



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107709438 B

(45)授权公告日 2019.11.05

(21)申请号 201680034018.0

(72)发明人 金满秀夫 米井英伸 伊藤悠轨

(22)申请日 2016.06.07

吉城大祐

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107709438 A

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(43)申请公布日 2018.02.16

代理人 庞东成 崔立宇

(30)优先权数据

2015-118783 2015.06.12 JP

(51)Int.Cl.

C08L 21/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C01B 33/193(2006.01)

2017.12.11

C08K 3/36(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/066839 2016.06.07

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/199744 JA 2016.12.15

JP H11236208 A,1999.08.31,

(73)专利权人 东曹硅化工株式会社

JP 5503685 B2,2014.05.28,

地址 日本东京都

CN 1829659 A,2006.09.06,

CN 101139096 A,2008.03.12,

审查员 周国营

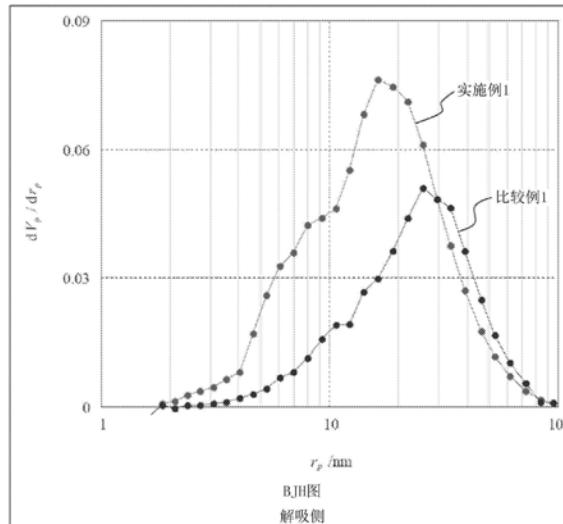
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

橡胶增强填充用含水硅酸

(57)摘要

本发明提供一种橡胶增强填充用含水硅酸，其能够提供与以往相比耐磨性进一步提高的橡胶组合物。本发明涉及一种橡胶增强填充用含水硅酸，其CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上，利用氮吸附法得到的细孔分布的峰处于细孔半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围，并且在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径 x 设为 x_1 和 x_2 ($x_2>x_1$)时， x_1 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下， x_2 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的190%以上。



1. 一种橡胶增强填充用含水硅酸，其特征在于，
CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上，
利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的峰处于细孔半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围，并且，
在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径x设为x₁和x₂时，其中， $x_2 > x_1$ ，
 x_1 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下， x_2 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的
190%以上，将Al₂O₃与SiO₂的质量比Al₂O₃/SiO₂设为ASR1，将该含水硅酸以10质量%的浓度
在10%稀盐酸中分散30分钟后进行分离并水洗至pH达到6以上而得到的含水硅酸的Al₂O₃与
SiO₂的质量比Al₂O₃/SiO₂量设为ASR2时，满足 $0.20 \leq ASR1 - ASR2 \leq 0.60$ 。

2. 如权利要求1所述的橡胶增强填充用含水硅酸，其为利用硫酸过量法制备的含水硅酸。

3. 如权利要求1所述的橡胶增强填充用含水硅酸，其为合用硅烷偶联剂的二烯系橡胶
组合物的增强填充用。

4. 如权利要求1、2或3所述的橡胶增强填充用含水硅酸，其特征在于，在利用压汞法得
到的细孔分布中，峰处于半径 $7\sim12\text{nm}$ 的范围。

5. 一种含水硅酸的制造方法，其包括下述工序：

(i) 在80~85℃的温度下，向SiO₂浓度为15~25g/1、pH为11~12的加热至80~85℃的碱
金属硅酸盐水溶液中添加碱金属硅酸盐水溶液和硫酸，按照反应液的pH为10~11的范围的
方式一边控制碱金属硅酸盐水溶液和硫酸的添加量一边进行中和反应，进行上述添加直至
SiO₂浓度达到60~70g/1的范围，在水溶液中形成硅酸，

该含水硅酸的CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上，

利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的峰处于细孔半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围，并且，

在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径x设为x₁和x₂时，其中， $x_2 > x_1$ ，
 x_1 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下， x_2 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的
190%以上，将Al₂O₃与SiO₂的质量比Al₂O₃/SiO₂设为ASR1，将该含水硅酸以10质量%的浓度
在10%稀盐酸中分散30分钟后进行分离并水洗至pH达到6以上而得到的含水硅酸的Al₂O₃与
SiO₂的质量比Al₂O₃/SiO₂量设为ASR2时，满足 $0.20 \leq ASR1 - ASR2 \leq 0.60$ 。

