1이 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 55% 이하이며, x2가 상기 세공 분포의 피크에 있어서의 세공 반경의 190% 이상인, 함수 규산의 고무 보강 충전에의 사용을 포함한다.

[0029] 본 발명의 (A), (B) 및 (C)를 충족시키는 본 발명의 함수 규산은, 황산과다법에 의해 조제한 함수 규산이다. 황산과다법은, 규산 1차 입자의 응집을 빨리 일으키고, 본 발명의 (A), (B) 및 (C)를 충족시키는 본 발명의 함수 규산을 조제하기 위해서, 함수 규산 제조를 위한 중화 반응에 있어서의 초기의 규산나트륨 농도를 통상의 방법보다 높게 설정하고 있다. 이것에 의해 종래 기술에서 제공되는 함수 규산보다도 치밀한 응집체로 하여, 발달한 세공 구조를 형성시키는 것에 의해, 여러 가지 반경의 세공이 다수 생성하고, 브로드한 세공 분포를 갖는 본 발명의 함수 규산을 제조할 수 있다. 또한, 새로운 핵생성의 기회를 증가시킴으로써, 본 발명의 (A), (B) 및 (C)를 충족시키는 본 발명의 함수 규산을 조제하기 위하여, 중화 반응중의 황산적하량을 통상의 방법보다 과잉량으로 적하하고 있다. 이것에 의해 종래 기술로 제공되는 함수 규산보다도, 불균일한 입자 직경의 실리카를 다수 생성하고, 브로드한 세공 분포를 갖는 본 발명의 함수 규산을 제조할 수 있다.

[0030] 함수 규산의 습식제조 방법은, 일반적으로, 알칼리 금속 규산염 수용액과 광산을 반응시키는 것에 의해 행해지는 것은 알려져 있다. 본 발명의 함수 규산의 제조 방법도 기본적으로는 이 방법에 의거한다. 단, 상기한 바와 같이 황산과다법에 의해, 브로드한 세공 분포를 갖는 본 발명의 함수 규산을 얻는다. 황산과다법은 이하에 나타내는 공정 (i)을 포함하는, 함수 규산의 제조 방법이며, 공정 (ii) 내지 (iv)를 더 포함할 수 있다.

[0031] (i) SiO_2 농도 15 내지 25g/ℓ, pH 11 내지 12인 80 내지 85℃로 가열한 규산 알칼리 수용액에, 규산 알칼리 수용액과 황산을 80 내지 85℃의 온도에서 첨가하여, 반응액의 pH가 10 내지 11의 범위가 되도록 규산 알칼리 수용액과 황산의 첨가량 (비율)을 제어하면서 중화 반응을 행하고, SiO_2 농도가 60 내지 70g/ℓ의 범위가 될 때까지, 상기 첨가를 행하여 수용액 중에 규산을 형성하는 공정,

[0032] (ii) 상기 규산 알칼리 수용액의 첨가를 정지하고, 황산 첨가를 계속해서, 반응액의 pH가 5 이하가 될 때까지 첨가하여 침전물을 얻는 공정,

[0033] (iii) 얻어진 침전물을 여과, 수세하여 케이크를 얻는 공정, 및

[0034] (iv) 얻어진 케이크를 건조, 분쇄하여 규산 분말을 얻는 공정.

[0035] 공정 (i)에서는, 반응조에 미리 SiO_2 농도 15 내지 25g/ℓ, pH 11 내지 12의 규산 알칼리 수용액을 충전하고, 이것을 80 내지 85℃로 가열한 후, 규산 알칼리 수용액과 황산을 첨가함으로써, 규산 알칼리의 중화 반응을 진행시킨다. 규산 알칼리 수용액 및 황산의 첨가 시의 온도는, 80 내지 85℃의 범위로 한다. 이 중화 반응은, 반응액의 pH를 10 내지 11의 범위, 바람직하게는 10.2 내지 10.8의 범위로 유지하고, 또한 SiO_2 농도가 60 내지 70g/ℓ의 범위가 될 때까지 행하여 수용액 중에 규산을 형성시킨다. 상기 반응조에 미리 충전하는 규산 알칼리 수용액의 SiO_2 농도 및 pH 그리고 온도, 규산 알칼리 수용액 및 황산의 첨가 시의 온도 및 pH, 그리고 중화 반응의 종료 시의 SiO_2 농도를, 상기 범위로 함으로써, 소망의 물성을 지니는 본 발명의 함수 규산을 얻을 수 있다. 상기 반응에 이용하는, 규산 알칼리 수용액은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 규산나트륨 수용액을 이용할 수 있다. 공정 (i)에 있어서는, 반응조에 미리 충전하는 규산 알칼리 수용액의 SiO_2 농도 15 내지 25g/ℓ로 하고, 그리고 중화 반응에 있어서의 반응액의 pH를 10 내지 11의 범위로 유지함으로써, 본 발명의 (A) 내지 (C)를 충족시키는 함수 규산을 얻을 수 있다.

