(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3795237号
(P3795237)

(45)発行日　平成18年7月12日(2006.7.12)　(24)登録日　平成18年4月21日(2006.4.21)

(51)Int.Cl.　　F I
C01B 33/187 (2006.01)　　C01B 33/187
C08K 3/36 (2006.01)　　C08K 3/36

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平10-260276
(22)出願日　平成10年9月14日(1998.9.14)
(65)公開番号　特開平11-157826
(43)公開日　平成11年6月15日(1999.6.15)
審査請求日　平成12年4月6日(2000.4.6)
審判番号　不服2002-12576(P2002-12576/J1)
審判請求日　平成14年7月5日(2002.7.5)
(31)優先権主張番号　19740440.5
(32)優先日　平成9年9月15日(1997.9.15)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

早期審査対象出願

(73)特許権者　501073862
デグサ　アクチエンゲゼルシャフト
Ｄｅｇｕｓｓａ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国　デュッセルドルフ　ベニクゼンプラッツ　１
Ｂｅｎｎｉｇｓｅｎｐｌａｔｚ　１，　Ｄ－４０４７４　Ｄｕｅｓｓｅｌｄｏｒｆ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】易分散性沈降ケイ酸

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

次の物理化学的パラメーター：

ＢＥＴ表面積	１２０～３００m^2／ｇ
ＣＴＡＢ表面積	１００～３００m^2／ｇ
ＢＥＴ／ＣＴＡＢの比	０．８～１．３
シアーズインデックス（０．１ｎＮａＯＨの消費量）	６～２５ｍｌ
ＤＢＰインデックス	１５０～３００ｇ／１００ｇ
ｗｋ係数	＜３．４
崩壊粒子の粒度	＜１．０μｍ
非崩壊粒子の粒度	１．０～１００μｍ

を特徴とする沈降ケイ酸。

【請求項２】

その表面が式Ｉ～ＩＩＩ

【化１】

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

$$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}(アルキル) \qquad (II),$$

または

$$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}(アルケニル) \qquad (III)$$

［式中記号
Ｂ：　－ＳＣＮ，－ＳＨ，－Ｃｌ，－NH_2（ｑ＝１の場合）または－Ｓｘ（ｑ＝２の場合）、
ＲおよびＲ^1：　１～４個の炭素原子を有するアルキル基、C_1～C_4アルコキシ基、フェニル基（その際すべての基ＲおよびＲ^{1}はその都度同じかまたは異なる意味を有することができる）、
ｎ：　０；１または２、
Ａｌｋ：　１～６個の炭素原子を有する二価の直鎖または分枝炭化水素基、ｍ：０または１、
Ａｒ：　６～１２個のＣ原子を有するアリーレン基、
ｐ：　０または１（ただしｐおよびｎは同時に０でないものとする）
を表わし、
ｘ：　２～８の数、
アルキル：　１～２０個の炭素原子を有する一価の直鎖または分枝不飽和炭化水素基、
アルケニル：　２～２０個の炭素原子を有する一価の直鎖または分枝不飽和炭化水素基
を表わす］の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記載の沈降ケイ酸。

【請求項３】
充填剤として次の物理化学的パラメーター：

ＢＥＴ表面積	１２０～３００m^2／ｇ
ＣＴＡＢ表面積	１００～３００m^2／ｇ
ＢＥＴ／ＣＴＡＢの比	０．８～１．３
シアーズインデックス（０．１ｎＮａＯＨの消費量）	６～２５ｍｌ
ＤＢＰインデックス	１５０～３００ｇ／１００ｇ
ｗｋ係数	＜３．４
崩壊粒子の粒度	＜１．０μｍ
非崩壊粒子の粒度	１．０～１００μｍ

を有する請求項１記載の沈降ケイ酸を含有する、加硫性ゴム混合物。

【請求項４】
充填剤として次の物理化学的パラメーター：

ＢＥＴ表面積	１２０～３００m^2／ｇ
ＣＴＡＢ表面積	１００～３００m^2／ｇ
ＢＥＴ／ＣＴＡＢの比	０．８～１．３
シアーズインデックス（０．１ｎＮａＯＨの消費量）	６～２５ｍｌ
ＤＢＰインデックス	１５０～３００ｇ／１００ｇ
ｗｋ係数	＜３．４
崩壊粒子の粒度	＜１．０μｍ
非崩壊粒子の粒度	１．０～１００μｍ

を有する請求項１記載の沈降ケイ酸を含有する、加硫ゴム。

【発明の詳細な説明】
【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、易分散性沈降ケイ酸、その製造方法およびそのゴム混合物中での使用に関する。
【０００２】
【従来の技術】
沈降ケイ酸をゴム混合物中に混入することは公知である（S.Wolff、Kautschuk und Gummi kunstst.７巻（１９８８年）６７４ページ）。沈降ケイ酸は、ゴム混合物中での使用のためには易分散性でなければならない。不十分な分散性は屡々、沈降ケイ酸がタイヤ混合物中に、殊に高い充填度では使用されないことの理由である。
【０００３】
ヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０５２０８６２号から、タイヤのゴム混合物中で充填剤として使用される沈降ケイ酸は公知である。
【０００４】
ヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０１５７７０３号から、ヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０５０１２２７号により製造することのできる沈降ケイ酸は公知である。
【０００５】
公知の沈降ケイ酸は、不十分な分散を有するという欠点を有する。
【０００６】
ヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０６４７５９１号およびヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０１５７７０３号には、上述した沈降ケイ酸に比して改善された分散を有する沈降ケイ酸が記載されている。タイヤ工業の増加する要求により、この沈降ケイ酸の改善された分散はタイヤ混合物中での使用にはもはや十分でない。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
従って、ゴム混合物中で明らかに良好に分散しうる沈降ケイ酸を開発する課題が生じた。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明の対象は、次の物理化学的データ：

