

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4898422号
(P4898422)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.		F I
CO1B 33/193	(2006.01)	CO1B 33/193
CO8K 9/06	(2006.01)	CO8K 9/06
CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00

請求項の数 15 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2006-500110 (P2006-500110)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成16年1月8日(2004.1.8)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2008-529937 (P2008-529937A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成20年8月7日(2008.8.7)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/050005		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02004/065299	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成16年8月5日(2004.8.5)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成19年1月9日(2007.1.9)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	10302300.3		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成15年1月22日(2003.1.22)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	10358449.8		
(32) 優先日	平成15年12月13日(2003.12.13)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴムに使用するための高分散可能なシリカ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の物理的・化学的パラメーター：

CTAB 表面積 $100 \sim 160 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、
 BET 表面積 $100 \sim 190 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、
 DBP 数 $180 \sim 300 \text{ g} / (100 \text{ g})$ 、
 シアーズ数 V_2 $15 \sim 28 \text{ ml} / (5 \text{ g})$ 、
 湿分 $4 \sim 8 \%$ 、
 BET / CTAB 比 $1.0 \sim 1.2$
 シアーズ数 V_2 対 BET 表面積の比 $0.150 \sim 0.280 \text{ ml} / (5 \text{ m}^2)$

10

を有することを特徴とする、沈降珪酸。

【請求項2】

BET 表面積が $100 \sim 170 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、および/または CTAB 表面積が $100 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、および/または シアーズ数 V_2 が $20 \sim 28 \text{ ml} / (5 \text{ g})$ であり、および/または DBP 数が $200 \sim 250 \text{ g} / (100 \text{ g})$ であり、および/または シアーズ数 V_2 対 BET 表面積の比が $0.170 \sim 0.280 \text{ ml} / (5 \text{ m}^2)$ である、請求項1記載の沈降珪酸。

【請求項3】

シアーズ数 V_2 が $22 \sim 28 \text{ ml} / (5 \text{ g})$ である、請求項1または2記載の沈降珪酸。

20

【請求項4】

D B P数が200～250g/(100g)である、請求項1から3までのいずれか1項に記載の沈降珪酸。

【請求項5】

D B P数が250～280g/(100g)である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の沈降珪酸。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載の沈降珪酸の製造法において、

- a) 15～30のアルカリ数を有するアルカリ金属珪酸塩またはアルカリ土類金属珪酸塩の水溶液および/または有機塩基および/または無機塩基の水溶液を装入し、
 b) この装入液に攪拌しながら55～95 で10～120分間、同時に水ガラスおよび酸性化剤を、沈殿中にA Z数が15～30で一定に留まるように供給し、
 c) 酸性化剤でpH値を2.5～6の酸性にし、
 d) 濾過し、洗浄し、乾燥させることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の沈降珪酸の製造法。

10

【請求項7】

工程b)のA Z数は18～30である、請求項6記載の方法。

【請求項8】

工程a)の後で次の工程

- b) 温度を維持しながら30～90分間の供給の停止および
 b) 引続き同じ温度で10～120分間の水ガラスおよび酸性化剤の同時の供給を、沈殿中のA Z数が一定のままであるように実施する、請求項6または7記載の方法。

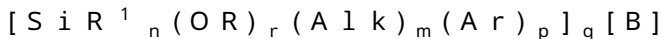
20

【請求項9】

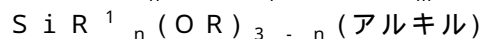
工程b)および/またはb)および/またはb)中に有機塩または無機塩の添加を行なう、請求項6または8記載の方法。

【請求項10】

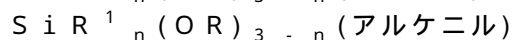
請求項1から5までのいずれか1項に記載された沈降珪酸において、この沈降珪酸の表面が式I～III:



(I)、



(II)、または



(III)

30

(上記式中、

Bは、-SCN、-SH、-Cl、-NH₂、-OC(O)CHCH₂、-OC(O)CCH₃)CH₂(qが1である場合)または-S_w-(qが2である場合)を表わし、この場合Bは、化学的にAlkに結合しており、

RおよびR¹は、場合によっては次の基：ヒドロキシ基、アミノ基、アルコラート基、シアン化物基、チオシアン化物基、ハロゲン基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、チオール基、安息香酸基、安息香酸エステル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、アクリレート基、メタクリレート基またはオルガノシラン基で置換されていてよい、2～30個のC原子を有する脂肪族基、オレフィン系基、芳香族基またはアリール芳香族基を表わし、この場合RおよびR¹は、同一かまたは異なる意味を有してよいし、同一かまたは異なる置換基を有してよく、

40

nは、0、1または2であり、

Alkは、1～6個の炭素原子を有する2価の非分枝鎖状または分枝鎖状炭化水素基を表わし、

mは、0または1であり、

Arは、次の置換基：ヒドロキシ基、アミノ基、アルコラート基、シアン化物基、チオシアン化物基、ハロゲン基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、チオール基、安息香酸基、安息香酸エステル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、アクリレート基、メタクリレート基またはオルガノシラン基で置換されていてよい、6～12個のC原子を有す

50

るアリール基を表わし、
 pは、0または1であり、但し、この場合pとnは、同時には0を意味しないものとし、
 qは、1または2であり、
 wは、2～8の数であり、
 rは、1、2または3であり、但し、この場合r + n + m + pは、4であるものとし、
 アルキルは、1～20個の炭素原子を有する1価の非分枝鎖状または分枝鎖状の飽和炭化水素を表わし、
 アルケニルは、2～20個の炭素原子を有する1価の非分枝鎖状または分枝鎖状の不飽和炭化水素を表わす)で示されるオルガノシランで変性されていることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載された沈降珪酸。

10

【請求項11】

請求項1から5までのいずれか1項に記載された沈降珪酸において、この沈降珪酸の表面が組成式：

$SiR^2_n X_m$ (この場合、nは、1、2、3、4である)、
 $[SiR^2_x X_y O]_z$ (この場合、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、zは、3以上、10以下であり、但し、この場合、x + yは、2である)、
 $[SiR^2_x X_y N]_z$ (この場合、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、zは、3以上、10以下であり、但し、この場合、x + yは、2である)、
 $SiR^2_n X_m OSiR^2_o X_p$ (この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、但し、この場合、n + mは、3であり、o + pは、3である)、
 $SiR^2_n X_m NSiR^2_o X_p$ (この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、但し、この場合、n + mは、3であり、o + pは、3である)、および/または
 $SiR^2_n X_m [SiR^2_x X_y O]_z SiR^2_o X_p$ (この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、zは、1以上、10000以下であり、但し、この場合、n + mは、3であり、x + yは、2であり、o + pは、3である)

20

〔上記式中、

30

R^2 は、1～20個の炭素原子を有する置換されたアルキル基および/またはアリール基および/または置換されていないアルキル基および/またはアリール基および/またはアルコキシ基および/またはアルケニル基および/またはアルキニル基および/または硫黄含有基を表わし、

Xは、シラノール基、アミノ基、チオール基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルケニル基および/または水素基を表わす)で示される珪素有機化合物で変性されていることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載された沈降珪酸。

【請求項12】

請求項10または11記載の沈降珪酸の製造法において、
 沈降珪酸を沈降珪酸100部に対して0.5～50部の混合物のオルガノシランで変性し、この場合沈降珪酸とオルガノシランとの反応は、混合物の製造中に(原位置で)かまたはそれ以外に該混合物の噴霧および引続く熱処理、オルガノシランと沈降珪酸懸濁液との混合および引続く乾燥および熱処理によって実施されることを特徴とする、請求項10または11記載の沈降珪酸の製造法。

40

【請求項13】

エラストマー混合物、加硫化可能なゴム混合物または他の加硫化物への請求項1から5までのいずれか1項、または請求項10または11に記載の沈降珪酸の使用。

【請求項14】

バッテリー分離板へ、粘着防止剤として、着色剤または塗料中の艶消剤として、農業用製品または栄養剤の担持剤として、被覆へ、印刷用インキへ、消火粉末へ、プラスチック

50

へ、非インパクトプリンティングへ、紙料へ、または、パーソナルケアへの請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の沈降珪酸の使用。

【請求項 15】

次の物理的・化学的パラメーター：

C T A B 表面積	1 0 0 ~ 1 6 0 m ² / g、	
B E T 表面積	1 0 0 ~ 1 9 0 m ² / g、	
D B P 数	1 8 0 ~ 3 0 0 g / (1 0 0 g)、	
シアーズ数 V ₂	1 5 ~ 2 8 m l / (5 g)、	
湿分	4 ~ 8 %、	
シアーズ数 V ₂ 対 B E T 表面積の比	0 . 1 5 0 ~ 0 . 2 8 0 m l / (5 m ²)	10
B E T / C T A B 比	1 . 0 ~ 1 . 2	

を有する請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の沈降珪酸を充填剤として含有する、加硫化可能なゴム混合物または加硫化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム加硫物の極めて高い強度および加硫時間における利点を有する高分散性の沈降珪酸、その製造法およびゴム混合物のための充填剤としての該沈降珪酸の使用に関する。

【0002】

エラストマー混合物中、例えばタイヤトレッド混合物中での沈降珪酸の使用は、久しく公知である（欧州特許第 0 5 0 1 2 2 7 号明細書）。珪酸を強化充填剤としてゴム混合物中に使用するため、例えばなかなく空気中へ充填されたタイヤおよび工業用ゴム製品の製造に使用するためには、高度な要件が課されている。この珪酸は、簡単で良好にゴム中に混入可能であり、かつ分散可能であり、カップリング試薬、有利に二官能価有機珪素化合物と関連してゴムとの化学結合を生じなければならず、この場合この化学結合は、ゴム混合物の達成しようとする努力される高度な強化を導かなければならない。この強化特性の根拠として殊に高度な静的張力値および低い摩耗値を挙げることができる。珪酸の強化特性には、殊に粒径、表面形態、表面活性ならびにカップリング試薬の結合能が決定的に重要である。