[0036] 공정 (ii)에서는, 상기 규산 알칼리 수용액의 첨가를 정지하고, 황산 첨가를 계속해서, 반응액의 pH가 5 이하, 바람직하게는 3이하가 될 때까지 첨가하여 침전물을 얻는다. 중화 반응의 도중 단계에서 반응 용액은 백탁이 진행되어 점도가 급격하게 상승하는 겔화 현상이 일어난다. 반응액의 고체 농도가 소정의 값이 된 경우에, pH를 5 이하가 되도록 황산을 첨가해서 반응을 정지시킨다.

[0037] 공정 (iii)에서는, 얻어진 침전물을 여과, 수세하여 케이크를 얻고, 이어서, 공정 (iv)에 있어서, 얻어진 케이크를 건조, 분쇄하여 규산 분말을 얻는다. 공정 (iii) 및 (iv)에서는, 얻어진 침전물을 여과, 수세, 건조시켜, 경우에 따라서 분쇄 또는 과립 형상으로 하는 것에 의해, 본 발명의 침전 규산이 얻어진다. 구체적으로는, 얻어진 침전물을 필터 프레스(filter press) 등에서 여과하고, 예를 들면, pH 5.5 내지 7.5, 전기 전도도가 200㎲/cm 이하가 될 때까지 수세함으로써 함수 규산 케이크를 얻는다. 얻어진 습윤 케이크를 건조시킨 후 필요에 따라서 분쇄 분급 혹은 과립화를 행하여 본 발명의 함수 규산을 얻을 수 있다.

[0038] <바람직한 양상 1>

[0039] 본 발명의 함수 규산은, 상기와 같이 (A), (B) 및 (C)를 충족시키는 함수 규산인 것에 부가해서, 상기 Al_2O_3와 SiO_2의 질량비에 관해서 이하의 조건을 충족시키는 것이 유기 고무 분자와 규산 표면을 실란 커플링제를 개재해서 화학적으로 결합시킴으로써, 보강성이 증가하고, 내마모성이 향상될 수 있다고 하는 관점에서 바람직하다.

[0040] Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2를 ASR1로 하고, 이 함수 규산을 10% 묽은 염산에 10질량%의 농도로 30분간 분산시킨 후 분리시키고, pH가 6 이상이 될 때까지 수세해서 얻어지는 함수 규산의 Al_2O_3와 SiO_2의 질량비 Al_2O_3/SiO_2량을 ASR2라 했을 때, $0.200 \leq ASR1-ASR2 \leq 0.600$이다.

[0041] 유기 고무 분자와 함수 규산 표면의 화학결합에는 촉매의 존재가 불가결해서, 그 촉매로서, 화학적으로 결합하지 않고 있는 알루미늄(이하, 표면 알루미늄이라 칭함)의 존재가 불가결한 것이 본 발명자들의 검토 결과로부터 판명되었다. 이 표면 알루미늄의 함유량은, 0.200% 이상 0.600% 이하의 범위인 것이 바람직하고, 특히 실란 커플링제를 사용하는 고무 조성물의 배합에 있어서 충분한 효과를 발휘한다. 표면 알루미늄은, 10% 묽은 염산수세에 의해서 간단히 제거할 수 있는 알루미늄이며, 그 함유량은 이하의 방법에 따라서 측정한다.

[0042] 함수 규산의 외부에 담지된 Al_2O_3(알루미늄은 Al_2O_3의 형태로 담지되어 있는 것으로 여겨짐)가 가진 양의 전하를 띤 산점이 촉매로서 작용하고, 함수 규산과 실란 커플링제의 반응을 촉진시킴으로써, 함수 규산과 고무의 결합을 보다 강고하게 하여, 내마모성을 향상시키고 있는 것으로 여겨진다.