ＢＥＴ表面積	１２０～３００m^2／ｇ
ＣＴＡＢ表面積	１００～３００m^2／ｇ
ＢＥＴ／ＣＴＡＢの比	０．８～１．３
シアーズインデックス（０．１ｎＮａＯＨ消費量）	６～２５ｍｌ
ＤＢＰインデックス	１５０～３００ｇ／１００ｇ
ｗｋ係数	＜３．４
崩壊粒子の粒度	＜１．０μｍ
非崩壊粒子の粒度	１．０～１００μｍ

を特徴とする沈降ケイ酸である。
【０００９】
物理化学的データは次の方法で決定される：

ＢＥＴ表面積	面積計、Ｓｔｒｏｅｈｌｅｉｎ社、ＩＳＯ　５７９４／付属Ｄ
ＣＴＡＢ表面積	ｐＨ9で、“Ｒｕｂｂｅｒ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ”４４巻（１９７１年）１２８７ページのＪａｙ、Ｊａｎｚｅｎおよびｋｒａｕｓによる
シアーズインデックス（Ｓｅａｒｓｚａｈｌ）	Ｇ．Ｗ．Ｓｅａｒｓ、Ａｎａｌｙｔ．Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　１２（１９５６年）１９８２ページ
ＤＢＰインデックス（ＤＢＰ－Ｚａｈｌ）	ＡＳＴＭ　Ｄ　２４１４－８８
ｗｋ係数	Ｃｉｌａｓ粒度計　１０６４　Ｌ

とくに好ましい実施形においては、本発明による沈降ケイ酸は次の物理化学的データを有することができる：

ＢＥＴ表面積	１２０～２００m^2／ｇ
ＣＴＡＢ表面積	１００～２００m^2／ｇ
ＢＥＴ／ＣＴＡＢの比	０．８～１．３
シアーズインデックス（０．１ｎＮａＯＨの消費量）	６～２５ｍｌ
ＤＢＰインデックス	１５０～３００ｇ／１００ｇ
ｗｋ係数	＜３．４
崩壊粒子の粒度	＜１．０μｍ
非崩壊粒子の粒度	１．０～３０μｍ。

【００１０】

本発明による沈降ケイ酸は、ゴム混合物中への混入後非常に良好な分散を保証する粒度分布を有する。非常に小さいｗｋ係数は、非常に良好な分散に対し特徴的である。

【００１１】

本発明の別の対象は、つぎの　物理化学的パラメーター：

ＢＥＴ表面積	１２０～３００m^2／ｇ
ＣＴＡＢ表面積	１００～３００m^2／ｇ
ＢＥＴ／ＣＴＡＢの比	０．８～１．３
シアーズインデックス（０．１ｎＮａＯＨの消費量）	６～２５ｍｌ
ＤＢＰインデックス	１５０～３００ｇ／１００ｇ
ｗｋ係数	＜３．４
崩壊粒子の粒度	＜１．０μｍ
非崩壊粒子の粒度	１．０～１００μｍ

を有する沈降ケイ酸の製造方法であり、該方法はケイ酸アルカリを鉱酸と、連続的に撹拌しながら７．０～１１．０のｐＨ価で６０～９５℃の温度において反応させ、反応を４０ｇ／ｌ～１１０ｇ／ｌの固体濃度になるまで継続し、ｐＨ値を３および５の間の値に調節し、沈降ケイ酸を濾別し、洗浄し、引き続き乾燥し、場合により粉砕または造粒することを特徴とする。

【００１２】

本発明の１実施形においては、酸および水ガラスの添加を３０～９０分間中断し、引き続き継続することができる。

【００１３】

本発明の１実施形においては、固体濃度は８０ｇ／ｌより小さくおよび／または温度は８０℃以下および／または沈降時間は７６分以下であってもよくおよび／または沈降を中断しおよび／または希鉱酸ないしは濃鉱酸を使用することができる。

【００１４】

他の好ましい実施形においては、商慣習のソーダ水ガラス（モジュラス３．２～３．５）を硫酸で７．５および１０．５の間のｐＨ値において反応させることができ、その際ソーダ水ガラスの一部は既にｐＨ値を調節するために装入物に加える。水ガラスおよび硫酸の同時添加は１２０分までの時間にわたり維持され、その際とくに好ましい実施形においては添加を３０～９０分間中断することができる。引き続き、ｐＨ３～５の酸性にし、濾過し、洗浄しおよび乾燥することができる。とくに良好な分散性を達成するために、ソーダ水ガラスおよび硫酸の同時添加はとくに４０～９０分間に行われる。その際、ケイ酸の表面は全沈降時間にわたり調節することができる。とくに好ましい実施形においては、沈降ケイ酸をフラッシュ乾燥にかけることができ、その際沈降ケイ酸を濾別し、洗浄しおよび再分散させることができる。

【００１５】

本発明の１実施形においては、１２０～１４０m^2／ｇのＢＥＴ表面積および３．４以下のｗｋ係数を有する沈降ケイ酸の製造のために、次の条件：

固体濃度：　６８～８５ｇ／ｌ
温度：　７４～８２℃
ｐＨ値：　８～９、とくに８．５
１．１５～２５分間水ガラスおよび硫酸の添加、
２．３０～９０分添加の中断、
３．５０～７０分間水ガラスおよび硫酸の添加、
（その際全沈降時間は１３０～１４０分であり得る）
を維持することができる。