【0003】

珪酸の性質が決定的にその製造方法によって定められることは、公知である。殊に、沈殿の条件は、前記性質にとって重要なことである。当業者にとって、多種多様の沈殿条件を有する珪酸の製造方法は、公知である。即ち、一定の pH 値での沈殿は、欧州特許第 0 9 3 7 7 5 5 号明細書中に記載されている。一定のカチオン過剰量で沈殿された珪酸は、ドイツ連邦共和国特許第 1 0 1 2 4 2 9 8 号明細書中に開示されている。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 0 1 1 2 4 4 1 号明細書 A 1、欧州特許第 0 7 5 4 6 5 0 号明細書、欧州特許第 0 7 5 5 8 9 9 号明細書および米国特許第 4 0 0 1 3 7 9 号明細書中には、一定のアルカリ数（A Z 数）での沈殿が記載されている。

【0004】

一定の A Z 数で沈殿された珪酸は、担持材料として、塗料のための艶消剤として、バッテリー分離板として、歯磨き中へ、または凝集助剤として使用される。一定の A Z 数で沈殿された、エラストマーまたはゴム混合物中への使用に適した珪酸は、これまで公知ではない。

【0005】

ゴムに使用するための珪酸は、一般に沈殿を 6 0 ~ 9 5 の温度および 7 ~ 1 0 の pH 値で行なうような方法により製造される。例えば、欧州特許出願公開第 0 9 0 1 9 8 6 号明細書 A 1 参照。

【0006】

本発明の目的は、エラストマー混合物中に混入することができ、このエラストマー混合

物の性質を改善する、新規で簡単に分散可能な沈降珪酸を提供することである。

【0007】

更に、意外なことに、一定のA Z数での沈殿によって、特に良好にエラストマー混合物中に混入することができ、このエラストマー混合物の性質を改善する新規の珪酸を得ることができることが判明した。

【0008】

従って、本発明の対象は、

C T A B 表面積

100 ~ 160 m² / g、および有利な範囲100 ~ 150 m² / g、100 ~ 135 m² / g および100 ~ 120 m² / g、

10

B E T 表面積

100 ~ 190 m² / g、および有利な範囲100 ~ 170 m² / g、100 ~ 160 m² / g、100 ~ 140 m² / g および110 ~ 135 m² / g、

D B P 数

180 ~ 300 g / (100 g)、有利な範囲200 ~ 280 g / (100 g)、

シアーズ数 V₂

15 ~ 28 ml / (5 g)、および有利な範囲20 ~ 28 ml / (5 g)、22 ~ 28 ml / (5 g) および特に25 ~ 28 ml / (5 g)、

湿分

4 ~ 8 %

20

を有することによって特徴付けられた、簡単に分散可能な沈降珪酸である。

【0009】

更に、本発明による沈降珪酸は、次の物理的・化学的パラメーター：

シアーズ数 V₂ と B E T 表面積との比

0.140 ~ 0.280 ml / (5 m²)、および有利な範囲0.150 ~ 0.280 ml / (5 m²)、0.170 ~ 0.280 ml / (5 m²)、0.180 ~ 0.280 ml / (5 m²)、特に有利に0.190 ~ 0.280 ml / (5 m²) および0.190 ~ 0.250 ml / (5 m²)、

B E T / C T A B 比

1 ~ 1.2、

30

一次粒径

10 ~ 80 nm の有利に1つ以上を有することができる。

【0010】

一次粒径は、例えば透過電子分光法 (TEM) の画像評価により測定されることができる (R.H. Lange, J. Bloedorn: "Das Elektronenmikroskop, TEM + REM" Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1981))。

【0011】

第1の好ましい実施態様において、本発明による沈降珪酸は、200 ~ 250 g / (100 g) の D B P 数を有し、第2の好ましい実施態様において、250 ~ 280 g / (100 g) の D B P 数を有する。

40

【0012】

本発明による沈降珪酸は、シラノール基の高い絶対数 (シアーズ数 V₂) と共に、公知技術水準の沈降珪酸と比較して著しく高められた、シアーズ数 V₂ と B E T 表面積との高められた比を有する。即ち、本発明による沈降珪酸は、殊に全表面積に関連してシラノール基の極めて高い数を有する。

【0013】

シラノール基の高められた数と共に、本発明による沈降珪酸は、僅かな微孔性、即ち極めて低い B E T / C T A B 比を示す。

【0014】

記載された特徴の組合せ、殊に高いシアーズ数 V₂ / B E T 比は、本発明による沈降珪

50

酸がエラストマーのための強化充填剤として卓越して好適であることを生じる。この場合、本発明による沈降珪酸は、高められたゴム活性を示し、極めて良好な分散挙動およびよりっそう短い加硫時間を示す。

【0015】

更に、本発明の対象は、

C T A B 表面積

100 ~ 160 m² / g、および有利な範囲 100 ~ 150 m² / g、100 ~ 135 m² / g および 100 ~ 120 m² / g、

B E T 表面積

100 ~ 190 m² / g、および有利な範囲 100 ~ 170 m² / g、100 ~ 160 m² / g、100 ~ 140 m² / g および 110 ~ 135 m² / g、 10

D B P 数

180 ~ 300 g / (100 g)、有利な範囲 200 ~ 280 g / (100 g)、

シアーズ数 V₂

15 ~ 28 ml / (5 g)、および有利な範囲 20 ~ 28 ml / (5 g)、22 ~ 28 ml / (5 g) および特に 25 ~ 28 ml / (5 g)、

湿分

4 ~ 8 %

ならびに場合によっては次の物理的・化学的パラメーター：

シアーズ数 V₂ と B E T 表面積との比 20

0.140 ~ 0.280 ml / (5 m²)、および有利な範囲 0.150 ~ 0.280 ml / (5 m²)、0.170 ~ 0.280 ml / (5 m²)、0.180 ~ 0.280 ml / (5 m²)、特に有利に 0.190 ~ 0.280 ml / (5 m²) および 0.190 ~ 0.250 ml / (5 m²)、

B E T / C T A B 比

1 ~ 1.2、

一次粒径

10 ~ 80 nm の 1 つ以上を有する本発明による沈降珪酸の製造に使用されることができ、最初に

a) 7 ~ 30 のアルカリ数を有するアルカリ金属珪酸塩またはアルカリ土類金属珪酸塩の水溶液および / または有機塩基および / または無機塩基の水溶液を装入し、 30

b) この装入液に攪拌しながら 55 ~ 95 で 10 ~ 120 分間、有利に 10 ~ 60 分間、特に有利に 60 ~ 100 分間、同時に水ガラスおよび酸性化剤を、沈殿中に A Z 数が 7

~ 30 で一定に留まるように供給し、

c) 酸性化剤で pH 値を約 2.5 ~ 6 の酸性にし、

d) 濾過し、洗浄し、乾燥させ、場合によっては造粒することによって特徴付けられている方法である。

【0016】

前記装入液は、沈殿の最終体積の約 20、30、40、50、60、70、80 または 90 % に達することができる。この装入液に供給される塩基性化合物は、殊にアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩 およびアルカリ金属珪酸塩の群から選択されている。好ましくは、水ガラスおよび / または苛性ソーダ液が使用される。

【0017】

工程 b) 中の装入液中での一定のアルカリ数は、7 ~ 30 の範囲内、有利に 10 ~ 30 であり、特に有利には 15 ~ 25 であり、殊に有利には、A Z 数は、18 ~ 22 の値に維持される。

【0018】

場合によっては、供給は、工程 b) 中で中断されてよく、この場合には、さらに次の工程

b) 温度を維持しながら 30 ~ 90 分間の供給の停止および
 b) 引続き同じ温度で 10 ~ 120 分間、有利に 10 ~ 60 分間の水ガラスおよび酸性化剤の同時の供給を、沈殿中の A Z 数が一定のままであるように実施する。

【0019】

更に、場合によっては工程 a) および / または b) および / または b) および / または b) の間に、有機塩または無機塩の付加的な添加が行なわれてもよい。これは、溶液中でかまたは固体として、それぞれ連続的に水ガラスおよび酸性化剤の添加時間に亘ってかまたはバッチ量の添加として実施されることができる。また、塩を 1 つの成分中または 2 つの成分中に溶解し、次に同時に前記成分と一緒に添加することも可能である。

【0020】

無機塩としては、有利にアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が使用される。殊に、次のイオン：

Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 H^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 TiO_3^{2-} 、 ZrO_3^{2-} 、 ZrO_4^{4-} 、 AlO_2^- 、 $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 BO_4^{3-}

の全ての組合せが使用されてもよい。

【0021】

有機塩として蟻酸、酢酸およびプロピオン酸の塩は、適当である。陽イオンとしては、記載されたアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンが挙げられる。添加溶液中での前記塩の濃度は、0.01 ~ 5 モル / l である。好ましくは、無機塩として Na_2SO_4 が使用される。

【0022】

また、水ガラス（珪酸ナトリウム溶液）と共に、別の珪酸塩、例えば珪酸カリウムまたは珪酸カルシウムが使用されてもよい。酸性化剤としては、硫酸と共に、別の酸性化剤、例えば HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 または CO_2 が使用されてもよい。

【0023】

工程 d) において、沈降珪酸は、最初に濾過され、引続き水で洗浄され、乾燥される。この場合、珪酸は、硫酸ナトリウムの含量が 4 質量 % 未満になるまで洗浄される。硫酸ナトリウム含量の測定は、例えば欧州特許出願公開第 0754650 号明細書 A1 に記載されているような、当業者に公知の方法により行なうことができる。