[0043] $0.200 \leq ASR1-ASR2 \leq 0.600$인 경우에는, 함수 규산의 외부에 담지된 Al_2O_3의 양이 충분하고, 함수 규산을 배합한 고무 조성물의 내마모성이 향상된다. 그것에 대해서 $ASR1-ASR2 < 0.200$인 경우에는, 함수 규산의 외부에 담지된 Al_2O_3의 양이 충분하지 않고, 내마모성의 향상은 $0.200 \leq ASR1-ASR2$인 경우에 비교해서 작다. $0.600 <$

ASR1-ASR2인 경우에는, 함수 규산의 외부에 담지된 Al_2O_3의 양이 과잉이며, 그 때문에 함수 규산과 실란 커플링제의 결합점이 감소하는 경향이 있고, 고무 중에서의 함수 규산의 분산성이 악화되어, 내마모성이 악화되는 경향이 있다.

[0044] 본 발명의 함수 규산은, 각종 고무 조성물의 보강 충전용으로서 응용할 수 있고, 고무 조성물의 용도는 타이어뿐만아니라, 벨트 등의 공업용 부품도 포함한다.

[0045] 본 발명의 함수 규산을 이용(배합)하는 것이 가능한 고무 조성물은 특별히 제한은 없지만, 고무로서는, 천연 고무(NR) 또는 다이엔계 합성 고무를 단독 또는 이들을 블렌드해서 포함하는 고무 조성물일 수 있다. 합성 고무로서는, 예를 들면, 합성 폴리아이소프렌 고무(IR), 폴리부타다이엔 고무(BR)나 스타이렌부타다이엔 고무(SBR), 아크릴로나이트릴부타다이엔 고무(NBR), 부틸 고무(IIR) 등을 들 수 있다. 본 발명의 함수 규산은, 특히, 다이엔계 합성 고무를 함유하는 고무 조성물에 있어서, 내마모성 향상 효과가 현저하다. 따라서, 고무 성분의 50질량% 이상이 다이엔계 합성 고무인 고무 조성물에 있어서의 내마모성 향상 효과가 현저하고, 고무 성분의 70질량% 이상이 다이엔계 합성 고무인 것이 바람직하다. 본 발명의 함수 규산은, 천연 고무 및/또는 다이엔계 합성 고무 100질량부에 대해서, 예를 들면, 5 내지 100질량부를 배합할 수 있다. 단, 이 범위로 한정할 의도는 아니다.

[0046] 상기 고무 조성물은, 실란 커플링제를 첨가한 것인 것이 가능하다. 실란 커플링제는, 고무 조성물에 이용되고 있는 것을 예시할 수 있고, 예를 들면, 하기 식 (I) 내지 식 (III)에 나타낸 적어도 1종을 들 수 있다.

[0047] $$(C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}Si-(CH_2)_p-S_q-(CH_2)_p-Si(C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m} \cdots (I)$$

[0048] (식 중, X는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 염소원자이고, n은 1 내지 3의 정수이며, m은 1 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 9의 정수를 나타내며, q는 1 이상의 정수로 분포를 지닐 경우도 있다)

[0049] $$(C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}Si\quad(CH_2)_p\quad Y \cdots (II)$$

[0050] (식 중, X는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 염소원자이고, Y는 머캅토기, 비닐기, 아미노기, 이미노기, 글리시독시기, 메타크릴옥시기 또는 에폭시기이며, n은 1 내지 3의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이며, p는 1 내지 9의 정수를 나타낸다)

[0051] $$(C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}Si-(CH_2)_p-S_q-Z \cdots (III)$$

[0052] (식 중, X는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 염소원자이고, Z는 벤조티아졸릴기, N,N-다이메틸티오카바모일기 또는 메타크릴레이트기이며, n은 1 내지 3의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이며, p는 1 내지 9의 정수를 나타내고, q는 1 이상의 정수로 분포를 지닐 경우도 있다).