【００１６】

本発明の別の実施形においては、１４０～１６０m^2／ｇのＢＥＴ表面積および３．４以下のｗｋ係数を有する沈降ケイ酸の製造のために、次の条件：

固体濃度：　４０～６０ｇ／ｌ
温度：　８８～９６℃
ｐＨ値：　７～９、とくに７．５～８
３８～５０分間水ガラスおよび硫酸の添加
を維持することができる。

【００１７】

本発明の他の実施形においては、１６０～１８０m^2／ｇのＢＥＴ表面積および３．４以下のｗｋ係数を有する沈降ケイ酸の製造のために、次の条件：

固体濃度：　６８～８４ｇ／ｌ
温度：　５９～６５℃
ｐＨ値：　８～９、とくに８．５
１５０～１７０分間水ガラスおよび硫酸の添加
を維持することができる。

【００１８】

本発明の別の実施形においては、１８０～２００m^2／ｇおよび３．４以下のｗｋ係数を有する沈降ケイ酸の製造のために、次の条件：

固体濃度：　７４～９４ｇ／ｌ
温度：　７５～８３℃
ｐＨ値：　８～１０
６０～７０分間水ガラスおよび硫酸の添加を維持することができる。

【００１９】

本発明のもう１つの実施形においては、２００～３００m^2／ｇ、とくに２００～２４０

m^2／ｇのＢＥＴ表面積および３．４以下のｗｋ係数を有する沈降ケイ酸の製造のために、次の条件：

固体濃度：	７０～１１０ｇ／ｌ
温度：	６０～７６℃
ｐＨ値：	８～１０、とくに９

６０～８６分間水ガラスおよび硫酸の添加
を維持することができる。

【００２０】

本発明による沈降ケイ酸は、式Ｉ～ＩＩＩ

【００２１】

【化２】

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

$$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}(Alkyl) \quad (II),$$

または

$$R^1_n(RO)_{3-n}Si\text{-}(Alkenyl) \quad (III),$$

【００２２】

［式中

Ｂ：　－ＳＣＮ、－ＳＨ、－Ｃｌ、$-NH_2$（ｑ＝１の場合）または－Ｓｘ（ｑ＝２の場合）、

ＲおよびR1：　１～４個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基（その際すべての基ＲおよびR1はその都度同じかまたは異なる意味を有することができる）、

Ｒ：　C_1～C_4アルキル、C_1～C_4アルコキシ基、

ｎ：　０；１または２、

Ａｌｋ：　１～６個の炭素原子を有する二価の直鎖または分枝炭化水素基、

ｍ：　０または１、

Ａｒ：　６～１２個、好ましくは６個のＣ原子を有するアリーレン基、

ｐ：　０または１、ただしｐおよびｎは同時に０を表わさないものとする、

ｘ：　２～８の数、

アルキル：　１～２０個、好ましくは２～８個の炭素原子を有する一価の直鎖または分枝不飽和炭化水素基、

アルケニル：　２～２０個、好ましくは２～８個の炭素原子を有する一価の直鎖または分枝不飽和炭化水素基

を表わす］のオルガノシランで変性することができる。

【００２３】

オルガノシランでの変性は、ケイ酸１００部に対し０．５～５０部、殊に沈降ケイ酸１００部に対し２～１５部の混合物で実施することができ、その際沈降ケイ酸およびシランの間の反応は混合物製造の間（現場で）または外部で（予備変性して）実施することができる。

【００２４】

本発明の好ましい１実施形においては、シランとしてビス（トリエトキシシリループロピル）ーテトラスルファンを使用することができる。

【００２５】

本発明による沈降ケイ酸は、加硫性ゴム混合物中で補強剤として、ゴム１００部に対して５～２００部の量で、粉末、マイクロビーズまたは顆粒として、シラン変性を有してならびにシラン変性なしで混入することができる。

【００２６】

ゴム混合物に対する上記シラン１種または数種の添加は、本発明によるケイ酸と一緒に行なうことができ、その際充填剤およびシランの間の反応は混合工程の間高めた温度で経過（現場変性）するかまたは既に予備変性した形（たとえばＤＥ－ＰＳ４００４７８１号により）で、つまり双方の反応成分を実際の混合物製造の外部で反応させる。

【００２７】

もう１つの混合物は、沈降ケイ酸を、沈降ケイ酸１００部に対し０．５～５０部、殊に沈降ケイ酸１００部に対し２～１５部の混合物中のオルガノシランで変性することを包含し、その際沈降ケイ酸およびオルガノシランの間の反応は混合物製造の間（現場で）または外部で吹き付け、引き続き混合物の熱処理によるかまたはシランおよびケイ酸懸濁液を混合し、引き続き乾燥および熱処理により実施される。

【００２８】

充填剤として専ら本発明によるケイ酸を、式Ｉ～ＩＩＩによるオルガノシランを有しておよびなしで、含有する混合物のほかに、ゴム混合物は付加的に１種または数種の多かれ少なかれ補強性充填剤で充填されていてもよい。此処で、カーボンブラック（たとえばファーネスブラック、ガスブラック、フレームブラックおよびアセチレンブラック）および本発明によるケイ酸（シランを有しておよびなしで）の間および天然充填剤（たとえばクレー、ケイ質白亜、他の商習慣のケイ酸）および本発明によるケイ酸の間のブレンドも第一に慣用である。