【0024】

本発明による珪酸の濾過および長時間乾燥または短時間乾燥は、当業者に常用のことであり、例えば記載された刊行物から確認することができる。

【0025】

好ましくは、沈殿法による珪酸は、流れ型乾燥機、噴霧乾燥機、棚型乾燥機、ベルト型乾燥機、回転管状乾燥機、フラッシュ乾燥機、回転フラッシュ乾燥機またはノズル塔中で乾燥される。この乾燥変法は、噴霧器、一物質流ノズルもしくは二物質流ノズルまたは組み込まれた流動床を用いての運転を含む。乾燥後、場合によっては粉碎および / または造粒は、シリンダーコンパクター（Walzenkompaktor）で実施されてよい。好ましくは、本発明による沈降珪酸は、乾燥工程または微粉碎または造粒の後に $15\ \mu\text{m}$ 超、殊に $80\ \mu\text{m}$ 超、特に有利に $200\ \mu\text{m}$ 超の平均直径を有する粒子形を有する（ISO 2591-1 による測定、1988 年 12 月）。特に好ましくは、本発明による沈降珪酸は、 $15\ \mu\text{m}$ 超の平均直径を有する粉末の形または $80\ \mu\text{m}$ 超の平均直径を有する本質的に円形の粒子（マイクロビーズ）の形または $1\ \text{mm}$ 以上の平均直径を有する顆粒の形で存在する。

【0026】

更に、本発明の対象は、エラストマー混合物、加硫化可能なゴム混合物および / または他の加硫化物の製造のための、

C T A B 表面積

$100 \sim 160\ \text{m}^2 / \text{g}$ 、および有利な範囲 $100 \sim 150\ \text{m}^2 / \text{g}$ 、 $100 \sim 135$

10

20

30

40

50

m^2 / g および $100 \sim 120 m^2 / g$ 、

BET 表面積

$100 \sim 190 m^2 / g$ 、および有利な範囲 $100 \sim 170 m^2 / g$ 、 $100 \sim 160 m^2 / g$ 、 $100 \sim 140 m^2 / g$ および $110 \sim 135 m^2 / g$ 、

DBP 数

$180 \sim 300 g / (100 g)$ 、有利な範囲 $200 \sim 280 g / (100 g)$ 、

シアーズ数 V_2

$15 \sim 28 ml / (5 g)$ 、および有利な範囲 $20 \sim 28 ml / (5 g)$ 、 $22 \sim 28 ml / (5 g)$ および特に $25 \sim 28 ml / (5 g)$ 、

湿分

4 ~ 8 %

ならびに場合によっては次の物理的・化学的パラメーター：

シアーズ数 V_2 と BET 表面積との比

$0.140 \sim 0.280 ml / (5 m^2)$ 、および有利な範囲 $0.150 \sim 0.280 ml / (5 m^2)$ 、 $0.170 \sim 0.280 ml / (5 m^2)$ 、 $0.180 \sim 0.280 ml / (5 m^2)$ 、特に有利に $0.190 \sim 0.280 ml / (5 m^2)$ および $0.190 \sim 0.250 ml / (5 m^2)$ 、

BET / CTAB 比

$1 \sim 1.2$ 、

一次粒径

$10 \sim 80 nm$ の 1 つ以上を有する沈降珪酸の使用である。

【0027】

本発明のもう 1 つの対象は、本発明による珪酸を含有するエラストマー混合物、加硫化可能なゴム混合物および / または他の加硫化合物、例えば成形体、例えば空気タイヤ、タイヤトレッド、ケーブル外被、チューブ、駆動ベルト、ベルトコンベヤー、ロール被覆、タイヤ、靴底、パッキンリングおよび緩衝部材である。

【0028】

更に、本発明による珪酸は、通常、珪酸が使用されるような全ての使用分野、例えばバッテリー分離板へ、粘着防止剤として、着色剤および塗料中の艶消剤として、農業用製品および栄養剤の担持剤として、被覆へ、印刷用インキへ、消化粉末へ、プラスチックへ、非インパクトプリンティングの範囲へ、紙料へ、パーソナルケアの範囲へおよび特殊な使用へ使用されてよい。

【0029】

非インパクトプリンティングの範囲、例えばインクジェット法への使用は、濃稠化のためまたは噴霧および貯蔵を回避するための印刷インキへの本発明による珪酸の使用、印刷インキの滲みを回避し、輪郭視認性 (Bildgrundruhe) およびコントラストを改善し、ドットの鮮鋭度および色の明度を改善する熱昇華のための、充填剤としての紙、塗工顔料、トレーシングペーパー (Lichtpauspapier)、熱転写用紙への本発明による珪酸の使用である。

【0030】

場合によっては、本発明による珪酸は、式 I ~ III :

$[SiR^n(RO)_r(Alk)_m(AR)_p]_q[B]$ (I)、

$SiR^n(RO)_{3-n}$ (アルキル) (II)、または

$SiR^n(RO)_{3-n}$ (アルケニル) (III)

{ 上記式中、

B は、 $-SCN$ 、 $-SH$ 、 $-Cl$ 、 $-NH_2$ 、 $-OC(O)CHCH_2$ 、 $-OC(O)CCH_3$) CH_2 (q が 1 である場合) または $-Sw-$ (q が 2 である場合) を表わし、この場合 B は、化学的に Alk に結合しており、

R および R^1 は、場合によっては次の基：ヒドロキシ基、アミノ基、アルコラート基、シ

10

20

30

40

50

アン化物基、チオシアン化物基、ハロゲン基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、チオール基、安息香酸基、安息香酸エステル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、アクリレート基、メタクリレート基、オルガノシラン基で置換されていてよい、2~30個のC原子を有する脂肪族基、オレフィン系基、芳香族基またはアリール芳香族基を表わし、この場合RおよびR¹は、同一かまたは異なる意味を有してよいし、同一かまたは異なる置換基を有してよく、

nは、0、1または2であり、

Alkは、1~6個の炭素原子を有する2価の非分枝鎖状または分枝鎖状炭化水素基を表わし、

mは、0または1であり、

Arは、次の置換基：ヒドロキシ基、アミノ基、アルコラート基、シアン化物基、チオシアン化物基、ハロゲン基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、チオール基、安息香酸基、安息香酸エステル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、オルガノシラン基で置換されていてよい6~12個のC原子、有利に6個のC原子を有するアリール基を表わし、

pは、0または1であり、但し、この場合pとnは、同時には0を意味しないものとし、

qは、1または2であり、

wは、2~8の数であり、

rは、1、2または3であり、但し、この場合r+n+m+pは、4であるものとし、

アルキルは、1~20個の炭素原子、有利に2~8個の炭素原子を有する1価の非分枝鎖状または分枝鎖状の飽和炭化水素を表わし、

アルケニルは、2~20個の炭素原子、有利に2~8個の炭素原子を有する1価の非分枝鎖状または分枝鎖状の不飽和炭化水素を表わす]で示されるシランまたはオルガノシランで変性されていてよい。

【0031】

また、本発明による珪酸は、組成式：

$SiR^{2}_{4-n}X_n$ (この場合、nは、1、2、3、4である)、

$[SiR^{2}_xX_yO]_z$ (この場合、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、zは、3以上、10以下であり、但し、この場合、x+yは、2である)、

$[SiR^{2}_xX_yN]_z$ (この場合、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、zは、3以上、10以下であり、但し、この場合、x+yは、2である)、

$SiR^{2}_nX_mOSiR^{2}_oX_p$ (この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、但し、この場合、n+mは、3であり、o+pは、3である)、

$SiR^{2}_nX_mNSiR^{2}_oX_p$ (この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、但し、この場合、n+mは、3であり、o+pは、3である)、

$SiR^{2}_nX_m[SiR^{2}_xX_yO]_zSiR^{2}_oX_p$ (この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、zは、1以上、10以下であり、但し、この場合、n+mは、3であり、x+yは、2であり、o+pは、3である)で示される珪素有機化合物で変性されていてよい。この化合物は、直鎖状シラン化合物、環状シラン化合物および分枝鎖状シラン化合物、直鎖状シラザン化合物、環状シラザン化合物および分枝鎖状シラザン化合物ならびに直鎖状シロキサン化合物、環状シロキサン化合物および分枝鎖状シロキサン化合物である。R²は、1~20個の炭素原子を有する置換されたアルキル基および/またはアリール基および/または置換されていないアルキル基および/またはアリール基であり、これらの基は、官能性基、例えばヒドロキシ基、アミノ基、ポリエーテル基、例えば酸化エチレンおよび/または酸化プロピレンおよびハロゲン化物基、例えばフッ化物で置換されていてよい。また、R²は、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基ならびに硫黄含有基のよ

10

20

30

40

50

うな基を含有していてもよい。Xは、反応性基、例えばシラノール基、アミノ基、チオール基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルケニル基および水素基であることができる。

【0032】

好ましくは、組成式： $SiR^2_n X_m [SiR^2_x X_y O]_z SiR^2_o X_p$ （この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、3以下であり、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、3以下であり、zは、1以上、1000以下であり、但し、この場合、n+mは、3であり、x+yは、2であり、o+pは、3である）で示される直鎖状ポリシロキサンが使用され、この場合R²は、有利にメチルによって表わされる。

【0033】

特に好ましくは、組成式： $SiR^2_n X_m [SiR^2_x X_y O]_z SiR^2_o X_p$ （この場合、nは、0以上、3以下であり、mは、0以上、1以下であり、xは、0以上、2以下であり、yは、0以上、2以下であり、oは、0以上、3以下であり、pは、0以上、1以下であり、zは、1以上、1000以下であり、但し、この場合、n+mは、3であり、x+yは、2であり、o+pは、3である）で示されるポリシロキサンが使用され、この場合R²は、有利にメチルによって表わされる。