[0053] 구체적으로는, 비스(3-트라이에톡시실릴프로필)폴리설파이드, γ-머캅토프로필트라이메톡시실란, γ-머캅토프로필트라이에톡시실란, γ-아미노프로필트라이메톡시실란, γ-아미노프로필트라이에톡시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, γ-글리시독시프로필트라이메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸다이에톡시실란, 3-트라이메톡시실릴프로필-N,N-다이메틸칼바모일테트라설파이드, 3-트라이메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드, 3-트라이메톡시실릴프로필메타크릴레이트 모노설파이드 등을 들 수 있다. 실란 커플링제의 배합량은, 함수 규산의 질량에 대해서 1 내지 20질량%, 바람직하게는 2 내지 15질량%이다. 단, 이 범위로 한정할 의도는 아니다.

[0054] 본 발명의 함수 규산을 고무 조성물에 이용할 경우에는, 상기 고무 및 실란 커플링제 이외에, 필요에 따라서, 카본블랙, 연화제(왁스, 오일), 노화 방지제, 가황제, 가황촉진제, 가황촉진 조제 등의 통상 고무 공업에 사용되는 배합제를 적당히 배합할 수 있다. 고무 조성물은, 상기 고무 성분, 함수 규산, 실란 커플링제, 상기 필요에 따라서 배합하는 상기 카본블랙, 고무 배합제 등을 밴버리 믹서 등의 혼련기로 조제할 수 있다.

[0055] 본 발명의 함수 규산을 배합한 고무 조성물은, 타이어, 컨베이어 벨트, 호스 등의 고무 제품에 적합하게 적용할 수 있는 것이며, 제품으로 된 타이어, 컨베이어 벨트, 호스 등의 고무 제품은 보강성, 고내마모성 등이 우수한 것이 된다. 또한, 본 발명의 함수 규산을 배합한 고무 조성물을 이용한 공기 주입 타이어는, 상기 고무 조성물을 타이어 트레드부에 사용한 것인 것이 가능하고, 타이어 트레드부의 보강성, 고내마모성이 우수한 공기 주입 타이어가 얻어진다.

[0056] **[실시예]**

[0057] 이하 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 실시예 및 비교예를 들어서 설명하지만, 물론 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 함수 규산의 각 물성값의 측정은 JIS K-5101(안료시험법)에 의거해서, 다음에 나타내는 방법에 의해 실시하였다.

[0058] ● 함수 규산 원료 분체 중의 Al_2O_3의 측정

[0059] 분체 시료를 산 용액에 용해시킨 후, ICP 발광 분석 장치(형식: SPS3100;

[0060] 에스아이아이 나노테크놀로지사 제품)를 이용해서 Al_2O_3양의 정량 분석을 행하였다.

[0061] ● 함수 규산 원료 분체 중의 SiO_2량의 측정

[0062] 의약부외품 원료 규격 2006의 무수 규산 정량법에 의해서 SiO_2량의 정량 분석을 행하였다. 10% 묽은 염산은, 의약부외품 원료규격 2006에 의거해서 조제하였다. 또한, 측정 샘플 중, ASR2는 10g의 비정질 함수 규산을 100㎖의 10% 묽은 염산중에서 30분 교반 후, 누체(Nutsche) 및 5A 여과지를 이용해서 진공여과하고, pH가 6 이상이 될 때까지 수세한 후에 여과한 함수 규산을 105℃, 2시간 이상 충분히 건조시킨 것을 사용하였다. 또, pH는 시판의 유리 전극 pH미터(형식: D-14 (주)호리바세이사쿠쇼(堀場製作所) 제품)로 측정하였다.

[0063] ● CTAB법 비표면적

[0064] ASTM D3765(CARBON BLACK-CTAB SURFACE AREA)에 준거해서 측정을 행하였다. 단, CTAB 분자의 흡착 단면적을 35 $Å^2$으로 해서 산출하였다.

[0065] ● BET 비표면적(N2법 비표면적)

[0066] 전자 비표면적 측정장치(형식: Macsorb(R) HM model-1201; (주)마운테크사 제품)를 이용해서 1점법에 의해 측정하였다.

[0067] ● 질소흡탈착법에 의한 세공 분포

[0068] 고정밀도 가스/증기흡착량 측정 장치(형식: Belsorp max; (주)니혼벨사 제품)를 이용해서 Barret-Joyner-Halenda법에 의해 측정하였다.

[0069] ● 수은압입법에 의한 세공 분포

[0070] 수은 포로시미터(형식: PASCAL 440; ThermoQuest사 제품)를 이용해서 수은세공을 측정하였다.