【００２９】

配合比はここでも、オルガノシランの配量の場合のように、完成ゴム混合物において達成すべき性質プロフィルに従う。本発明によるケイ酸および上述した他の充填剤の間で５～９５％の比を維持することができる。本発明によるケイ酸、オルガノシランおよび他の充填剤のほかに、エラストマーがゴム混合物の他の重要な成分を形成する。本発明によるケイ酸は、促進剤／硫黄でならびに過酸化物により架橋しうるすべてのゴム種において使用することができる。ここで、天然および合成の、油展したかまたはしないエラストマーは、単一ポリマーとしてまたはたとえば天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンースチロールゴム、殊に溶液重合により製造されたＳＢＲ、ブタジエンーアクリルニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン、プロピレンおよび非共役ジエンからなるターポリマーのような他のゴムとの配合物（ブレンド）として挙げられる。さらに、記述したゴムとのゴム混合物には、次の付加的ゴムが挙げられる：カルボキシルゴム、エポキシゴム、トランスーポリペンテナマー（Ｐｏｌｙｐｅｎｔｅｎａｍｅｒ）、ハロゲン化ブチルゴム、２－クロルブタジエンからのゴム、エチレンー酢酸ビニルのコポリマー、エチレンープロピレンのコポリマー、場合により天然ゴムの化学的誘導体ならびに変性天然ゴム。

【００３０】

可塑剤、安定剤、活性化剤、顔料、老化防止剤および加工助剤のような通常の他の成分も通常の配量で同様に公知である。

【００３１】

本発明によるケイ酸（シランを有しておよびなしで）は、たとえばタイヤ、コンベヤベル

ト、シール、Ｖベルト、ホース、靴底等のようなゴムのすべての用途に使用される。さらに、本発明による沈降ケイ酸は電池のセパレーター中、シリコーンゴム中でおよびケイ酸支持体として使用することができる。

【００３２】

【実施例】

ポリマー混合物における良好な価値プロフィルを達成するためには、マトリックス（ポリマー）中での沈降ケイ酸の分散が決定的に重要である。ｗｋ係数は沈降ケイ酸の分散性の尺度であることが判明した。ｗｋ係数は次のように決定される：

測定は、レーザー回折の原理に基づく。その際、ＣＩＬＡＳの粒度計１０６４Ｌを用いて測定される。測定のために、沈降ケイ酸１．３ｇを水２５ｍｌに移し、１００Ｗの超音波（９０％パルス）で４．５分処理した。その後、溶液を測定セルに移し、さらに１分超音波で処理する。超音波処理の間、試料に対し異なる角度で存在する二つのレーザーダイオードを用いる検出を行なう。レーザー回折の原理により、レーザービームは回折される。生じる回折図形はコンピューターの助けをかりて評価される。この方法は、広い測定領域（約４０ｎｍ～５００ｎｍ）にわたり粒度分布を決定することが可能である。

【００３３】

この場合重要な点は、超音波によるエネルギー導入はタイヤ工業の混練機中の機械的力によるエネルギー導入のシミュレーションを表わすことである。

【００３４】

図１～４は、本発明による沈降ケイ酸および比較ケイ酸の粒度分布の結果および測定を示す。

【００３５】

曲線は、１．０～１００μｍの範囲内に粒度分布の最初の最大を示し、＜１．０μｍの範囲内にもう１つの最大を示す。１．０～１００μｍの範囲内のピークは、超音波処理後の不破砕ケイ酸粒子の分量を示す。これらの粗大粒子は、ゴム混合物中に不十分に分散される。明らかにより小さい粒度（＜１．０μｍ）を有する第二のピークは、超音波処理の間に破砕されたケイ酸粒子の分量を示す。これらの非常に小さい粒子は、ゴム混合物中に優れて分散される。

【００３６】

ｗｋ係数は、その最大が１．０～１００μｍの範囲内にある非崩壊粒子のピーク高さ（Ｂ）対その最大が＜１．０ｍｍの範囲内にある崩壊粒子のピーク高さ（Ａ）の比である。

【００３７】

図６による図表はこれらの関係を説明する。

【００３８】

【数１】

$$wk = \frac{\text{非崩壊粒子のピーク高さ}\quad (B)}{\text{崩壊粒子のピーク高さ}\quad (A)}$$

【００３９】

図６において記号は次の意味を有する：

Ａ′＝０から＜１．０μｍまでの範囲

Ｂ′＝１．０μｍ～１００μｍの範囲

従って、ｗｋ係数は沈降ケイ酸の“崩壊性”（＝分散性）の尺度である。沈降ケイ酸は、ｗｋ係数が小さいほどおよびゴム中に混入した際に崩壊する粒子が多いほど、益々容易に分散しうる。

【００４０】

本発明によるケイ酸は、ｗｋ係数＜３．４を有する。本発明による沈降ケイ酸の非崩壊粒

子の粒度分布における最大は、１．０～１００μｍの範囲内にある。本発明による沈降ケイ酸の崩壊粒子の粒度分布における最大は、＜１．０μｍの範囲内にある。

【００４１】

公知の沈降ケイ酸は、明らかにより高いｗｋ係数およびＣＩＬＡＳ粒度計で測定した粒度分布において別の最大を有し、従って不十分な分散性である。

【００４２】

例においては、次の物質が使用される：

ファースト・ラテックス・クレープ（First Latex Crepe）	－天然ゴム
CBS	－ベンゾチアジル－２－シクロヘキシルスルフェンアミド
TMTM	－テトラメチルチウラムモノスルフィド
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（Degussa AG）
DEG	－ジエチレングリコール
VSL 1955 S 25	－スチロール含量２５％およびビニル含量５５％を有する溶液重合に基づくスチロールーブタジエンゴム（Bayer AG）
DPG	－ジフェニルグアニジン
プルカノックス 4020（Vulkanox）	－N－（1，3－ジメチルブチル）－N′－フェニルーp－フェニレンジアミン（Bayer AG）
プロテクター G 35（Protector）	－オゾン防護ロウ
ZBED	－亜鉛ジベンジルジチオカルバメート
ブナ（Buna）CB 24	－Bunawerke Huelsのブタジエンゴム
ナフトレン ZD（Naftolen ）	－芳香族鉱油可塑剤