【0034】

場合によっては造粒されたか、非造粒であるか、微粉碎されたか、および/または微粉碎されていない沈降珪酸は、沈降珪酸100部に対して0.5~50部、殊に沈降珪酸100部に対して1~15部の混合物の記載された1つ以上のオルガノシランで変性され、この場合沈降珪酸とオルガノシランとの反応は、混合物の製造中に（原位置で）かまたはそれ以外に該混合物の噴霧および引続く熱処理、オルガノシランと珪酸懸濁液との混合および引続く乾燥および熱処理によって実施されることができる（例えば、ドイツ連邦共和国特許第3437473号明細書およびドイツ連邦共和国特許第19609619号明細書）かまたはドイツ連邦共和国特許第19609619号明細書またはドイツ連邦共和国特許第4004781号明細書に記載された方法により実施されることができる。

【0035】

有機珪素化合物としては、原則的に一面でシラノール基含有充填剤へのカップリングを実現させることができ、他面、ポリマーへのカップリングを実現させることができる全ての二官能価シランが適している。有機珪素化合物の通常使用される量は、沈降珪酸の全体量に対して1~10質量%である。

【0036】

前記の有機珪素化合物の例は、次の通りである：
ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルファン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン。他の有機珪素化合物は、WO 99/09036、欧州特許第1108231号明細書、ドイツ連邦共和国特許第10137809号明細書、ドイツ連邦共和国特許第10163945号明細書、ドイツ連邦共和国特許第10223658号明細書中に記載されている。

【0037】

本発明の1つの好ましい実施態様において、シランとしてビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファンが使用されうる。

【0038】

本発明による珪酸は、エラストマー混合物、タイヤまたは加硫化可能なゴム混合物中に強化充填剤としてゴム100部に対して5~200部の量で粉末、球状製品または顆粒として、シラン変性剤と一緒にならびにシラン変性剤なしに混入されることができる。ゴム混合物およびエラストマー混合物は、本発明の範囲内で等量とみなすことができる。

【0039】

10

20

30

40

50

珪酸表面上のシラノール基は、ゴム混合物中または天然ゴム混合物中で可能な化学的
 反応成分としてカップリング試薬と一緒に機能する。このカップリング試薬は、例えばゴム
 マトリックス上への珪酸の結合を可能にする二官能価シラン、例えばビス(3-トリエト
 キシシリルプロピル)テトラスルファンである。即ち、できるだけ大きい数のシラノール
 基によって、珪酸とカップリング試薬とのカップリングの高い確率が達成され、それによ
 ってゴムマトリックス上への珪酸の結合の高い確率が達成され、このことは、最終的によ
 りいっそう高い強化潜在性を導く。シアーズ数 V_2 は、珪酸のシラノール基数を記載する
 ための1つの基準であり、一方、珪酸のBET表面積は、この珪酸の比表面積であり、こ
 の場合この比表面積は、化合物の加工挙動および別のゴム工業的性質に対して大きな影響
 を及ぼす。しかし、シラノール基だけの絶対数の記載は、沈降珪酸を十分に特性決定する
 ためには十分ではない。それというのも、高い表面積を有する沈降珪酸は、一般に低い表
 面積を有する沈降珪酸よりも高い絶対数のシラノール基を有しているからである。従って
 、シアーズ数 V_2 / BET からの商は、重要である。即ち、シラノール基によって発生さ
 れる強化潜在性は、導入された比表面積単位について表記することができる。

10

【0040】

専ら本発明による珪酸を充填剤としての記載されたオルガノシランを有するかまたは有
 しないで含有する混合物と共に、エラストマー混合物またはゴム混合物は、付加的に1つ
 以上の多少とも強化する充填剤で充填されていてよい。

【0041】

他の充填剤としては、次の材料を使用することができる：
 カーボンブラック：この場合に使用することができるカーボンブラックは、フレームカー
 ボンブラック法、ファーネスカーボンブラック法またはガスカーボンブラック法により製
 造されており、 $20 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積を有する、例えばSAFカーボンブ
 ラック、ISAFカーボンブラック、HSAFカーボンブラック、HAFカーボンブ
 ラック、FEFカーボンブラックまたはGPFカーボンブラックである。前記カーボンブ
 ラックは、場合によってはヘテロ原子、例えば珪素を含有していてもよい。

20

例えば、珪素ハロゲン化物の焰内加水分解によって製造された高分散性熱分解法珪酸。こ
 の珪酸は、場合によっては別の金属酸化物、例えばAl酸化物、Mg酸化物、Ca酸化物
 、Ba酸化物、Zn酸化物および酸化チタンとの混合酸化物として存在していてもよい。
 他の商業的珪酸。

30

$20 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積および $10 \sim 400 \text{ nm}$ の一次粒径を有する合成珪
 酸、例えば珪酸アルミニウム、アルカリ土類金属珪酸塩、例えば珪酸マグネシウムまたは
 珪酸カルシウム。

合成または天然の酸化アルミニウムおよび水酸化アルミニウム。

天然の珪酸塩、例えばカオリン、別の天然に由来する二酸化珪素化合物。

ガラス繊維およびガラス繊維製品(マット、ストランド)または微細なガラス玉。

澱粉および変性された澱粉型。

天然充填剤、例えばクレーおよび珪酸白亜。

【0042】

また、この場合、混合比は、オルガノシランの計量供給の場合と同様に、完成されたゴ
 ム混合物の達成すべき特性プロファイルにより左右される。本発明による珪酸と上記の別
 の記載された充填剤(ならびに混合物)との5~95%の比は、考慮することができ、前
 記範囲内でも実現される。

40

【0043】

特に好ましい実施態様において、場合によってはそれぞれゴム100質量部に対してカー
 ボンブラック0~100質量部ならびに有機珪素化合物1~10質量部と一緒に、全部
 または部分的に本発明による珪酸からなる珪酸10~150質量部は、前記混合物の製造
 に使用されてよい。

【0044】

本発明による珪酸、オルガノシランおよび別の充填剤と共に、エラストマーは、ゴム混

50

合物の他の重要な成分を形成する。この場合には、単独のポリマーとしてかまたは別のゴム、例えば天然ゴム、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、殊に溶液重合法により製造された、1～60質量%、有利に2～50質量%のスチレン含量を有するスチレン/ブタジエンコポリマー（SBR）、ブチルゴム、イソブチレン/イソプレンコポリマー（IIR）、5～60質量%、有利に10～50質量%のアクリルニトリル含量を有するブタジエン/アクリルニトリルコポリマー（NBR）、部分水素化されたかまたは完全に水素化されたNBRゴム（HNBR）、エチレン/プロピレン/ジエンコポリマー（EPDM）ならびに前記ゴムの混合物との混合物（配合物）として、油で希釈されているかまたは希釈されていない天然および合成のエラストマーを挙げることができるであろう。

10

【0045】

更に、記載されたゴムとのゴム混合物のためには、次の付加的なゴムがこれに該当する：カルボキシゴム、エポキシゴム、トランスポリペンテナマー、ハロゲン化されたブチルゴム、2-クロロ-ブタジエン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマーからのゴム、場合によっては天然ゴムの化学的誘導体ならびに変性された天然ゴム。

【0046】

好ましい合成ゴムは、例えばW. Hofmann, "Kautschuktechnologie", Genter Verlag, Stuttgart 1980に記載されている。

【0047】

本発明によるタイヤの製造には、殊に-50を上回るガラス転移温度を有する、アニオン重合されたLSBRゴム（溶液SBR）ならびにこのLSBRゴムとジエンゴムとの混合物が重要である。

20

【0048】

本発明による珪酸は、シランを用いてかまたは用いずに、全てのゴムの用途、例えば成形体、空気タイヤ、タイヤトレッド、輸送ベルト、ベルトコンベヤー、パッキンリング、駆動ベルト、チューブ、靴底、ケーブル外被、ロール被覆、緩衝部材等に使用されてよい。

【0049】

前記珪酸の混入および前記珪酸を含有する混合物の製造は、ゴム工業で通常の方法で内部混合機またはローリングミル上で有利に80～200で行なわれる。珪酸の供給形または使用形は、粉末、球状製品または顆粒として生じることができる。また、この場合、本発明による珪酸は、公知の明るい充填剤とは区別されない。

30

【0050】

本発明によるゴム加硫物は、他のゴム助剤、例えば反応促進剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助剤、可塑剤、粘着剤、発泡剤、染料、顔料、ロウ、希釈剤、有機酸、遅延剤、金属酸化物ならびに活性剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオールを通常の計量供給物中に含有することができる。前記化合物は、ゴム工業において公知である。

【0051】

ゴム助剤は、なかんずく使用目的により左右される公知の量で使用されてよい。通常量は、例えば使用されるゴムに対して0.1～50質量%の量である。架橋剤としては、硫黄または硫黄を供与する物質が使用される。更に、本発明によるゴム混合物は、加硫促進剤を含有することができる。適当な主要促進剤の例は、0.5～3質量%の量のメルカプトベンズチアゾール、スルフェンアミド、チウラム、ジチオカルバメートである。共促進剤（Cobeschleuniger）の例は、0.5～5質量%の量のグアニジン、チオ尿素およびチオカルボネートである。硫黄は、通常、使用されるゴムに対して0.1～10質量%、有利に1～3質量%の量で使用されてよい。

40

【0052】

本発明による珪酸は、促進剤および/または硫黄で、しかも過酸化物で架橋可能である

50

ゴム中で使用されてよい。

【 0 0 5 3 】

本発明によるゴム混合物の加硫は、100～200、有利に130～180の温度で場合によっては10～200バールの圧力で行なうことができる。ゴムと充填剤、場合によってはゴム助剤および有機珪素化合物との混合は、公知の混合装置中、例えばロール、内部混合機および混合押出機中で実施されてよい。