[0071] ● 배합물 조제법

[0072] 용량 1.7리터의 밴버리믹서에서, JSR SL552(용액중합스타이렌 부타다이엔 고무) 80부와 IR2200(폴리아이소프렌 고무) 20부를, 30초간 반죽한 후, 스테아르산 2부, 함수 규산 45부, 실란 KBE846(비스(트라이에톡시실릴프로필)테트라설파이드)을 1.8 내지 10.8부의 범위(상세한 것은 표 1 내지 표 3에 기재)에서 투입하고, 전체 반죽 시간 5분 후에 취출하였다. 취출 시의 컴파운드 온도를 140 내지 150℃로 램 압력이나 회전수로 조정을 행하고, 콤파운드를 실온에서 냉각 후, 더욱 노화 방지제 노크락(ノクラック) 810NA(N-페닐-N'-아이소프로필-p-페닐렌다이아민) 1부, 아연화 3부, 가황촉진제 녹셀라(ノクセラ-) D(1,3-다이페닐구아니딘) 1.5부, 상기 녹셀라 CZ-G(N-사이클로헥실-2-벤조티아졸릴설펜아마이드) 1.2부, 황(200메쉬) 1.5부를 첨가해서 약 1분간 반죽(취출 시의 온도를 100℃ 이하로 함)하고, 그 후 8인치 롤에서 시팅해서 미가황물 및 가황물 특성을 측정하였다.

[0073] ● 무니 점도

[0074] 무니 점도계 VR-1132형(우에지마세이사쿠쇼 제품)을 이용해서, 125℃, L형 로터에서 측정.

[0075] ● 경화시간

[0076] JSR형 경화계 IIF형에 의해, 최적 가황시간(T90)을 측정하였다.

[0077] ● 가황물 특성(TB, M300, EB, Hs)

[0078] JIS의 시험법에 준해서 측정을 행하였다.

[0079] ● 마모 시험

[0080] 애크론형 마모 시험기로 측정. 경사각: 15°, 하중: 6파운드, 시험 횟수: 1000회전에서의 마모 감소 용적을 측정하였다. 측정 결과는 비교예 1을 100이라 했을 경우의 지수로 구하였다. 지수가 높을수록 내마모성이 양호한 것을 나타내고, 지수가 110 이상인 경우를, 내마모성이 10% 이상 향상된 것으로 간주하여, 「양호」라고 하였다.

[0081] (실시예 1)

[0082] 규산 1차 입자의 응집을 빨리 일으키는 것을 목적으로 해서, 초기 규산나트륨 농도를 높게 하는 반응을 행하였다. 이것에 의해 후술하는 비교예 1보다도 치밀한 응집체로 해서 발달한 세공 구조를 형성시킴으로써, 각종 반경의 세공을 다수 생성하여, 브로드한 세공 분포를 갖는 함수 규산을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 교반기를 구비한 240리터의 재킷 부착 스테인리스 용기에, 물을 80리터 및 규산나트륨 수용액을 통상보다 많은 14리터(SiO_2 150g/ℓ, SiO_2/Na_2O 질량비 3.3)를 투입하고, 가열해서 온도 82℃로 하였다. 이때의 SiO_2 농도는 22g/ℓ, pH는 11.5가 되었다.

[0083] 황산과다에 의한 중화 반응을 행함으로써, 불균일한 입자 직경의 규산을 형성함으로써, 브로드한 세공 분포를 갖는 함수 규산이 생성되는 반응을 행하였다. 구체적으로는, 본 수용액에, 상기와 마찬가지의 규산나트륨 수용액과 황산(18.4㏖/ℓ)을, 온도 82±1℃를 유지하면서 100분간, SiO_2 농도가 65g/ℓ, pH가 10.9가 되도록 첨가하고, 100분에 규산나트륨 수용액만을 정지시켰다. 또, 상기 반응액(반응 개시 전의 pH는 11.5)에 있어서의 pH가 10.9가 되도록 규산나트륨 수용액에 대한 황산의 첨가량이 과잉으로 되도록 황산 첨가를 행하였다.

[0084] 소정의 중화 반응 종료 후에는 마찬가지의 황산을 pH 3이 될 때까지 첨가하여 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세하여 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화액을 건조시켜서 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다. 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 측정 결과를 도 1에 나타낸다.