比較製品：

ウルトラシル VN 2（Ultrasil）	－約１２５m^2／ｇのN_2表面積を有するDegussaのケイ酸
ウルトラシル VN 3（Ultrasil）	－約１７５m^2／ｇのN_2表面積を有するDegussaのケイ酸

ウルトラシル　３３７０ （Ｕｌｔｒａｓｉｌ）	－約１７５m^2／ｇのN_2表面積を有する Ｄｅｇｕｓｓａのケイ酸
ウルトラシル　３３８０ （Ｕｌｔｒａｓｉｌ）	－約１７５m^2／ｇのN_2表面積を有する Ｄｅｇｕｓｓａのケイ酸
ヒシル（Ｈｉｓｉｌ）　２３３	－約１５０m^2／ｇのN_2表面積を有する ＰＰＧのケイ酸
ＫＳ　３００	－約１２５m^2／ｇのN_2表面積を有する Ａｋｚｏのケイ酸
ＫＳ　４０４	－約１７５m^2／ｇのN_2表面積を有する Ａｋｚｏのケイ酸
ＫＳ　４０８	－約１７５m^2／ｇのN_2表面積を有する Ａｋｚｏのケイ酸
ゼオシル　１１６５　ＭＰ （Ｚｅｏｓｉｌ）	－約１５０m^2／ｇのN_2表面積を有する Ｒｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃのケイ酸

例１

１２０～１４０m^2／ｇのN_2表面積範囲内の沈降ケイ酸の製造

バット中で、撹拌しながら水１７．６ｌをソーダ水ガラス（モジュラス３．４２、密度１．３４６）とｐＨ８．５になるまで混合し、７８℃に加熱する。７８℃の温度および８．５のｐＨ値を維持しながら、２０分内に水ガラス１．１８ｌおよび５０％の硫酸０．２８ｌを不断に撹拌しながら添加する。引き続き、６０分間水ガラスおよび酸の添加を停止する。その後、水ガラス溶液および硫酸をさらに、１３８分後に７５ｇ／ｌの固体含量が達成されるまで加える。

【００４３】

その後、硫酸を３および５の間のｐＨ値に達するまで添加する。固体をフィルタープレスで分離し、洗浄し、引き続き短時間乾燥または長時間乾燥にかけ、場合により粉砕する。

【００４４】

得られた沈降ケイ酸は、１２７m^2／ｇのN_2表面積、１２０m^2／ｇのＣＴＡＢ表面積、２５２ｍｌ／１００ｇのＤＢＰインデックスおよび１０．５のシアーズインデックスを有する。

【００４５】

例２

１４０～１６０m^2／ｇのN_2表面積範囲内の沈降ケイ酸の製造

バット中で、撹拌しながら水４５．５m^3を９５℃に加熱する。９５℃の温度を維持して、７．５のｐＨ値で４８分内に、ソーダ水ガラス（モジュラス１．３４２、密度１．３４８）および９６％の硫酸を不断に撹拌しながら添加し、４８分後に５６ｇ／ｌの固体含量が達成された。その後、硫酸を３および５の間のｐＨ値に達するまで添加する。固体をフィルタープレスで分離し、洗浄し、引き続き短時間乾燥または長時間乾燥にかけ、場合により粉砕する。

【００４６】

得られた沈降ケイ酸は、１４１m^2／ｇのN_2表面積、１２１m^2／ｇのＣＴＡＢ表面積、２８８ｍｌ／１００ｇのＤＢＰインデックスおよび７．５のシアーズインデックスを有する。

【００４７】

例３
１６０～１８０m^2／ｇのN_2表面積範囲内の沈降ケイ酸の製造
バット中で、撹拌しながら水２０．６ｌをソーダ水ガラス（モジュラス３．４２、密度１．３５０）と、ｐＨが８．５になるまで混合し、６２℃に加熱する。６２℃の温度および８．５のｐＨ値を維持して１５８分内に水ガラス５．６ｌぉよび５０％の硫酸１．３ｌを不断に撹拌しながら添加し、１５８分後に７６ｇ／ｌの固体含量が達成された。その後、硫酸を３および５の間のｐＨ値に達するまで添加する。固体をフィルタープレスで分離し、洗浄し、引き続き短時間乾燥または長時間乾燥にかけ、場合により粉砕する。
【００４８】
得られた沈降ケイ酸は、１７１m^2／ｇのN_2表面積、１３９m^2／ｇのＣＴＡＢ表面積、２７５ｍｌ／１００ｇのＤＢＰインデックスおよび１７．６のシアーズインデックスを有する。
【００４９】
例４
１８０～２００m^2／ ｇのN_2表面積範囲内の沈降ケイ酸の製造
バット中で、撹拌しながら水４６m^3をソーダ水ガラス（モジュラス１．３４２、密度１．３４８）と、ｐＨ９に達するまで混合し、８０℃に加熱する。８０℃の温度を維持して、９．０のｐＨ値で６７分内に、ソーダ水ガラスおよび９６％の硫酸を不断に撹拌しながら添加し、６７分後に８９ｇ／ｌの固体含量が達成された。その後、硫酸を３および５の間のｐＨ値に達するまで添加する。固体をフィルタープレスで分離し、洗浄し、引き続き短時間乾燥または長時間乾燥にかけ、場合により粉砕する。
【００５０】
得られた沈降ケイ酸は、１８５m^2／ｇのN_2表面積、１６３m^2／ｇのＣＴＡＢ表面積、２６９ｍｌ／１００ｇのＤＢＰインデックスおよび１７．０のシアーズインデックスを有する。
【００５１】
例５
２００～３００m^2／ｇのN_2表面積範囲内の沈降ケイ酸の製造
バット中で、撹拌しながら水４６m^3をソーダ水ガラス（モジュラス１．３４２、密度１．３４８）と、ｐＨ９に達するまで混合し、６９℃に加熱する。６９℃の温度を維持して、９．０のｐＨ値で７６分内に、ソーダ水ガラスおよび９６％の硫酸を不断に撹拌しながら添加し、７６分後に９６．５ｇ／ｌのの固体含量が達成された。その後、さらに硫酸を３および５の間のｐＨ値に達するまで添加する。固体をフィルタープレスで分離し、洗浄し、引き続き短時間乾燥または長時間乾燥を行ない、場合により粉砕する。
【００５２】
得られた沈降ケイ酸は、２１８m^2／ｇのN_2表面積、１８６m^2／ｇのＣＴＡＢ表面積、２９９ｍｌ／１００ｇのＤＢＰインデックスおよび２１．６のシアーズインデックスを有する。
【００５３】
例６
１２０m^2／ｇのＣＴＡＢ表面積を有する本発明によるケイ酸でのＣｉｌａｓ粒度計１０６４　Ｌを用いるｗｋ係数の決定および同じ表面積範囲内の標準ケイ酸との比較。付加的に、図表１による値Ｂ、Ａ、Ｂ′およびＡ′が記載されている。
【００５４】
【表１】