【 0 0 5 4 】

本発明によるゴム混合物は、成形体の製造、例えば空気タイヤ、夏用タイヤ、冬用タイヤおよび全季節用タイヤのタイヤトレッド、乗用車（PKW）用タイヤ、輸送用車両のタイヤ、オートバイのタイヤ、タイヤ下部構造部材、ケーブル外被、チューブ、駆動ベルト、ベルトコンベヤー、ロール被覆、靴底、パッキンリングおよび緩衝部材の製造に適している。

10

【 0 0 5 5 】

本発明による珪酸は、これまでに公知の珪酸と同様のゴム混合物と比較して、ゴム加硫物に高いゴム活性の基づくよりいっそう高度な強度、ひいては改善された磨耗抵抗を付与するという利点を有する。その上、本発明による珪酸は、極めて良好な分散ならびに加硫時間における利点を示す。

【 0 0 5 6 】

本発明によるゴム混合物は、殊に低減された転がり抵抗および良好な冬期適性を有する乗用車のタイヤトレッドの製造に適している。更に、本発明による珪酸は、有機珪素化合物の添加なしに典型的なタイヤトレッド用カーボンブラックとの配合物で建設機械用タイヤ、農業機械用タイヤおよび鉱山機械用タイヤのカット・アンド・チップ（Cut & Chip）挙動の改善にも適している（定義および他の詳細は、Dr. W. NiedermeierのTire Tech 2003 Hamburgに記載された"New insights into the tear mechanism"およびその中の参考文献参照）。

20

【 0 0 5 7 】

本発明による沈降珪酸の反応条件および物理的／化学的データは、次の方法により測定される：

珪酸の湿分の測定

前記方法により、ISO 787-2に関連して、珪酸の揮発性含量（以下、簡略化のために湿分と呼ぶ）は、105で2時間の乾燥後に測定される。この乾燥損失は、一般に主に湿度（Wasserfeuchtigkeit）からなる。

30

【 0 0 5 8 】

実施

研磨された蓋を有する乾燥された目盛付きフラスコ（直径8cm、高さ3cm）中に粉末状、球状または顆粒の珪酸10gを0.1mgで正確に計量供給する（計量供給量E）。蓋を開いた際に、試料を105±2で2時間乾燥箱中で乾燥する。引続き、目盛付きフラスコを閉じ、デシケーター中で乾燥剤としてのシリカゲルで室温に乾燥する。検定量Aを質量測定により測定する。

40

【 0 0 5 9 】

%での湿分を $((E - A) * 100\%) / (E)$ により測定する。

【 0 0 6 0 】

珪酸の変更されたシアーズ数の測定

pH6～pH9の範囲内の水酸化カリウム溶液を用いての珪酸の滴定によって、変更されたシアーズ数（以下、シアーズ数 V_2 と呼ぶ）は、遊離ヒドロキシ基の数に関する基準として定めることができる。

【 0 0 6 1 】

測定法は、次の化学反応を基礎とし、この場合"Si"-OHは、珪酸のシラノール基を符号化したものである：



50

それぞれ pH 電極、工業製品Mettler, 型DG 111およびフォトリード (Phototrode) を備えた、チトロプロセッサ (Titroprozessor) METTLER トレド (Toledo) 型DL 55およびチトロプロセッサ (Titroprozessor) METTLER トレド (Toledo) 型DL 70、工業製品Mettler, 型DP 550、ポリプロピレンからなる滴定容器 100 ml、蓋を有する滴定フラスコ、150 ml、圧力濾過装置、内容積 100 ml、硝酸セルロースからなるメンブランフィルター、孔径 0.1 μ m、47 mm、例えばWhatman (注文番号7181-004)。

【0068】

10

試薬

CTAB (脱イオン水中で 0.015 モル/l) およびNDSS (脱イオン水中で 0.00423 モル/l) の溶液を直ちに使用可能であるように購入し (Kraft社, Duisburg: 注文番号6056.4700 CTAB溶液0.015モル/l ; 注文番号6057.4700 NDSS溶液0.00423モル/l)、25℃で貯蔵し、1ヶ月間で使用する。

【0069】

実施

空試験の滴定

CTAB 溶液 5 ml を滴定するためのNDSS 溶液の消費量は、1日1回全ての測定順序に対して試験することができる。そのために、フォトリード (Phototrode) を滴定の開始前に 1000 \pm 20 mV に調節する (100%の透明度に相当する)。

20

【0070】

CTAB 溶液正確に 5.00 ml を滴定容器にピペットで注入し、脱塩水 50.0 ml を添加する。攪拌しながらNDSS 溶液を用いての滴定を、当業者に常用の測定方法によりチトロプロセッサ (Titroprozessor) DL 55 で溶液の混濁が最大になるまで行なう。ml でのNDSS 溶液に対する消費量 V_I を測定する。全ての滴定は、3回の測定として実施することができる。

【0071】

吸着

5 \pm 2%の湿分含量を有する粉末状、球状または顆粒の珪酸 10.0 g (場合によっては湿分含量を乾燥箱中での 105℃での乾燥または均一な湿潤化によって調節する) をミル (Krupps, モデルKM 75、製品番号2030-70) で 30 秒間微粉碎する。微粉碎された試料正確に 500.0 mg を、電磁攪拌小棒を備えた滴定容器 150 ml 中に移し、CTAB 溶液正確に 100.0 ml を供給する。この滴定容器を蓋で閉じ、電磁攪拌機で 15 分間攪拌する。疎水性珪酸をウルトラターラックス (Ultra Turrax) T 25 攪拌機 (攪拌軸 KV-18 G、直径 18 mm) で 18000 r.p.m. で完全に湿潤するまで最大 1 分間攪拌する。滴定容器をチトロプロセッサ (Titroprozessor) DL 70 上にねじ止めし、懸濁液の pH 値を KOH (0.1 モル/l) で 9 \pm 0.05 の値に調節する。滴定容器中の懸濁液を超音波浴 (Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35kHz) 中で 25℃で 4 分間超音波に暴露する。引き続き、即座の圧力濾過をメンブランフィルターを通して 1.2 バールの窒素圧力で行なう。5 ml の前濾液を廃棄する。

30

40

【0072】

滴定

残りの濾液 5.00 ml を 100 ml の滴定容器中にピペットで注入し、脱イオン水で 50.00 ml になるまで満たす。滴定容器をチトロプロセッサ (Titroprozessor) DL 55 上にねじ止めし、攪拌しながら滴定をNDSS 溶液で混濁が最大になるまで行なう。ml でのNDSS 溶液に対する消費量 V_{II} を測定する。全ての混濁は、3回の測定として実施することができる。

【0073】

計算

50

測定値

V_I = 空試験試料の滴定の際の ml での N D S S 溶液の消費量

$V_{I I}$ = 濾液を使用した際の N D S S 溶液の消費量

により、

$V_I / V_{I I}$ = 空試験試料の物質量 C T A B / 濾液試料中になお存在する物質量 C T A B が判明する。

【 0 0 7 4 】

そのことから、g での C T A B 上に吸着された物質量 N については、次のことが判明する：

$$N = ((V_I - V_{I I}) * 5.5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_I * 1000 \text{ ml}) . \quad 10$$

【 0 0 7 5 】

濾液 100 ml から 5 ml のみを滴定したので、定義された湿分の珪酸 0.5 g を使用し、C T A B 1 g の場所の需要は、 $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$ であり、次式から明らかである：

$$\text{C T A B 表面積 (水で修正されていない) } \text{m}^2 / \text{g} = (N * 20 * 578.435 \text{ m}^2 / \text{g}) / (0.5 \text{ g}) \text{ および}$$

$$\text{C T A B 表面積 (水で修正されていない) } \text{m}^2 / \text{g} = (V_I - V_{I I}) * 636.2785 \text{ m}^2 / \text{g} / V_I .$$

【 0 0 7 6 】

C T A B 表面積は、無水珪酸に関連し、そのために次の訂正が実施される。 20

$$\text{m}^2 / \text{g} \text{ での C T A B 表面積} = (\text{C T A B 表面積 (水で修正されていない) } \text{m}^2 / \text{g} * 100\%) / (100\% - \text{湿分}\%) .$$

【 0 0 7 7 】

D B P 吸収率の測定

沈降珪酸の吸収能の 1 つの基準である D B P 吸収率 (D B P 数) を規格 D I N 5 3 6 0 1 に関連して次のように測定する：

実施

湿分含量 0 ~ 10 % を有する粉末状または球状の珪酸 12.50 g (場合によっては、湿分含量を乾燥箱中で 105 で乾燥することによって調節する) をブラベンダー - アブソルプトメーター (Brabender-Absorptometer) " E " の混練室 (製品番号 279061) 中に供給する (回転モーメント供給装置 (Drehmomentaufnehmer) の出発フィルターの蒸発なしに) 。 3.15 ~ 1 mm の篩分け画分 (Retsch 社の特殊鋼製篩) を使用する (3.15 mm の目開きを有する篩を通してのプラスチックパチュラを用いての顆粒の温和な圧縮による) 。 数時間混合しながら (混練機羽根の回転速度 125 r.p.m.) 、室温で " ドシメートブラベンダー (Dosimaten Brabender) T 90 / 50 " によってジブチルフタレート を 4 ml / 分の速度で混合物中に滴加する。混入は、僅かな力需要のみ行なわれ、デジタル表示装置につき追跡される。測定の終結時に、混合物は、ペースト状になり、このことは、力需要の急勾配の上昇により表示される。600 デジット (0.6 Nm の回転モーメント) が表示された場合には、電氣的接点によって混練機ならびに D B P 計量供給部のスイッチは切られる。D B P 供給のための同期電動機は、自動計数器と結合されており、したがって ml での D B P の消費量は、読み取ることができる。 40

【 0 0 7 8 】

評価

D B P 吸収率は、g / (100 g) で記載され、次の式につき測定された D B P 消費量から計算される。D B P の密度は、典型的には 20 で 1.047 g / ml である。