[0085] (실시예 2)

[0086] 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.30% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0087] (실시예 3)

[0088] 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.50% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0089] (실시예 4)

[0090] 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.70% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

표 1

	실시예			
	1	2	3	4
CTAB m^2/g	218	210	222	242
질소 세공 피크 반경 nm	16	16	16	16
x1 nm	7	7	7	7
x1/피크 반경 (%) 55% 이하이면 「양호」	44 「양호」	44 「양호」	44 「양호」	44 「양호」
x2 nm	34	34	34	34
x2/피크 반경 (%) 100% 이상이면 「양호」	212 「양호」	212 「양호」	212 「양호」	212 「양호」
Al_2O_3/SiO_2 량 ASR1	0.07	0.43	0.54	0.71
Al_2O_3/SiO_2 량 ASR2	0.06	0.07	0.09	0.07
Al_2O_3/SiO_2 량 ASR1-ASR2	0.01	0.36	0.44	0.63
수은 세공 피크 반경 nm	9	9	9	9
BET m^2/g	276	256	264	280
실란 KBE846 phr	7.2	7.2	7.2	7.2
무니점도 ML_{1+4}	47	47	52	71
경화시간 T90	8.3	8.0	8.9	12.7
TB MPa	19.5	19.3	18.5	18.5
M300 MPa	12.7	14.0	13.4	12.5
EB %	410	400	400	460
Hs	76	76	76	77
마모지수 (110 이상은 「양호」)	149 「양호」	177 「양호」	175 「양호」	145 「양호」

[0091]

[0092] 표 1에 나타낸 바와 같이, 브로드한 세공 분포를 갖는(청구항 1의 조건을 모두 충족시키는) 실시예 1, 2, 3, 4는, 후술하는 비교예 1에 대해서 내마모성 향상 효과가 확인되었다. 특히 이들 실시예 1, 2, 3, 4 중에서도, 유화액에 알루민산나트륨을 적절한 양 첨가하고, ASR1-ASR2가 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있는 실시예 2와 3은, 특히 높은 내마모성 향상 효과가 확인되었다.

[0093] (실시예 5)

[0094] 교반기를 구비한 240리터의 재킷 부착스테인리스 용기에, 물을 80리터 및 규산나트륨 수용액 3.5리터(SiO_2 150g/ℓ, SiO_2/Na_2O 질량비 3.3)를 투입하고, 가열해서 온도 72℃로 하였다. 이때의 SiO_2 농도는 6.0g/ℓ, pH는 10.9가 되었다. 본 수용액에, 상기와 마찬가지의 규산나트륨 수용액과 황산(18.4mol/ℓ)을, 온도 72±1℃, pH 10.9를 유지하면서 100분간, SiO_2 농도가 65g/ℓ이 되도록 첨가하고, 100분에 규산나트륨 수용액만을 정지시켰다. 비교예 1의 경우에 비해서 반응 온도를 낮게 함으로써, 규산 1차 입자의 성장 속도를 억제하여, 일차 입자가 미립자의 단계에서 응집을 일으키게 하고 있다. 이것에 의해 비교예 1보다도 치밀한 응집체로 하고, 발달한 세공 구조를 형성시킴으로써, 각종 반경의 세공을 다수 생성시켜, 브로드한 세공 분포를 갖는 함수 규산을 제조하였다.

[0095] 소정의 중화 반응 종료 후에는 마찬가지의 황산을 pH 3이 될 때까지 첨가하여 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세하여 케이크를 얻었다. 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화액을 건조시켜서 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0096] (실시예 6)

[0097] 얻어진 케이크를 유화시키고, 이 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.30% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 5와 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를

행하였다.