製品名	CTAB 表面	wk 係数	B	A	B'[μm]	A'[μm]
KS 300	120	9,3	28	3	13,9	0,5
VN 2	120	15,3	29	1,9	12	0,4
KS Bsp. 1	120	1,2	38	32	5,0	0,75

【００５５】
例７
１３０～１５０m^2／ｇの範囲内のＣＴＡＢ表面積を有する本発明によるケイ酸でのＣｉｌａｓ粘度計１０６４　Ｌを用いるｗｋ係数の決定および同じ表面積範囲内の標準ケイ酸との比較。付加的に、図表１による値Ｂ、Ａ、Ｂ′およびＡ′が記載されている。
【００５６】
【表２】

製品名	CTAB 表面	wk 係数	B	A	B'[μm]	A'[μm]
Hisil 233	138	13,3	32	2,4	14,9	0,5
KS Bsp. 2	139	1,3	41	31,2	4,5	0,7

【００５７】
例８
１５０～１８０m^2／ｇの範囲内のＣＴＡＢ表面積を有する本発明によるケイ酸でのＣｉｌａｓ粒度計１０６４　Ｌを用いるｗｋ係数の決定および同じ表面積範囲内の標準ケイ酸との比較。付加的に、図表１による値Ｂ、Ａ、Ｂ′およびＢ′が記載されている。
【００５８】
【表３】

製品名	CTAB 表面	wk 係数	B	A	B'[μm]	A'[μm]
VN 3	165	12,1	27,5	2,3	13	0,45
3370	165	14,5	40,5	2,8	14	0,65
3380	165	3,5	38,5	11,0	10	0,65
1165 MP	160	3,4	38,7	11,4	8,5	0,6
KS 404	160	18,3	33	1,8	16	0,6
KS 408	160	12,9	27	2,1	14	0,6
KS Bsp. 3	163	1,2	33	27,5	5	0,4
KS Bsp. 4	163	1,1	31	27,5	4,1	0,5
KS Bsp. 5	186	2,1	38	18	8,3	0,5

【００５９】
表に記載した沈降ケイ酸３３７０は、ヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０６４７５９１号、例３による沈降ケイ酸に一致する。該ケイ酸は、本発明による沈降ケイ酸に比べて実質的に不十分なｗｋ係数を有する。さらに、フィリップス値（Ｐｈｉｌｌｉｐｓ－Ｗｅｒｔ）－例１０から推定することができるようなーは、明らかにより不十分である。これは、本発明による沈降ケイ酸は明瞭に良好な分散性を有し、従ってタイヤ混合物中でより低い磨耗を有することを意味する。
【００６０】
例９
標準ケイ酸と比較して例ｘおよびｘによる　本発明による沈降ケイ酸の測定結果（添付図１～４参照）。
【００６１】
例１０
Ｌ－ＳＢＲ／ＢＲトレッド混合物における標準ケイ酸と比較して例４からの本発明による

ケイ酸：

【００６２】

【表４】

	1	2	3
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil VN3	80	-	-
Ultrasil 3370	-	80	-
本発明（例４）によるケイ酸	-	-	80
X 50 S	12.8	12.8	12.8
ZnO RS	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5
Protektor G 35	1	1	1
CBS	1.5	1.5	1.5
DPG	2	2	2
TBZTD	0.2	0.2	0.2
硫黄	1.5	1.5	1.5
ムーニー粘度 ML (1+4)	78	78	75
加硫ゴムデータ ：165 C/t_{95} %			
伸び率 [%]	380	350	400
tanδ 0 °C	0.427	0.428	0.437
tanδ 60 °C	0.132	0.133	0.129
分散係数 [%]	61.6	82.7	97.7
フィリップス価	4	6	9

【００６３】

例４による本発明によるケイ酸は、ウルトラシル（Ｕｌｔｒａｓｉｌ）ＶＮ３ならびにウルトラシル（Ｕｌｔｒａｓｉｌ）３３７０と比べて、より低い粘度、より高い伸び率、低い転がり抵抗においてより高い湿潤滑り防止性およびとくに重要なのは、より高い分散係数を有する。ウルトラシル３３７０は、ヨーロッパ特許（ＥＰ－Ａ）０６４７５９１号、例３に記載されている。より高い分散係数はより僅かな磨耗を意味し、より僅かな磨耗はタイヤのより高い寿命を意味する。