【 0 0 7 9 】

$$\text{D B P 吸収率 } \text{g} / (100 \text{ g}) = ((\text{D B P の消費量 } \text{ml}) * (\text{D B P の密度 } \text{g} / \text{ml}) * 100) / (12.5 \text{ g}) .$$

【 0 0 8 0 】

D B P 吸収率は、乾燥された無水珪酸について定義されている。湿った沈降珪酸を使用 50

する場合には、値は、次の補正表によって補正することができる。含水量に相当する補正値は、実験により測定されたDBP値に加算され、例えば5.8%の含水量は、DBP吸収率に関連して33g/(100g)の上乗せ分を意味する。

【0081】

【表1】

ジブチルフタレート吸収率についての補正表—無水—

水 %	水 . %				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

【0082】

pH値の測定

DIN EN ISO 787-9に関連する方法は、珪酸の水性懸濁液のpH値を20で測定するために使用される。そのために、試験すべき試料の水性懸濁液が製造される。この懸濁液を短時間振盪した後、この懸濁液のpH値を先に較正されたpH計器により測定する。

【0083】

実施

pH測定の実施前に、pH計器（Knick社、型：温度センサーを備えたpH計器Calimatic）およびpH電極（Schott社のワンロード測定ユニット（Einstabmesskette）、型N7680）を毎日、緩衝溶液を使用しながら20で較正することができる。較正関数は、使用される2つの緩衝溶液が試料の予想されるpH値を含むように選択することができる（pH4.00および7.00、pH7.00およびpH9.00ならびに場合によってはpH7.00および12.00を有する緩衝溶液）。顆粒を使用する場合には、最初に珪酸20.0gをミル（Krupps社、型KM 75、製品番号2030-70）により20秒間微粉碎する。

【0084】

湿分含量 $5 \pm 1\%$ （場合によっては、湿分含量は、乾燥箱中で105で乾燥するかまたは均一に湿潤させることによって、場合による微粉碎前に調節される）を有する粉末または球状の珪酸5.00gを、精密天秤上で0.01gで正確に先に正味質量を分銅によって補正した広口瓶中に計量供給する。脱イオン水95.0mlを試料に供給する。引き続き、この懸濁液を閉じた容器中で5分間、振盪装置（Gerhardt, Modell LS10, 55W, 段階7）により室温で振盪させる。pH値は、この振盪装置の直後に測定される。そのために、電極を最初に脱イオン水で、次に懸濁液の一部分ですすぎ洗いし、引き続き懸濁液中に浸漬する。前記懸濁液中にマグネットフィッシュ（Magnetfisch）を添加した後、一定の

攪拌速度で懸濁液の弱い渦巻き流の形成を伴いながら pH 測定を実施する。pH 計器が不変の値を表示した際に、pH 値を表示装置から読み取る。

【0085】

疎水性珪酸を使用する場合も同様に実施するが、しかし、湿分含量 $5 \pm 1\%$ を有する、場合によっては微粉碎された試料 5.00 g を精密天秤上で 0.01 g で正確に先に正味質量を分銅によって補正した広口瓶中に計量供給する。処理ごとにメタノール 50.0 ml および脱イオン水 50.0 ml を添加し、引き続き懸濁液を閉じた容器中で5分間、振盪装置 (Gerhardt, Modell LS10, 55W, 段階7) により室温で振盪させる。pH 値は、同様に攪拌しながらではあるが、しかし、正確に5分後に測定される。

【0086】

フィルターケーキの固体含量の測定

この方法によれば、フィルターケーキの固体含量を揮発性含量の除去によって 105 で測定する。

【0087】

実施

正味質量を分銅によって補正した、乾燥した陶磁器製シャーレ (直径 20 cm) 中にフィルターケーキ 100.00 g を計量供給する (計量供給量 E)。場合によっては、フィルターケーキをスパチュラで微粉碎し、最大 1 cm^3 の脆い団塊を得ることができる。この試料を 105 ± 2 で乾燥箱中で質量が一定になるまで乾燥させる。引き続き、この試料をデシケーター中で乾燥剤としてのシリカゲルで室温に冷却する。検定量 A を質量測定により測定する。

【0088】

%での固体含量を $100\% - ((E\text{ g} - A\text{ g}) * 100\%) / (E\text{ g})$ により測定する。

【0089】

導電率の測定

珪酸の導電率 (LF) の測定を水性懸濁液中で実施する。

【0090】

実施

顆粒を使用する場合には、最初に珪酸 20.0 g をミル (Krupps社, モデル KM75、製品番号2030-70) で20秒間微粉碎する。湿分含量 $5 \pm 1\%$ (場合によっては、湿分含量は、乾燥箱中で 105 で乾燥するかまたは均一に湿潤させることによって、場合による微粉碎前に調節される) を有する粉末状または球状の珪酸 4.00 g を、脱イオン水 50.0 ml 中に懸濁させ、1分間 100 に加熱する。 20 に冷却した試料を正確に 100 ml に増量し、振盪によって均一化する。

【0091】

導電率測定装置 LF 530 (WTW社) の測定セルを僅かな試料量で洗浄し、その後にこの測定セル LTA01 を懸濁液中に浸漬する。ディスプレイに表示される値は、 20 での導電率に相当する。それというのも、外部の温度センサー TFK 530 は、自動温度補償を実施するからである。温度係数ならびにセル定数 k は、全ての測定順序に対して試験することができる。

【0092】

較正溶液としては、塩化カリウム溶液 0.01 mol/l が使用される (20 で $LF = 1278\text{ }\mu\text{S/cm}$)。

【0093】

沈降懸濁液の固体含量の測定

沈降懸濁液の固体含量を質量測定により試料の濾過後に測定する。

【0094】

実施

均質化した沈降懸濁液 ($V_{\text{懸濁液}}$) 100.0 ml を室温で測定シリンダーにより測定

10

20

30

40

50

する。この試料を陶磁器製吸引漏斗中の円形フィルター（型 572、Schleicher & Schuell 社）により吸引濾過するが、しかし、フィルターケーキの亀裂形成を回避させるために乾燥するまで吸引濾過しない。引続き、フィルターケーキを脱イオン水 100.0 ml で洗浄する。洗浄除去されたフィルターケーキを完全に吸引濾過し、正味質量を分銅によって補正した陶磁器製シャーレ中に移し、乾燥箱中で 105 ± 2 で質量が一定になるまで乾燥させる。乾燥された珪酸の質量 ($m_{\text{試料}}$) を測定する。固体含量は、次のようにして測定される：

固体含量 $g/l = (m_{\text{試料}} \text{ g}) / (V_{\text{懸濁液}} \text{ l})$ 。

【0095】

アルカリ数の測定

アルカリ数 (AZ) の測定としては、pH 値が 8.30 までのアルカリ溶液または懸濁液の直接の電位差滴定で ml での塩酸の消費量 (50 ml の試料体積の場合、蒸留水 50 ml および濃度 0.5 モル/l の使用される塩酸) が当てはまる。それによって、溶液または懸濁液に遊離アルカリ含量が検出される。

【0096】

実施

pH 計器 (Knick 社、型温度センサーを備えた pH 計器 Calimatic) および pH 電極 (Schott 社のワンロッド測定ユニット (Einstabmesskette)、型 N7680) を 2 つの緩衝溶液 (pH = 7.00 および pH = 10.00) により室温で較正する。前記のワンロッド測定ユニットを試料 50.0 ml および脱イオン水 50.0 ml からなる、40 に温度調節された測定溶液または測定懸濁液中に浸漬する。引続き、滴下法で濃度 0.5 モル/l の塩酸溶液を、8.30 の一定の pH 値に調節させるまで添加する。珪酸と遊離アルカリ金属含量との最初に徐々に現れる平衡のために、酸消費量が最終的に読み取られるまで 15 分間の待ち時間が必要とされる。選択された物質量および濃度の場合、ml での読み取られた塩酸消費量は、無次元で記載されるアルカリ数に直接相当する。

【0097】

次の実施例は、本発明を詳説するが、しかし、この範囲に制限されるものではない。

【0098】

例 1 珪酸の製造

例 1.1

プロペラ攪拌系および二重ジャケットヒーターを備えた、不銹特殊鋼からなる反応器中に、水 1550 l ならびに水ガラス 141.4 kg (密度 1.348 kg/l、 SiO_2 27.0%、 Na_2O 8.05%) を装入する。

【0099】

引続き、強力に攪拌しながら 92 で 80 分間、上記の水ガラス 5.505 kg/分および硫酸約 0.65 kg/分 (密度 1.83 kg/l、 H_2SO_4 96%) を供給する。この硫酸の計量供給を、反応媒体中で 20 の AZ 数が占めているように調節する。引続き、水ガラスの添加を停止させ、硫酸を 5.0 の pH (室温で測定された) が達成されるまでさらに供給する。

【0100】

得られた懸濁液を膜型フィルタープレスで濾過し、水で洗浄する。固体含量 21% を有するフィルターケーキを硫酸水溶液および剪断装置で液化する。引続き、固体含量 18% および 4.0 の pH 値を有する珪酸供給量をアンモニアの計量供給下にノズル塔で乾燥する。

【0101】

得られたマイクロビーズ製品は、 $123 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積および $119 \text{ m}^2/\text{g}$ の CTAB 表面積を有する。

【0102】

例 1.2

プロペラ攪拌系および二重ジャケットヒーターを備えた、不銹特殊鋼からなる反応器中

10

20

30

40

50

に、水 1550 l ならびに水ガラス 141.4 kg (密度 1.348 kg/l、 SiO_2 27.0%、 Na_2O 8.05%) を装入する。

【0103】

引続き、強力に攪拌しながら 88.5 で 80 分間、上記の水ガラス 5.505 kg / 分および硫酸約 0.65 kg / 分 (密度 1.83 kg/l、 H_2SO_4 96%) を供給する。この硫酸の計量供給を、反応媒体中で 20 の AZ 数が占めているように調節する。引続き、水ガラスの添加を停止させ、硫酸を 4.5 の pH (室温で測定された) が達成されるまでさらに供給する。