[0098] (실시예 7)

[0099] 규산나트륨 수용액과 황산(18.4㏖/ℓ)의 동시 적하가 종료된 직후에, 알루민산나트륨을, 반응액 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.40% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 5와 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0100] (실시예 8)

[0101] 얻어진 케이크를 유화시키고, 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.50% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 5와 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0102] (실시예 9)

[0103] 얻어진 케이크를 유화시키고, 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.70% 분량을 추가 투입한 이외에는, 실시예 5와 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

표 2

[0104]

	실시예				
	5	6	7	8	9
CTAB m^2/g	176	174	178	173	166
질소 세공 피크 반경 nm	22	22	22	22	22
x1 nm	12	12	12	12	12
x1/피크 반경 (%) 55% 이하이면 「양호」	55 「양호」	55 「양호」	55 「양호」	55 「양호」	55 「양호」
x2 nm	42	42	42	42	42
x2/피크 반경 (%) 190% 이상이면 「양호」	191 「양호」	191 「양호」	191 「양호」	191 「양호」	191 「양호」
Al_2O_3/SiO_2량 ASR1	0.28	0.59	0.60	0.82	1.05
Al_2O_3/SiO_2량 ASR2	0.27	0.24	0.29	0.25	0.26
Al_2O_3/SiO_2량 ASR1-ASR2	0.01	0.35	0.31	0.57	0.79
수은 세공 피크 반경 nm	10	10	10	10	10
BET m^2/g	269	249	294	240	225
실란 KBE846 phr	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
무니점도 ML_{1+4}	39	41	41	41	45
경화시간 T90	10.1	8.1	9.2	7.2	7.7
TB MPa	17.6	18.5	19.2	18.3	17.6
M300 MPa	11	12.7	10.7	12.7	12.6
EB %	420	400	450	400	380
Hs	72	73	73	73	74
마모지수 (110 이상은 「양호」)	110 「양호」	129 「양호」	129 「양호」	131 「양호」	112 「양호」

[0105] 표 2에 나타낸 바와 같이, 브로드한 세공 분포를 갖는(청구항 1의 조건을 모두 충족시키는) 실시예 5, 6, 7, 8, 9은, 후술하는 비교예 1에 대해서 내마모성 향상 효과가 확인되었다. 특히 이들 실시예 5, 6, 7, 8, 9 중에서도, 유화액 또는 반응액에 알루민산나트륨을 적절한 양 첨가해서 ASR1-ASR2가 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있는 실시예 6, 7, 8은, 특히 높은 내마모성 향상 효과가 확인되었다.

[0106] (비교예 1)

[0107] 교반기를 구비한 240리터의 재킷 부착 스테인리스 용기에, 물 85리터 및 규산나트륨 수용액 6.0리터(SiO_2 150g/ℓ, SiO_2/Na_2O 질량비 3.3)를 투입하고, 가열해서 온도 90℃로 하였다. 이때의 pH는 11.2, SiO_2 농도는 10.0g/ℓ

였다. 본 수용액에, 상기와 마찬가지의 규산나트륨 수용액과 황산(18.4㏖/ℓ)을, 온도 90±1℃, pH 11.2를 유지하면서 100분간, SiO_2 농도가 60g/ℓ가 되도록 첨가하고, 100분에 규산나트륨 수용액만을 정지시켰다. 계속해서 마찬가지의 황산을 pH 3이 될 때까지 첨가하여 침전물을 얻었다. 그 후 얻어진 반응물을 여과, 수세하여 케이크를 얻었다.

[0108] 얻어진 케이크를 유화(강한 교반에 의해 케이크를 수중에 분산시켜 액상으로 함)시키고, 이 유화액을 건조시켜 고무용의 기준이 되는 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다. 질소흡탈착법에 의한 세공 분포의 측정 결과를 도 1에 나타낸다.

[0109] 또, 비교예 1의 함수 규산은, 종래부터 고무용 함수 규산의 기준 반응으로서 널리 이용되고 있는 것이다. 이 함수 규산의 마모 지수를 100으로 해서, 실시예 1 내지 9, 비교예 2 내지 4의 마모 지수를 구하였다.

[0110] (비교예 2)

[0111] 얻어진 케이크를 유화시키고, 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.30% 분량을 추가 투입한 이외에는, 비교예 1과 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0112] (비교예 3)

[0113] 얻어진 케이크를 유화시키고, 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.50% 분량을 추가 투입한 이외에는, 비교예 1과 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0114] (비교예 4)

[0115] 얻어진 케이크를 유화시키고, 유화액에 알루민산나트륨을, 케이크 중의 규산량에 대해서, Al_2O_3/SiO_2 질량비로 0.70% 분량을 추가 투입한 이외에는, 비교예 1과 마찬가지 방법으로 함수 규산을 제조하여, 평가를 행하였다.