【００６４】

例１１

タイヤの下部構造用ＮＲ／ＳＢＲ混合物中での、標準ケイ酸と比較して例１からの本発明によるケイ酸：

【００６５】

【表５】

	1	2
SMR 20	60	60
Krynol 1712	55	55
Ultrasil VN2	50	-
本発明（例1）によるケイ酸	-	50
X 50 S	3	3
ZnO RS	3	3
ステアリン酸	1	1
Sunpar 150	6	6
Koresin (lozenges)	4	4
DPG	1.5	1.5
CBS	1.5	1.5
硫黄	2.2	2.2
ムーニー粘度 ML (1+4)	38	34
硫黄ゴムデータ : 160 C/t_{95} %		
300% モジュラス [MPa]	5.5	6.0
伸び率 [%]	490	570
熱蓄積 DT Center [°C]	65	56
分散係数 [%]	78.1	96.7
フィリップス価	6	9

【００６６】

例１からの本発明によるケイ酸は、表面積が類似のウルトラシルＶＮ２と比べて、より低い粘度、より高いモジュラス値、より高い伸び率、より低い熱蓄積およびより高い分散係数を生じる。

【図面の簡単な説明】

【図１】レーザー回折法を用いるウルトラシル　３３８０の測定結果を示す線図

【図２】レーザー回折法を用いる本発明の例３によるケイ酸の測定結果を示す線図

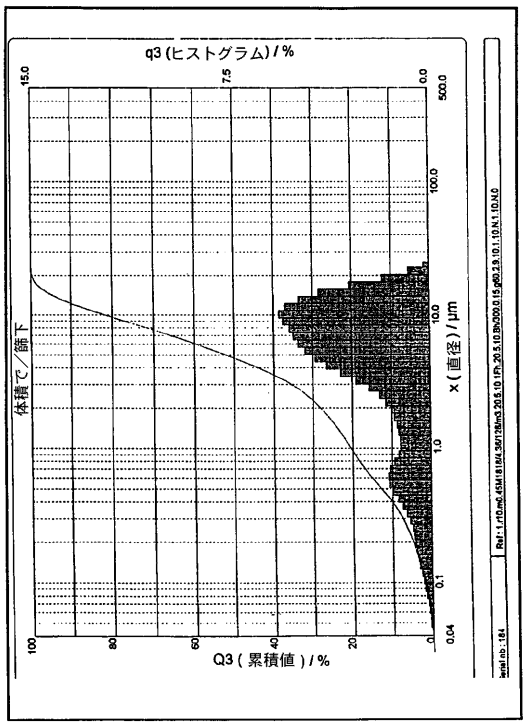
【図３】レーザー回折法を用いるウルトラシル　ＶＮ　３の測定結果を示す線図

【図４】レーザー回折法を用いるゼオシル　１１６５　ＭＰの測定結果を示す線図

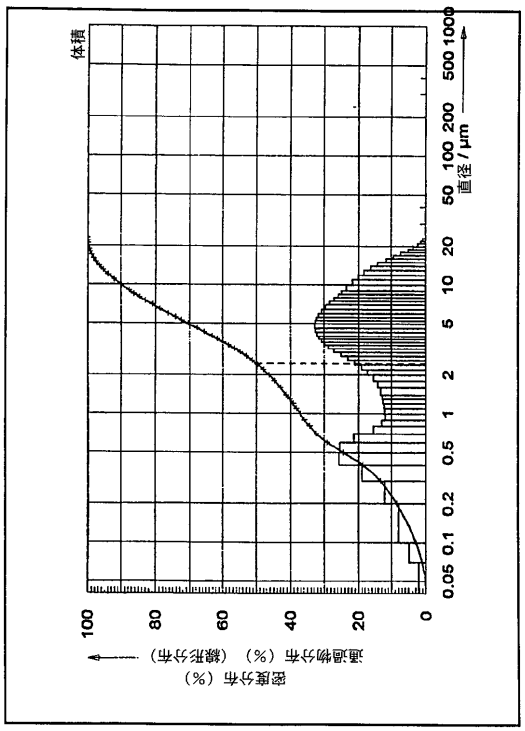
【図５】レーザー回折法を用いるパーカシル（Ｐｅｒｋａｓｉｌ）ＫＳ　４０８の測定結果を示す線図