6. 如权利要求5所述的含水硅酸的制造方法，其进一步包括下述工序 (ii)、(iii) 和
(iv)，

(ii) 停止上述碱金属硅酸盐水溶液的添加，继续添加硫酸，添加至反应液的pH达到5以
下为止，得到沉淀物的工序；

(iii) 对所得到的沉淀物进行过滤、水洗，得到滤饼的工序；和

(iv) 对所得到的滤饼进行干燥、粉碎，得到硅酸粉末的工序。

7. 一种含水硅酸在橡胶增强填充中的应用，

该含水硅酸的CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上，利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的峰处
于细孔半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围，并且，

在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径x设为x₁和x₂时，其中， $x_2 > x_1$ ，
 x_1 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下， x_2 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的
190%以上，将Al₂O₃与SiO₂的质量比Al₂O₃/SiO₂设为ASR1，将该含水硅酸以10质量%的浓度
在10%稀盐酸中分散30分钟后进行分离并水洗至pH达到6以上而得到的含水硅酸的Al₂O₃与

SiO₂的质量比Al₂O₃/SiO₂量设为ASR2时,满足0.20≤ASR1-ASR2≤0.60。

橡胶增强填充用含水硅酸

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶增强填充用含水硅酸。详细而言，本发明提供一种含水硅酸，该含水硅酸作为混配于天然橡胶、合成橡胶中的二烯系橡胶中时使橡胶的耐磨性提高的橡胶增强用填充剂有用，作为要求耐磨性的橡胶制工业产品的增强用有用。

[0002] 关联申请的相互参照

[0003] 本申请要求2015年6月12日提交的日本特愿2015-118783号的优先权，其全部记载作为特别公开援引在本说明书中。

背景技术

[0004] 含水硅酸以白炭黑的名称而为人所知，与炭黑一并以往以来就用作橡胶增强填充剂。对于含水硅酸来说，硫化橡胶的抗热老化性、抗撕裂性、抗弯裂性、粘接性等优异。另一方面，在高填充混配时混配物的粘度高、加工性差；并且，在常规的橡胶特性中拉伸强度和耐磨性比炭黑差。为了消除这些缺点，正在进行合用混配硅烷偶联剂或其它有机混配物等。但是，尚未得到可提供令人满意的橡胶物性的含水硅酸，强烈希望在对橡胶配方进行研究的同时进一步对含水硅酸进行改性。

[0005] 例如，专利文献1和2中公开了能够提高有机橡胶的耐磨性的含水硅酸。

[0006] 专利文献1：日本特开2000-302912号公报

[0007] 专利文献2：日本特开平11-236208号公报

[0008] 专利文献1～2的全部记载作为特别公开内容援引在本说明书中。

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 但是，在与橡胶组合物有关的市场、例如轮胎市场，要求与环境问题和能源问题相关联地与以往相比耐磨性进一步提高的橡胶组合物，需要可提供这样的橡胶组合物的橡胶增强填充用含水硅酸。本发明的目的在于提供一种橡胶增强填充用含水硅酸，其能够提供与以往相比耐磨性进一步提高的橡胶组合物。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人从控制含水硅酸的细孔结构、使橡胶分子易于侵入含水硅酸的细孔内部的方面出发，进行了深入研究。除此以外，从使含水硅酸的表面与橡胶分子的化学键更强的方面出发进行了深入研究。发现：使含水硅酸的细孔结构为特定结构的含水硅酸能够提供具有迄今未有的优异的耐磨性的橡胶组合物，由此完成了本发明。

[0013] 即，本发明人发现，通过使CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上的含水硅酸具有下述细孔分布，对于橡胶的增强性增加，填充有该含水硅酸的橡胶的耐磨性提高，由此完成了本发明。该细孔分布的特征在于，利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的峰处于细孔半径 $10\sim 24\text{nm}$ 的范围，并且，在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径 x 设为 x_1 和 x_2 ($x_2 > x_1$) 时， x_1 为上述细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下， x_2 为上述细孔分布的峰处的细

孔半径的190%以上。

[0014] 发明的效果

[0015] 本发明的橡胶增强填充用含水硅酸在混配于天然橡胶、合成橡胶中的二烯系橡胶中时能够提高橡胶的耐磨性，因此，作为对耐磨性要求高的轮胎或轮带等橡胶制工业产品的增强填充剂能够有用地使用。