[0116] 청구항 1의 조건을 전술한 바와 같이 (A), (B), (C)로 나누고, 청구항 3은 조건(D)로 해서, 비교예 1 내지 4가 어느 조건을 충족시키는지를 표 3에 나타내었다.

표 3

	비교예			
	1	2	3	4
충족 조건(ABCD)	없음	D	D	없음
CTAB m^2/g	159	152	152	149
질소 세공 피크 반경 nm	25	25	25	25
x1 nm	14	14	14	14
x1/피크 반경 (%) 55% 이하이면 「양호」	56 「불량」	56 「불량」	56 「불량」	56 「불량」
x2 nm c	46	46	46	46
x2/피크 반경 (%) 190% 이상이면 「양호」	184 「불량」	184 「불량」	184 「불량」	184 「불량」
Al_2O_3/SiO_2 량 ASR1	0.31	0.60	0.81	1.06
Al_2O_3/SiO_2 량 ASR2	0.29	0.29	0.31	0.32
Al_2O_3/SiO_2 량 ASR1-ASR2	0.01	0.31	0.51	0.75
수은 세공 피크 반경 nm	13	13	13	13
BET m^2/g	217	205	189	173
실란 KBE846 phr	3.6	3.6	3.6	3.6
무니점도 ML_{1+4}	38	39	42	41
경화시간 T90	9.3	8.9	9.0	8.2
TB MPa	18.2	17.7	17.3	16.8
M300 MPa	10.2	11	11.2	12.1
EB %	470	440	420	380
Hs	71	71	71	72
마모지수 (110 이상은「양호」)	100 가능	108 가능	108 가능	105 가능

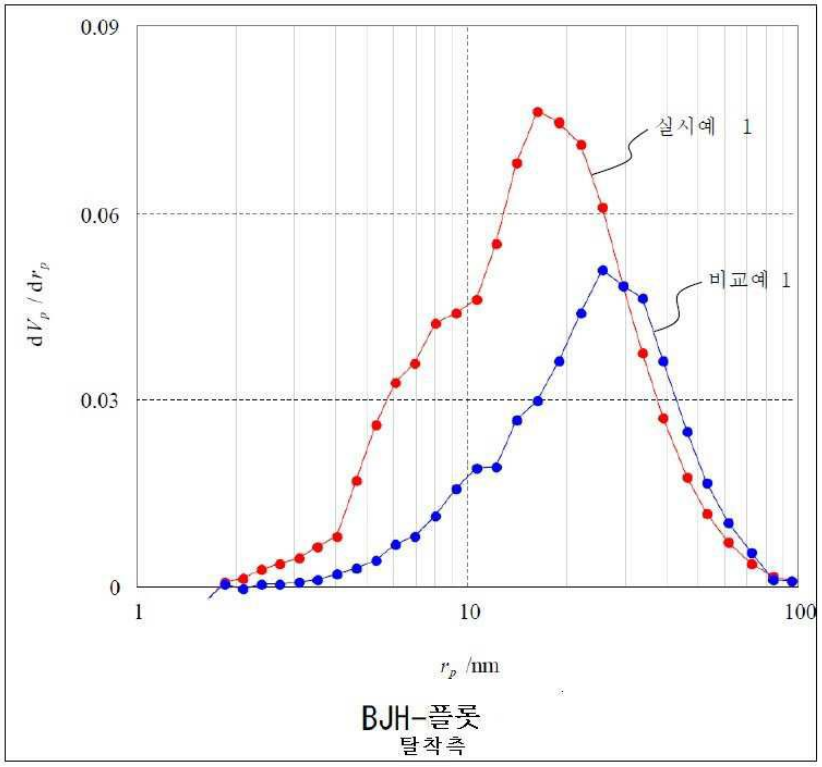
「가능(passing grade)」은「양호(good)」보다 열등하지만,「불량(bad)」보다 우수하다.

[0117]

[0118] 표 3에 나타낸 바와 같이, 비교예 1 내지 4는, 브로드한 세공 분포를 갖는 실시예 1 내지 9에 비해서 내마모성이 낮다.

산업상 이용가능성

[0119] 본 발명은, 함수 규산, 특히 고무 조성물의 보강 충전용에 적합한 함수 규산이 관련되는 분야에 유용하다.

도면

도면1