

(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2005-290345

(P2005-290345A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 21/00
C08K 9/02
C09C 1/28
C09C 3/06

F I

C08L 21/00
C08K 9/02
C09C 1/28
C09C 3/06

テーマコード (参考)

4J002
4J037

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-161175 (P2004-161175)
(22) 出願日 平成16年5月31日 (2004. 5. 31)
(31) 優先権主張番号 特願2003-209342 (P2003-209342)
(32) 優先日 平成15年8月28日 (2003. 8. 28)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2004-65382 (P2004-65382)
(32) 優先日 平成16年3月9日 (2004. 3. 9)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006714
横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100105706
弁理士 竹内 浩二
(74) 代理人 100082898
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 処理シリカおよびそれを含むゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 ゴム組成物の加硫時間が短縮でき、かつその加硫物性を向上させる改良シリカ配合剤を提供する。

【解決手段】 湿式シリカをアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩で湿式処理した処理シリカ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿式シリカをアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩で湿式処理した処理シリカ。

【請求項 2】

アルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩の処理量が湿式シリカに対して 0.005～1.0 重量%である請求項 1 に記載の処理シリカ。

【請求項 3】

前記アルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩が水酸化カルシウムおよび／または炭酸カルシウムである請求項 1 または 2 に記載の処理シリカ。

10

【請求項 4】

ゴム 100 重量部に対して、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の処理シリカを 10～150 重量部配合したゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、処理シリカおよびそれを配合したゴム組成物に関し、更に詳しくは、シリカの多量配合に伴う加硫遅延の問題を解消すると共に、モジュラスおよび耐摩耗性等の加硫物性を向上させた処理シリカに関する。

【背景技術】

20

【0002】

シリカ配合系ゴム組成物において、シリカを大量に配合すると、加硫促進剤の吸着によりと見られる加硫遅延があり、またシリカのゴム中への分散性が悪く、そのため物性および性能が低下するという種々な問題があった。この問題を解消する技術として、例えば、特開平 9-194641 号公報では、シリカ配合系ゴム組成物に特定のアルコキシシリル基またはアシロキシシリル基を有するポリシロキサンとシランカップリング剤とを配合する技術が提案されている。

【0003】

【特許文献 1】 特開平 9-194641 号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明では、上記問題を解消しうる新規な処理シリカを提供することを目的とし、これをゴム組成物に配合することで、加硫時間が短縮でき、かつゴムの加硫物性が向上したシリカ配合系ゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、湿式シリカをアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩で湿式処理した処理シリカが提供される。また、ゴム 100 重量部に対して、当該処理シリカを 10～150 重量部配合したゴム組成物が提供される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明では、シリカ配合系ゴム組成物、特に、シリカ高配合のシリカ配合系ゴム組成物に所定の処理シリカを所定量配合すると、上記目的が容易に達成できることを見出したものである。

【0007】

本発明の処理シリカは、一般の湿式シリカに対して、0.005～1.0 重量%、好ましくは 0.01～0.5 重量%のアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩で湿式処理したものである。アルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩の処理量が 0.005 重量%未満では、所期の目的効果が発揮できず、また、1.0 重量%を超えると、スコー

50

チし易くなるので、好ましくない。

【0008】

本発明の処理シリカに用いるアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムの各水酸化物および／または炭酸塩の単独または混合物が好ましく使用され、特に、水酸化カルシウムおよび／または炭酸カルシウムの使用が好ましい。これらによるシリカの表面処理には、水酸化カルシウムおよび／または炭酸カルシウムの水溶液を用いることがより好ましい。特に、炭酸カルシウム水溶液では、二酸化炭素が溶解した（脱炭酸処理しない）水を使用した方が、濃度が高められるので好ましい。

【0009】

本発明の処理シリカは、例えば、含水シリカに対して所定量のアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩の飽和水溶液を加えて、室温での攪拌後、80℃のオーブン中にて一晚放置、乾燥して、目的の処理シリカを得ることができる。本発明で得られた処理シリカの状態は定かではないが、湿式処理されたシリカの表面に不連続的にアルカリ土金属の水酸化物および／または炭酸塩の析出粒子が付着されているものと推測される。

【0010】

湿式シリカ自体は、工業的に水ガラスと硫酸との反応により製造される。その場合、上記反応が終了後に、上記アルカリ土金属の水溶液または懸濁液を添加、攪拌後、通常の洗浄、乾燥により目的とするシリカが得られる。

【0011】

本発明のゴム組成物におけるゴム成分としては、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、各種ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）等のジエン系ゴムや、ブチルゴム（IIR）、エチレンプロピレンゴム（EPM、EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、アクリルゴム（ACM）、ウレタンゴム（U）、シリコンゴム（Si）、フッ素ゴム（FK）、オレフィン系ゴムを単独で、あるいはこれらの二種以上を併用して使用することができる。