【0104】

得られた懸濁液を膜型フィルタープレスで濾過し、水で洗浄する。固体含量 19% を有するフィルターケーキを硫酸水溶液および剪断装置で液化する。引続き、固体含量 17% および 3.0 の pH 値を有する珪酸供給量をアンモニアの計量供給下にノズル塔で乾燥する。

10

【0105】

得られたマイクロビーズ製品は、 $168 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積および $148 \text{ m}^2 / \text{g}$ の CTAB 表面積を有する。

【0106】

例 1.3

プロペラ攪拌系および二重ジャケットヒーターを備えた、不銹特殊鋼からなる反応器中に、水 1550 l ならびに水ガラス 141.4 kg (密度 1.348 kg/l、 SiO_2 27.0%、 Na_2O 8.05%) を装入する。

20

【0107】

引続き、強力に攪拌しながら 93 で 80 分間、上記の水ガラス 5.505 kg / 分および硫酸約 0.65 kg / 分 (密度 1.83 kg/l、 H_2SO_4 96%) を供給する。この硫酸の計量供給を、反応媒体中で 20 の AZ 数が占めているように調節する。引続き、水ガラスの添加を停止させ、硫酸を 5.0 の pH (室温で測定された) が達成されるまでさらに供給する。

【0108】

得られた懸濁液を膜型フィルタープレスで濾過し、水で洗浄する。固体含量 21% を有するフィルターケーキを硫酸水溶液および剪断装置で液化する。引続き、固体含量 18% および 4.0 の pH 値を有する珪酸供給量をアンモニアの計量供給下に噴霧乾燥し、ロールで造粒する。

30

【0109】

得られた顆粒状生成物は、 $126 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積および $118 \text{ m}^2 / \text{g}$ の CTAB 表面積を有する。

【0110】

例 1.4

プロペラ攪拌系および二重ジャケットヒーターを備えた、不銹特殊鋼からなる反応器中に、水 1550 l ならびに水ガラス 141.4 kg (密度 1.348 kg/l、 SiO_2 27.0%、 Na_2O 8.05%) を装入する。

40

【0111】

引続き、強力に攪拌しながら 92 で 100 分間、上記の水ガラス 5.505 kg / 分および硫酸約 0.65 kg / 分 (密度 1.83 kg/l、 H_2SO_4 96%) を供給する。この硫酸の計量供給を、反応媒体中で 20 の AZ 数が占めているように調節する。引続き、水ガラスの添加を停止させ、硫酸を 5.0 の pH (室温で測定された) が達成されるまでさらに供給する。

【0112】

得られた懸濁液を膜型フィルタープレスで濾過し、水で洗浄する。固体含量 22% を有するフィルターケーキを硫酸水溶液および剪断装置で液化する。引続き、固体含量 19% および 3.8 の pH 値を有する珪酸供給量をアンモニアの計量供給下に噴霧乾燥し、ロー

50

ルで造粒する。

【0113】

得られた顆粒状生成物は、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積および $113\text{ m}^2/\text{g}$ のCTAB表面積を有する。

【0114】

例1.5

プロペラ攪拌系および二重ジャケットヒーターを備えた、不銹特殊鋼からなる反応器中に、水 1550 l ならびに水ガラス 141.4 kg （密度 1.348 kg/l 、 SiO_2 27.0% 、 Na_2O 8.05% ）を装入する。

【0115】

引続き、強力に攪拌しながら 92.0 で 100 分間、上記の水ガラス 5.505 kg /分および硫酸約 0.65 kg /分（密度 1.83 kg/l 、 H_2SO_4 96% ）を供給する。この硫酸の計量供給を、反応媒体中で 20 のAZ数が占めているように調節する。引続き、水ガラスの添加を停止させ、硫酸を 5.0 のpH（室温で測定された）が達成されるまでさらに供給する。

10

【0116】

得られた懸濁液を膜型フィルタープレスで濾過し、水で洗浄する。固体含量 21% を有するフィルターケーキを硫酸水溶液および剪断装置で液化する。引続き、固体含量 19% および 4.0 のpH値を有する珪酸供給量をアンモニアの計量供給下にノズル塔で乾燥する。

20

【0117】

得られたマイクロビーズ製品は、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積および $108\text{ m}^2/\text{g}$ のCTAB表面積を有する。

【0118】

例1.6

プロペラ攪拌系および二重ジャケットヒーターを備えた、不銹特殊鋼からなる反応器中に、水 1550 l ならびに水ガラス 141.4 kg （密度 1.348 kg/l 、 SiO_2 27.0% 、 Na_2O 8.05% ）を装入する。

【0119】

引続き、強力に攪拌しながら 88.0 で 100 分間、上記の水ガラス 5.505 kg /分および硫酸約 0.65 kg /分（密度 1.83 kg/l 、 H_2SO_4 96% ）を供給する。この硫酸の計量供給を、反応媒体中で 20 のAZ数が占めているように調節する。引続き、水ガラスの添加を停止させ、硫酸を 5.0 のpH（室温で測定された）が達成されるまでさらに供給する。

30

【0120】

得られた懸濁液を膜型フィルタープレスで濾過し、水で洗浄する。固体含量 22% を有するフィルターケーキを硫酸水溶液および剪断装置で液化する。引続き、固体含量 20% および 3.0 のpH値を有する珪酸供給量をアンモニアの計量供給下にノズル塔で乾燥する。

【0121】

得られたマイクロビーズ製品は、 $143\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積および $131\text{ m}^2/\text{g}$ のCTAB表面積を有する。

40

【0122】

更に、上記珪酸の物理的・化学的データは、次の表中に記載されている：

【0123】

【表 2】

下記の例 No. からの珪酸	BET	CTAB	DBP	湿分	pH	導電率	シアーズ数 V ₂	シアーズ数 V ₂ /BET
	[m ² /g]	[m ² /g]	[g/(100 g)]	[%]	[-]	[μS/cm]	[ml/(5 g)]	[ml/(5 m ²)]
1.1	123	119	272	4.8	5.6	610	24	0.195
1.2	168	148	265	5.5	6.0	700	26	0.155
1.3	126	118	207	5.1	5.1	810	22	0.175
1.4	130	113	204	5.2	6.2	720	22	0.169
1.5	110	108	271	5.1	5.5	930	25	0.227
1.6	143	131	258	4.8	5.7	580	26	0.182

10

【 0 1 2 4 】

例 2

例 2 . 1

例 1 からの本発明による沈降珪酸 1 . 1 および 1 . 3 をエマルジョン - S B R ゴム混合物中で試験した。公知技術水準および参考例として、 $125 \text{ m}^2 / \text{g}$ の C T A B 表面積を有する、デグッサ社 (Degussa AG) の珪酸 Ultrasil VN2 GR を選択した。

20

【 0 1 2 5 】

ゴム混合物に使用される処方は、次の第 2 . 1 表中に記載されている。この場合、単位 p h r は、使用された粗製ゴム 1 0 0 部に対する質量含分である。

【 0 1 2 6 】

【表 3】

第 2.1 表

第 1 工程	参考例	A	B
Buna SBR 1712	137.5	137.5	137.5
Ultrasil VN2 GR	50	---	---
例 1.1 に記載の珪酸	---	50	---
例 1.3 に記載の珪酸	---	---	50
X50-S	3	3	3
ZnO	3	2	3
ステアリン酸	1	1	1
Vulkanox 4020	2	2	2
Protector G 3108	1.5	1.5	1.5
第 2 工程			
バッチ工程			
第 3 工程			
バッチ工程 2			
Vulkacit D/C	1.5	1.5	1.5
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5	1.5
硫黄	2.2	2.2	2.2

10

20

【 0 1 2 7 】

ポリマー-Buna 1712は、23.5質量%のスチレン含量および37.5phrの油含量を有するBuna DOW Leuna社の乳化重合されたSBRコポリマーである。X50-Sは、Degussa社から入手することができる、Si 69[ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン]とカーボンブラックとの50/50混合物である。Vulkanox 4020は、Bayer社の6PPDであり、Protector G 3108は、HB-Fuller社のオゾン保護ロウである。Vulkacit D/C (DPG)およびVulkacit CZ/EG (CBS)は、Bayer社の市販製品である。

30

【 0 1 2 8 】

ゴム混合物は、内部混合機中で第2.2表中の混合規定に相応して製造される。第2.3表中には、ゴム試験のために使用される方法が記載されている。混合物は、160で18分間加硫される。第2.4表は、ゴム工業試験の結果を示す。

【 0 1 2 9 】

40

【表 4】

第 2.2 表

第1工程		
調整		
混合装置 Werner & Pfleiderer 1.5N- 型		
回転数	45 分 ⁻¹	
摩擦	1:1.11	10
ラム圧力	5.5 パール	
空体積	1.61	
充填度	0.73	
通過流温度	90 °C	
0 ~ 1 分	ポリマー	
1 ~ 2 分	成分 第1工程	20
2 分	掃除	
2 ~ 3 分	混合、通気	
3 ~ 4 分	70 分 ⁻¹ での混合、通気	
4 ~ 5 分	75 分 ⁻¹ での混合、搬出	
貯蔵	室温で 24 時間	