附图说明

[0016] 图1是实施例1和比较例1的含水硅酸的利用氮吸附解吸法得到的细孔分布测定结果。

具体实施方式

[0017] <橡胶增强填充用含水硅酸>

[0018] (1) 本发明的橡胶增强填充用含水硅酸的特征在于，

[0019] (A) CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上，

[0020] (B) 在利用氮吸附解吸法得到的解吸分布中，氮细孔峰处于半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围，并且，

[0021] (C) 在将达到细孔分布的峰的值的半值时的x(细孔半径)的值设为 x_1 、 x_2 ($x_2 > x_1$)时， x_1 为峰半径的55%以下， x_2 为峰半径的190%以上。

[0022] 本发明的橡胶增强填充用含水硅酸的优选方式如下所述。

[0023] (2) 如(1)所述的含水硅酸，其为利用硫酸过量法制备的含水硅酸。

[0024] (3) 如(1)或(2)所述的含水硅酸，其中，将 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 设为ASR1，将该含水硅酸以10质量%的浓度在10%稀盐酸中分散30分钟后进行分离并水洗至pH达到6以上而得到的含水硅酸的 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 量设为ASR2时，满足 $0.20 \leq \text{ASR1} - \text{ASR2} \leq 0.60$ 。

[0025] (4) 如(3)所述的含水硅酸，其为合用硅烷偶联剂的二烯系橡胶组合物的增强填充用。

[0026] (5) 如(1)～(4)中任一项所述的含水硅酸，其中，在利用压汞法得到的细孔分布中，峰处于半径 $7\sim12\text{nm}$ 的范围。

[0027] (A) 本发明的含水硅酸的CTAB比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以上的范围。CTAB比表面积的测定依照ASTM D3765(炭黑-CTAB表面积)进行，将CTAB分子的吸附截面积设为 35\AA^2 而算出。CTAB比表面积优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上的范围。CTAB比表面积小于 $160\text{m}^2/\text{g}$ 时，橡胶分子与二氧化硅的相容性减弱，对橡胶仅能提供低增强性。CTAB比表面积越高则对橡胶的增强性越增加，但难以制造具有超过 $380\text{m}^2/\text{g}$ 的CTAB比表面积的含水硅酸，因此CTAB比表面积的实际上限为 $380\text{m}^2/\text{g}$ 。CTAB比表面积优选为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $280\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $260\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0028] (B) 本发明的含水硅酸的利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的峰处于细孔半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围。上述细孔分布是在利用氮吸附解吸法得到的解吸分布中得到的细孔分布，测定方法记载于实施例中。细孔分布的峰处于细孔半径 $10\sim24\text{nm}$ 的范围。细孔分布的峰更优选处于细孔半径 $12\sim20\text{nm}$ 的范围。细孔分布显示出峰的细孔半径过小时，橡胶分子不进

入细孔内，难以得到所期望的增强效果。另外，细孔分布显示出峰的细孔半径过大时，无法在细孔内捕捉橡胶分子，该情况下也难以得到所期望的增强效果。

[0029] (C) 本发明的含水硅酸在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径x设为x₁和x₂(x₂>x₁)时，x₁为细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下，x₂为细孔分布的峰处的细孔半径的190%以上。优选的是，x₁为峰处的细孔半径的50%以下，x₂为峰处的细孔半径的200%以上的范围。x₁的值过大时或x₂的值过小时，橡胶分子难以侵入至细孔内部，难以得到所期望的增强效果。x₁的下限没有特别限制，实际上，为峰处的细孔半径的30%以上、优选为35%以上、更优选为40%以上。x₂的上限没有特别限制，实际上，为300%以下、优选为260%以下、更优选为240%以下。

[0030] 满足上述(A)的本发明的含水硅酸与橡胶的相容性高，并且满足(B)和(C)的本发明的含水硅酸由于利用氮吸附解吸法得到的细孔分布比较宽，因而橡胶分子易于侵入至细孔内部，其结果，可得到以往未有的高增强效果，推测混配了本发明的含水硅酸的橡胶组合物显示出高耐磨性。

[0031] 本发明包括一种含水硅酸在橡胶增强填充中的应用，

[0032] 该含水硅酸的CTAB比表面积为160m²/g以上，

[0033] 利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的峰处于细孔半径10~24nm的范围，并且，