【0012】

本発明では、ゴム100重量部に対して、当該処理シリカを10～150重量部、好ましくは、20～100重量部配合することにより、本発明の所期の目的・効果を達成することができる。処理シリカは、10重量部未満の配合量では、初期の補強効果を発揮することができず、また150重量部を超えると、ゴム中へのシリカ分散を良好に保つことや、加工が困難なため好ましくない。

【0013】

本発明では、当該処理シリカをゴム組成物に所定量配合することにより、スコーチを防止しながら、シリカ多量配合の問題である加硫遅延を防止できた。また、当該処理シリカをゴム組成物に所定量配合することにより、モジュラスの向上、および耐摩耗性の改善があった。したがって、本発明の処理シリカ配合系ゴム組成物は、加硫時間の短縮が要求される大型（厚物）ゴム製品に有効である。特に、タイヤトレッド用ゴムとして極めて有用である。

【0014】

本発明のゴム組成物では、前記した成分に加えて、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、シリカ以外のカーボンブラック等の補強剤、シランカップリング剤（例えば、デグサ製のSi69、Si75等）、シリカ用加工助剤（例えば、メチルエトキシシリロキサン、長鎖アルキルトリメトキシシラン等）、各種オイル、老化防止剤、充填材、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に配合されている各種配合剤を配合することができる。かかる配合剤は、一般的な方法で混練、加硫してゴム組成物とし、加硫または架橋するのに使用することができる。これらの配合量も、本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0015】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例によって限定するものでないことは言うまでもない。

【0016】

1) 処理シリカ1の作製： 含水シリカスラリー（水200gに日本シリカ工業製のニップシールAQ（商品名）シリカ100gを加え、室温下で60分間攪拌）300gに、水酸化カルシウムの飽和水溶液（100gの水に0.14gの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えた水溶液）35.8gを加えて室温で攪拌後、この含水シリカを80℃オーブン中で一晩放置、乾燥して、シリカに対して0.05重量%の水酸化カルシウムが表面に付着した処理シリカを得た。

10

2) 処理シリカ2の作製： 含水シリカスラリー（水164gに日本シリカ工業製のニップシールAQ（商品名）シリカ100gを加え、室温下で60分間攪拌）264gに対して、水酸化カルシウムの飽和水溶液を71.5g加えたほかは、同様に処理して、シリカに対して0.1重量%の水酸化カルシウムが表面に付着した処理シリカを得た。

3) 処理シリカ3の作製： 含水シリカスラリー（水57gに日本シリカ工業製のニップシールAQ（商品名）シリカ100gを加え、室温下で60分間攪拌）157gに対して水酸化カルシウムの飽和水溶液を178.8g加えたほかは、同様に処理して、シリカに対して0.25重量%の水酸化カルシウムが表面に付着した処理シリカを得た。

【0017】

4) 処理シリカ4の作製： 含水シリカスラリー（水200gに日本シリカ工業製のニップシールAQ（商品名）シリカ100gを加え、室温下で60分間攪拌）300gに、炭酸カルシウムの飽和水溶液（100gの水に0.0065gの CaCO_3 を溶解した水溶液）110gを加えて室温で攪拌後、この含水シリカを80℃オーブン中で一晩放置、乾燥して、シリカに対して0.007重量%の炭酸カルシウムが表面に付着した処理シリカを得た。

20

5) 処理シリカ5の作製： 含水シリカスラリー（水100gに日本シリカ工業製のニップシールAQ（商品名）シリカ100gを加え、室温下で60分間攪拌）200gに対して、炭酸カルシウムの飽和水溶液を330g加えたほかは、同様に処理して、シリカに対して0.02重量%の炭酸カルシウムが表面に付着した処理シリカを得た。

【0018】

30

試験サンプルの作製

以下の表1に示す加硫促進剤と硫黄を除く各成分を1.8Lの密閉型ミキサーで3～5分間混練し、 $165 \pm 5^\circ\text{C}$ に達した時に放出したマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチのオープンロールで混練して、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物を用いて、未加硫物性の各試験に供した。次いで、このゴム組成物を、 $15\text{cm} \times 15\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ の金型中で、 160°C の温度下で30分間プレス加硫して試験片（ゴムシート）を作製した。同様に、金型を用い、厚さ12.7mm、直径29.0mmの円柱形の試験片および直径63.5mm、厚さ5mmのランボーン摩耗試験用円盤状試験片も作製した。これらを用いて各加硫物性の試験に供した。