【 0 1 3 0 】

30

【表 5】

第 2 工程		
調整		
次の値になるまで第 1 工程と同様の混合装置：		
回転数	70 分 ⁻¹	
充填度	0.71	
混合過程		10
0 ~ 1 分	バッチ工程 1 可塑化	
1 ~ 3 分	回転数の変動による	
	バッチ温度 150°C の維持	
3 分	搬出	
貯蔵	室温で 4 時間	
第 3 工程		
調整		20
次の値になるまで第 1 工程と同様の混合装置		
回転数	40 分 ⁻¹	
通過流温度	50 °C	
充填度	0.69	
混合過程		30
0 ~ 2 分	バッチ工程 2、成分 第 3 工程	
2 分	搬出および実験室用混合圧延機上での皮状物の形成、 (直径 200mm、長さ 450mm、 通過流温度 50°C)	
	均質化：	
	3* 右側、3* 左側に切り込みを入れ；	
	3* 幅広いロール間隙 (3.5mm) の場合および	
	3* 狭いロール間隙 (1mm) の場合に下方に向け、	40
	皮状物を引き出す。	

【 0 1 3 1 】

【表 6】

第 2.3 表

物理的試験	規格／条件	
加硫計試験、160°C	DIN 53529/3, ISO 6502	
回転モーメントの差 D 最大 -D 最小 [dNm]		
t10%および t90% [分]		
リングでの引張試験、23°C	DIN 53504, ISO 37	10
張力値 100%および 500% [Mpa]		
強化ファクター：張力値 500%/100% [-]		
破断時の伸び [%]		
ショアー A 硬度、23°C [-]	DIN 53 505	
ボールリバンド [%]、0°Cおよび 60°C	DIN EN ISO 8307,	
	硬球 19mm、28g	
分散係数 [%]	明細書参照	20

【 0 1 3 2 】

分散係数をメダリア校正 (Medaliakorrektur) を含む表面トポグラフィーにより測定した (A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division)。こうして測定された分散係数は、0.95 を上回る規定基準で、例えば Deutschen Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Deutschland によって測定されたような光学的に測定された分散係数と関連している (DIK-Workshop, 27. - 28. November 1997, Hannover/Germany に発表された H. Geisler, "Bestimmung der Mischguete")。

【 0 1 3 3 】

30

【表 7】

第 2.4 表

粗製混合物	参考例	A	B
D 最大 -D 最小	11.5	11.8	11.6
t10%	4.9	4.6	4.6
t90%	9.8	9.6	9.5
加硫データ			
張力値 100%	1.0	1.0	1.0
張力値 500%	9.1	9.9	10.3
張力値 500%/100%	9.1	9.9	10.3
破断時の伸び	530	500	520
ショアー A 硬度	51	51	51
ボールリバンド 0°C	22.1	21.2	21.3
ボールリバンド 60°C	71.0	70.4	70.3
分散係数	98	99	97

10

20

【 0 1 3 4 】

第 2 . 4 表中のデータに確認できるように、本発明による珪酸との混合物 A および B は、参考混合物よりも急速な加硫時間 t 9 0 % を示す。急速な加硫と共に、殊によりいっそう高い張力値 5 0 0 % ならびに高められた強化ファクターに利点を確認することができる。0 および 6 0 でのボール - リバンド (Ball-Rebound) は、比較可能であり、したがって混合物のヒステリシス挙動における損失は、全く予想することができない。本発明による珪酸の分散液は、極めて良好である。

30

【 0 1 3 5 】

例 2 . 2

例 1 からの本発明による沈降珪酸 1 . 2 を S S B R / B R ゴム混合物中で試験した。公知技術水準および参考例として、 $160\text{ m}^2 / \text{g}$ の C T A B 表面積を有する、デグッサ社 (Degussa AG) の珪酸 Ultrasil 3370 GR を選択した。使用された混合物は、P K W タイヤトレッド混合物のモデル処方である。前記ゴム混合物に使用される処方は、次の第 2 . 5 表中に記載されている。この場合、単位 p h r は、使用された粗製ゴム 1 0 0 部に対する質量含分である。

【 0 1 3 6 】

40

【表 8】

第 2.5 表

第 1 工程	参考例	C
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 3370 GR	80	---
例 1.2 に記載の珪酸	---	80
X50-S	12.8	12.8
ZnO	2	2
ステアリン酸	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5
Protektor G 3108	1	1
第 2 工程		
バッチ工程 1		

第 3 工程		
バッチ工程 2		
Vulkacit D/C	2.0	2.0
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5
Perkazit TBZTD	0.2	0.2
硫黄	1.5	1.5

【 0 1 3 7 】

ポリマー VSL 5025-1は、25質量%のスチレン含量および75質量%のブタジエン含量を有するBayer社の溶液重合されたSBRコポリマーである。このコポリマーは、37.5phrの油を含有し、50±4のムーニー粘度(ML1+4/100)を有する。ポリマー Buna CB 24は、少なくとも97%のシス-1,4-含量および44±5のムーニー粘度を有するBayer社のシス-1,4-ポリブタジエン(ネオジム型)である。X50-Sは、Degussa社から入手することができる、Si 69[ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン]とカーボンブラックとの50/50混合物である。芳香族油として、Chemetall社のNaftolen ZDが使用される。Vulkanox 4020は、Bayer社の6PPDであり、Protektor G 3108は、HB-Fuller社のオゾン保護口ウである。Vulkacit D/C(DPG)およびVulkacit CZ/EG(CBS)は、Bayer社の市販製品である。Perkazitは、Akzo Chemie社から入手することができる。

【 0 1 3 8 】

ゴム混合物は、内部混合機中で第2.6表中の混合規定に相応して製造される。第2.3表中に示されたゴム試験のための方法と共に、第2.7表中に記載された方法が使用される。混合物は、165で15分間加硫される。第2.8表は、ゴム工業試験の結果を示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 9 】

【 表 9 】

第 2.6 表

工程 1		
調整		
混合装置 Werner & Pfleiderer 1.5N 型		
回転数	70分 ⁻¹	
摩擦	1:1.11	10
ラム圧力	5.5 バール	
空体積	1.6 l	
充填度	0.73	
通過流温度	70 °C	
混合工程		
0 ~ 1 分	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24	
1 ~ 3 分	1/2 充填剤、X50-S	20
3 ~ 4 分	1/2 充填剤、残留成分 工程 1	
4 分	掃除	
4 ~ 5 分	混合および搬出	
貯蔵	室温で 24 時間	
工程 2		
調整		
次の値になるまで工程 1 の場合と同様の混合装置 :		30
回転数	80 分 ⁻¹	
通過流温度	80 °C	
充填度	0.70	
混合工程		
0 ~ 2 分	バッチ工程 1 可塑化	
2 ~ 5 分	回転数の変動によるバッチ温度 150°C の維持	40
5 分	搬出	
貯蔵	室温で 4 時間	

【 0 1 4 0 】

【表 1 0】

工程 3		
調整		
下記の値になるまで工程 1 の場合と同様の混合装置		
回転数	40分 ⁻¹	
通過流温度	50 °C	10
充填度	0.69	
混合工程		
0 ~ 2 分	バッチ工程 2、成分 第 3 工程	
2 分	搬出および実験室用混合圧延機上での皮状物の形成、 (直径 200mm、長さ 450mm 通過流温度 50°C) 均質化： 3* 左側、3* 右側に切り込みを入れ、 5* 狭いロール間隙 (1mm) の場合および 5* 幅広いロール間隙 (3.5mm) の場合に下方に向け、 皮状物を引き出す。	20

第 2.7 表

物理的試験	規格 / 条件	
加硫計試験、165°C	DIN 53529/3, ISO 6502	30
回転モーメントの差 D 最大 - D 最小 [dNm]		
t10% および t90% [分]		
粘弾性特性、	DIN 53 513, ISO 2856	
0°C および 60°C、16Hz、50N の前力 および 25N の振幅力		
試験時間 2 分後の測定値の評価、2 分間の状態調節 による判断		
複合 弾性率 E * [Mpa]		
損失ファクター tan δ [-]		40

【 0 1 4 1】

【表 1 1】

第 2.8 表

粗製混合物のデータ	参考例	C
D _{最大} -D _{最小}	18.6	18.5
t _{10%}	1.5	1.5
t _{90%}	6.3	6.1
加硫物データ		
張力値 100%	2.8	2.8
張力値 300%	13.4	14.7
張力値 300%/100%	4.8	5.3
破断時の伸び	370	330
ショアー A 硬度	66	66
ボールリバンド 0°C	15.3	15.2
ボールリバンド 60°C	61.4	61.6
E* (0 °C)	23.4	31.8
E* (60 °C)	8.8	9.0
tan δ (0 °C)	0.360	0.441
tan δ (60 °C)	0.129	0.110
分散係数	95	99

10

20

【 0 1 4 2 】

第 2 . 8 表中のデータに確認できるように、本発明による珪酸との混合物 C についての加硫動力学および高められた強度において例 2 . 1 で見いだされた利点は、真実であることが確認される。その上、混合物 C のヒステリシス挙動における利点が見出される。損失ファクター $\tan \delta (0)$ は、高められており、このことは、改善された湿潤滑り挙動を示し、損失ファクター $\tan \delta (60)$ は、減少されており、このことは、低減されたロール抵抗を表わす。更に、本発明による珪酸の分散性は、極めて高く、それによってタイヤトレッドの耐摩耗性における利点が達成される。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 オーレグ シュテンツェル
ドイツ連邦共和国 ケルン ミュラー - アルマック - シュトラーセ 12
- (72)発明者 アンケ ブルーメ
ドイツ連邦共和国 ヴァイラースヴィスト トリーラー シュトラーセ 45
- (72)発明者 デトレフ ルーギンスラント
アメリカ合衆国 ニュージャージー ホーボケン インディペンデンス コート 1 アパートメ
ント 715
- (72)発明者 シュテファン ウーアラント
アメリカ合衆国 ニュージャージー ベル ミード ホーグラン ドライブ 34
- (72)発明者 アンドレ ヴェーマイアー
ドイツ連邦共和国 ライネ ビンゼンヴェーク 3

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平11-157826(JP,A)
特開平09-118516(JP,A)
特開2000-072434(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00-33/193