[0034] 在将示出细孔分布的峰的半值的细孔分布的细孔半径x设为x₁和x₂(x₂>x₁)时，x₁为上述细孔分布的峰处的细孔半径的55%以下，x₂为上述细孔分布的峰处的细孔半径的190%以上。

[0035] 满足本发明的(A)、(B)和(C)的本发明的含水硅酸为利用硫酸过量法制备的含水硅酸。硫酸过量法较快地引起硅酸一次颗粒的凝聚，为了制备满足本发明的(A)、(B)和(C)的本发明的含水硅酸，将用于制造含水硅酸的中和反应中的硅酸钠初始浓度设定为高于常规方法。由此，与现有技术所提供的含水硅酸相比形成更密集的凝聚体，形成更发达的细孔结构，从而能够制造可生成大量的各种半径的细孔、具有宽的细孔分布的本发明的含水硅酸。此外，为了通过增加新的成核机会而制造满足本发明的(A)、(B)和(C)的本发明的含水硅酸，使中和反应中的硫酸滴加量与常规方法相比过量来进行滴加。由此，可大量生成与现有技术所提供的含水硅酸相比粒径不均匀的二氧化硅，能够制造具有宽的细孔分布的本发明的含水硅酸。

[0036] 关于含水硅酸的湿式制造方法，已知通常是通过使碱金属硅酸盐水溶液与无机酸反应而进行的。本发明的含水硅酸的制造方法基本上也基于该方法。但是，如上所述，通过硫酸过量法可得到具有宽的细孔分布的本发明的含水硅酸。硫酸过量法是包括以下所示的工序(i)的含水硅酸的制造方法，可以进一步包括工序(ii)~(iv)。

[0037] 工序(i)：在80~85℃的温度下，向SiO₂浓度为15~25g/l、pH为11~12的加热至80~85℃的碱金属硅酸盐水溶液中添加碱金属硅酸盐水溶液和硫酸，按照反应液的pH为10~11的范围的方式一边控制碱金属硅酸盐水溶液和硫酸的添加量(比例)一边进行中和反应，进行上述添加直至SiO₂浓度达到60~70g/l的范围，在水溶液中形成硅酸。

[0038] 工序(ii)：停止上述碱金属硅酸盐水溶液的添加，继续添加硫酸，添加至反应液的pH达到5以下为止，得到沉淀物。

[0039] 工序(iii)：对所得到的沉淀物进行过滤、水洗，得到滤饼。和

[0040] 工序(iv)：对所得到的滤饼进行干燥、粉碎，得到硅酸粉末。

[0041] 在工序(i)中，预先向反应槽中填充 SiO_2 浓度为15~25g/l、pH为11~12的碱金属硅酸盐水溶液，将其加热至80~85℃后，添加碱金属硅酸盐水溶液和硫酸，由此使碱金属硅酸盐的中和反应进行。添加碱金属硅酸盐水溶液和硫酸时的温度为80~85℃的范围。该中和反应进行至将反应液的pH维持为10~11的范围、优选为10.2~10.8的范围，并且 SiO_2 浓度达到60~70g/l的范围为止，在水溶液中形成硅酸。通过使预先填充至上述反应槽中的碱金属硅酸盐水溶液的 SiO_2 浓度和pH以及温度、添加碱金属硅酸盐水溶液和硫酸时的温度和pH、以及中和反应结束时的 SiO_2 浓度为上述范围，能够得到具有所期望的物性的本发明的含水硅酸。上述反应中所用的碱金属硅酸盐水溶液没有特别限定，例如可以使用硅酸钠水溶液。在工序(i)中，通过使预先填充至反应槽中的碱金属硅酸盐水溶液的 SiO_2 浓度为15~25g/l，并且将中和反应中的反应液的pH维持为10~11的范围，能够得到满足本发明的(A)~(C)的含水硅酸。

[0042] 在工序(ii)中，停止上述碱金属硅酸盐水溶液的添加，继续添加硫酸，添加至反应液的pH达到5以下、优选3以下为止，得到沉淀物。在中和反应的中途阶段，反应溶液会发生白浊推进、粘度急剧上升的凝胶化现象。在反应液的固体浓度达到规定值后，以pH达到5以下的方式添加硫酸，停止反应。