【図６】ｗｋ係数に対する図表

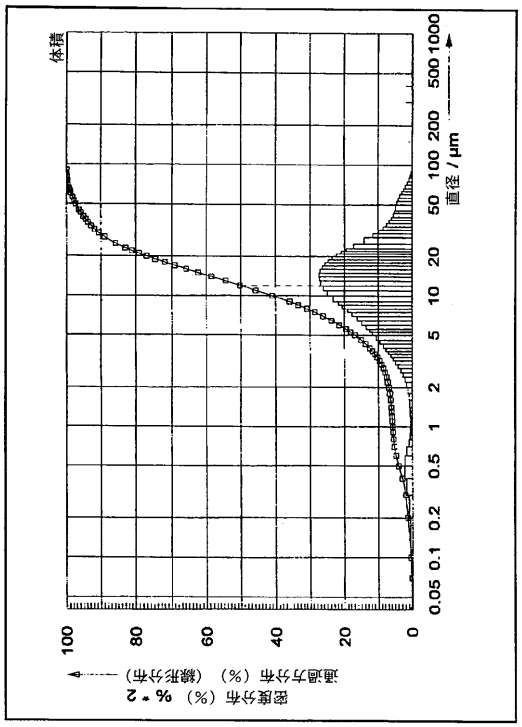
【図１】


q3(ヒストグラム)/%
体積で／篩下
x(直径)/μm
Q3(累積値)/%

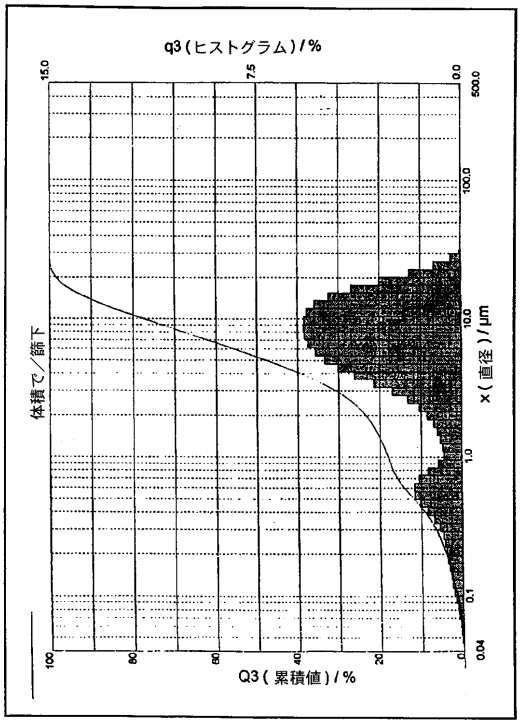
【図２】


体積
直径/μm
密度分布（%）
通過物分布（%）（線形分布）

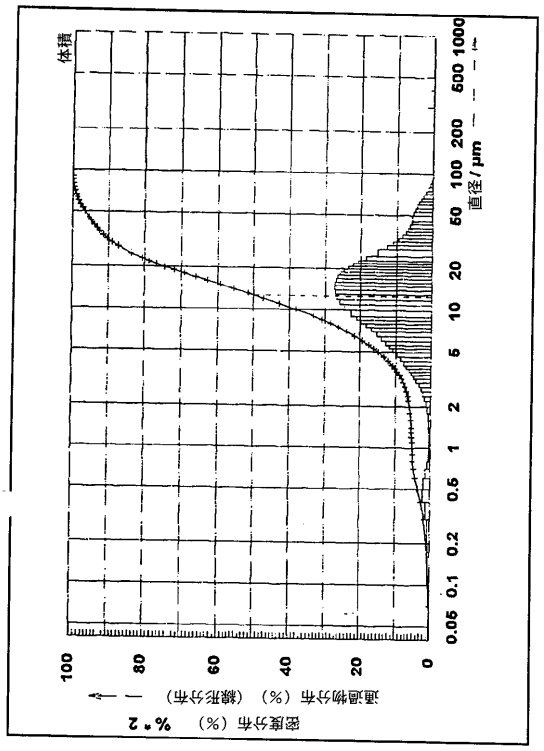
【図３】


体積
直径/μm
密度分布（%）
通過方分布（%）（線形分布）

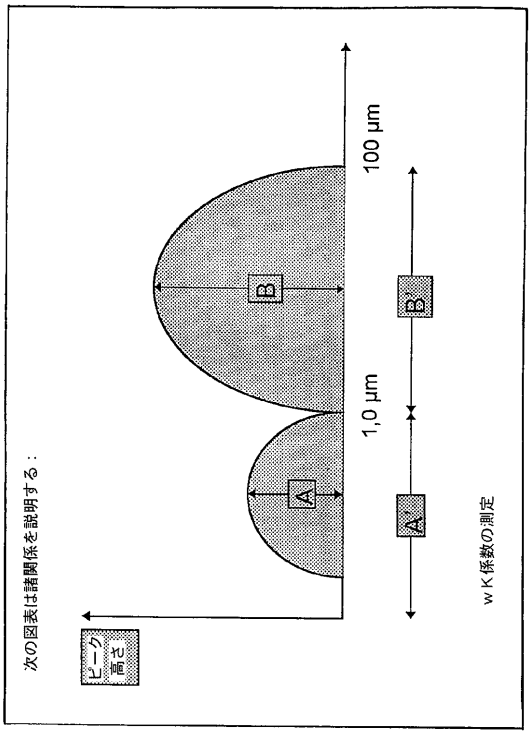
【図４】


q3(ヒストグラム)/%
体積で／篩下
x(直径)/μm
Q3(累積値)/%

【図５】


体積
直径 / μm
0.05 0.1 0.2 0.5 1 2 5 10 20 50 100 200 500 1000
密度分布（%） %*2
通過物分布（%）（線形分布）
0 20 40 60 80 100

【図６】


次の図表は諸関係を説明する：
ピーク
高さ
A
B
A'
B'
1,0 μm
100 μm
wK係数の測定

フロントページの続き

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 シュテファン ウーアラント
ドイツ連邦共和国 ケルン ローアヴェーク １１３
(72)発明者 ムスタファ ズィライ
ドイツ連邦共和国 ボン ミヒャエル－レヴァイリー－シュトラーセ １４
(72)発明者 アンケ ブルーメ
ドイツ連邦共和国 エルフトシュタット エルダーバッハヴェーク ２
(72)発明者 ブルクハルト フロイント
ドイツ連邦共和国 エルフトシュタット ケルナー リング ９０

合議体
審判長 大黒 浩之
審判官 野田 直人
審判官 鈴木 毅

(56)参考文献 特許第２５５６６７０（ＪＰ，Ｂ２）