【0019】

40

試験方法未加硫物性

1) スコーチ： JIS K 6300に準拠して測定した。ムーニー粘度計にてL型ローター（38.1mm径、5.5mm厚）を用いて、予熱1分で、 125°C 、2rpmの条件下、ムーニー粘度最低値から5ムーニー粘度までの上昇時間（分）を測定した。

2) 加硫速度： JIS K 6300に準拠して測定した。振動式ディスク加硫試験機を用いて、振幅1度、 160°C の条件下で、 t_{30} および t_{95} 時間（分）を測定した。

【0020】

加硫物性

1) 硬度： JIS K 6253に準拠して、スプリング式A形硬さ試験機を用いて、

50

厚さ12.7mm、直径29.0mmの円柱形試験片の硬度を測定した。

2) 引張強度: JIS K 6251に準拠して、上記試験サンプルからJIS 3号形ダンベルにて2mmゴムシートを打抜き、500mm/分の引張速度の条件下でM100、M300、 T_B および E_B を測定した。

3) 粘弾性: 加硫ゴムシートは、2mm厚のゴムシートを打抜き、幅5mm×長さ2mm×長さ20mmの短冊状物とし、東洋精機製作所製のレオログラフソリッドを用いて、初期歪=10%、動的歪=±2%、周波数=20Hzで、0℃および60℃における伸長型粘弾性を測定した。

4) 耐摩耗性: JIS K 6264に準拠して、ランボーン試験用円盤状試験片を用い、一連ランボーン試験機にて、温度20℃、スリップ率50%、荷重15Nの条件下で、摩耗減量を測定した。比較例1を100として指数表示した。数値が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。 10

【0021】

実施例1～5および比較例1～2

結果を表1に示す。

【表 1】

表 1

		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2
配合	SBR ¹⁾	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
	シリカ ²⁾	80	80.04	80.08				80
	処理シリカ-1				80.2			
	処理シリカ-2					80		
	処理シリカ-3						80	
	処理シリカ-4							
	処理シリカ-5							
	シランカップリング剤 ³⁾							
	亜鉛華 ⁴⁾	8	8	8	8	8	8	8
	ステアリン酸 ⁵⁾	3	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤 ⁶⁾	2	2	2	2	2	2	2
	アロマトイル ⁷⁾	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄 ⁸⁾	3	3	3	3	3	3	3
未加硫物性	加硫促進剤 1 ⁹⁾	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤 2 ¹⁰⁾	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	炭酸カルシウム ¹¹⁾	1	1	1	1	1	1	1
	スコーチ	34.4	33.8	32.0	31.4	32.3	31.4	34.2
	ML 5up	(分)	(分)	(分)	(分)	(分)	(分)	(分)
	t ₃₀	7.1	6.2	5.9	5.6	6.1	5.7	7.1
	t ₉₅	19.8	16.6	16.4	15.2	16.2	15.9	19.8
	JIS A 硬度	71	72	72	73	73	74	71
	M100	2.8	3.9	4.0	4.4	3.6	3.8	2.8
	M300	11.8	14.0	14.1	14.2	13.9	14.1	11.7
	T _B	23.7	24.1	24.3	23.9	24.1	24.9	23.8
	E _B	531	490	460	443	512	530	530
	引張強度							
加硫物性	tan δ (0°C)	0.459	0.448	0.441	0.437	0.451	0.442	0.457
	tan δ (60°C)	0.180	0.179	0.168	0.157	0.169	0.160	0.181
	耐摩耗性	100	106	112	104	105	109	100

【表 2】

表 1（続き）

- (註)
- 1) Nipol 1712、スチレン量=23.5%、油展量=37.5 重量部（日本ゼオン製）

2) ニップシール AQ（日本シリカ工業製）

3) Si 69（Degussa 製）

4) 酸化亜鉛 3 号（正同化学製）

5) ビーズステアリン酸 桐（日本油脂製）

6) サントフレックス 13（日本モンサント製）

7) デゾレックス 3 号（昭和シェル石油製）

8) 油処理硫黄（軽井沢精錬所製）

9) NS ノクセラ—CZ-G（大内新興化学工業製）

10) サンセラ—D-G（三新化学工業製）

11) シーレッツ 200（丸尾カルシウム製）

【0022】

以上の結果によると、本発明のゴム組成物では、加硫時間が短縮すると共に、各種加硫物性のうち、モジュラスおよび耐摩耗性が向上していることがわかる。よって、このゴム組成物は、各種用途に、特に、タイヤトレッド用ゴム組成物として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 井川 勝弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 石川 和憲

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091 BB151 BB181 BB271 BD121

BG041 CK021 CP031 DJ016 FB076 GN01

4J037 AA18 CA10 CA16