[0043] 在工序(iii)中，对所得到的沉淀物进行过滤、水洗，得到滤饼；接下来，在工序(iv)中，对所得到的滤饼进行干燥、粉碎，得到硅酸粉末。在工序(iii)和(iv)中，对所得到的沉淀物进行过滤、水洗、干燥，根据情况使其粉碎或为颗粒状，由此得到本发明的沉淀硅酸。具体而言，利用压滤机等对所得到的沉淀物进行过滤，例如水洗至达到pH为5.5~7.5、电导率为 $200\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下为止，由此得到含水硅酸滤饼。将所得到的湿润滤饼干燥后，根据需要进行粉碎分级或颗粒化，可以得到本发明的含水硅酸。

[0044] <优选方式1>

[0045] 从藉由硅烷偶联剂使有机橡胶分子和硅酸表面化学键合由此能够增加增强性、提高耐磨性这方面出发，本发明的含水硅酸优选在如上所述为满足(A)、(B)和(C)的含水硅酸的基础上关于上述 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比满足下述条件。

[0046] 将 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 设为ASR1，将该含水硅酸以10质量%的浓度在10%稀盐酸中分散30分钟后进行分离并水洗至pH达到6以上而得到的含水硅酸的 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 量设为ASR2时，满足 $0.20 \leq \text{ASR1} - \text{ASR2} \leq 0.60$ 。

[0047] 对于有机橡胶分子与含水硅酸表面的化学键合来说，催化剂的存在是必不可少的，由本发明人的研究结果可知，作为其催化剂，存在不发生化学键合的铝(下文中称为表面铝)是必不可少的。该表面铝的含量优选为0.200%以上、0.600%以下的范围，特别是，在使用硅烷偶联剂的橡胶组合物的混配中可发挥出充分的效果。表面铝是通过10%稀盐酸水洗而能简单地除去的铝，其含量根据下述方法进行测定。

[0048] 认为：负载于含水硅酸的外部的 Al_2O_3 (认为铝以 Al_2O_3 的形态被负载)所具有的带正电荷的酸点作为催化剂发挥作用，促进含水硅酸与硅烷偶联剂的反应，由此使含水硅酸与橡胶的结合更牢固，提高耐磨性。

[0049] 在 $0.200 \leq \text{ASR1} - \text{ASR2} \leq 0.600$ 的情况下，负载于含水硅酸的外部的 Al_2O_3 的量充分，混配有含水硅酸的橡胶组合物的耐磨性提高。与此相对，在 $\text{ASR1} - \text{ASR2} < 0.200$ 的情况下

下,负载于含水硅酸的外部的Al₂O₃的量不足,耐磨性的提高与0.200≤ASR1—ASR2的情况相比较小。在0.600<ASR1—ASR2的情况下,负载于含水硅酸的外部的Al₂O₃的量过剩,因此具有含水硅酸与硅烷偶联剂的结合点减少的倾向,具有橡胶中的含水硅酸的分散性变差、耐磨性变差的倾向。

[0050] 本发明的含水硅酸能够用作各种橡胶组合物的增强填充用,橡胶组合物的用途不仅包括轮胎,还包括轮带等工业用部件。

[0051] 能够使用(混配)本发明的含水硅酸的橡胶组合物没有特别限制,作为橡胶,可以为将天然橡胶(NR)或二烯系合成橡胶单独或将它们共混而包含的橡胶组合物。作为合成橡胶,可以举出例如合成聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)等。本发明的含水硅酸在含有二烯系合成橡胶的橡胶组合物中耐磨性提高效果特别显著。因此,在橡胶成分的50质量%以上为二烯系合成橡胶的橡胶组合物中的耐磨性提高效果显著,优选橡胶成分的70质量%以上为二烯系合成橡胶。相对于天然橡胶和/或二烯系合成橡胶100质量份,本发明的含水硅酸例如可以混配5~100质量份。但是,并不限定于该范围。

[0052] 上述橡胶组合物可以添加硅烷偶联剂。硅烷偶联剂可以例示出在橡胶组合物中所用的硅烷偶联剂,例如,可以举出下述式(I)~式(III)所示的至少一种。

[0053] [化1]

[0054] (C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}Si-(CH₂)_p-S_q-(CH₂)_p-Si(C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}···(I)

[0055] (式中,X表示碳原子数为1~3的烷基或氯原子,n表示1~3的整数,m表示1~3的整数,p表示1~9的整数,q为1以上的整数且有时还具有分布。)

[0056] [化2]

[0057] (C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}Si-(CH₂)_p-Y···(II)

[0058] (式中,X表示碳原子数为1~3的烷基或氯原子,Y表示巯基、乙烯基、氨基、酰亚胺基、环氧丙氧基、甲基丙烯酰氧基或环氧基,n表示1~3的整数,m表示1~3的整数,p表示1~9的整数。)

[0059] [化3]

[0060] (C_nH_{2n+1}O)_mX_{3-m}Si-(CH₂)_p-S_q-Z···(III)

[0061] (式中,X表示碳原子数为1~3的烷基或氯原子,Z表示苯并噻唑基、N,N-二甲基硫代氨基甲酰基或甲基丙烯酸酯基,n表示1~3的整数,m表示1~3的整数,p表示1~9的整数,q为1以上的整数且有时还具有分布。)

[0062] 具体而言,可以举出双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物等。相对于含水硅酸的质量,硅烷偶联剂的混配量为1~20质量%、优选为2~15质量%。但是,不限定于该范围。

[0063] 在将本发明的含水硅酸用于橡胶组合物的情况下,除了上述的橡胶和硅烷偶联剂以外,根据需要可以适当混配炭黑、软化剂(蜡、油)、抗老化剂、硫化剂、硫化促进剂、硫化促

进助剂等通常在橡胶工业所用的混配剂。橡胶组合物可以利用班伯里混炼机等混炼机对上述橡胶成分、含水硅酸、硅烷偶联剂、上述根据需要混配的上述炭黑、橡胶混配剂等进行混配来制备。

[0064] 混配有本发明的含水硅酸的橡胶组合物可以适当地用于轮胎、传送带、软管等橡胶制品中,作为产品的轮胎、传送带、软管等橡胶制品的增强性、高耐磨性等优异。另外,使用了混配有本发明的含水硅酸的橡胶组合物的充气轮胎能够将上述橡胶组合物用于轮胎胎面部,可得到轮胎胎面部的增强性、高耐磨性优异的充气轮胎。

[0065] 实施例

[0066] 下面,为了具体说明本发明,举出实施例和比较例来进行说明,当然并不限于这些。需要说明的是,含水硅酸的各物性值的测定基于JIS K-5101(颜料试验法),通过以下所示的方法来实施。

[0067] ●含水硅酸原粉中的Al₂O₃的测定

[0068] 将粉体试样溶解于酸溶液中后,使用ICP发射光谱装置(型号:SPS3100; SII Nanotechnology公司制造)进行Al₂O₃量的定量分析。

[0069] ●含水硅酸原粉中的SiO₂量的测定

[0070] 通过准药品原料标准2006的硅酸酐定量法进行SiO₂量的定量分析。基于准药品原料标准2006制备了10%稀盐酸。另外,测定样品中的ASR2使用下述物质:将10g的非晶态含水硅酸在100ml的10%稀盐酸中搅拌30分钟后,使用布氏漏斗和5A滤纸进行真空过滤,水洗至pH达到6以上后进行滤除,将所得到的含水硅酸在105℃充分干燥2小时以上后使用。需要说明的是,pH使用市售的玻璃电极pH计(型号:D-14株式会社堀场制作所制造)来测定。

[0071] ●CTAB法比表面积

[0072] 依照ASTM D3765(炭黑-CTAB表面积)进行测定。其中,将CTAB分子的吸附截面积设为35Å²而算出。

[0073] ●BET比表面积(N2法比表面积)

[0074] 使用全自动比表面积测定装置(型号:Macrosorb^(R) HM model-1201;株式会社 Mountech公司制造),通过1点法进行测定。

[0075] ●利用氮吸附解吸法得到的细孔分布

[0076] 使用高精度气体/蒸气吸附量测定装置(型号:Belsorp max;株式会社日本BEL公司制造),通过Barret-Joyner-Halenda法进行测定。

[0077] ●利用压汞法得到的细孔分布

[0078] 使用压汞仪(型号:PASCAL 440;ThermoQuest公司制造)测定汞细孔。

[0079] ●混配物制备法

[0080] 使用容量1.7升的班伯里混炼机,对JSR SL552(溶液聚合丁苯橡胶)80份和IR2200(聚异戊二烯橡胶)20份进行30秒塑炼后,投入硬脂酸2份、含水硅酸45份、硅烷KBE846(双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)1.8~10.8份的范围(详细情况记载于表1~表3中),在5分钟的总混炼时间后取出。以冲压、转速进行调整,使取出时的混合物温度为140~150℃,将混合物冷却至室温后,进一步添加抗老化剂NOCRAC810NA(N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺)1份、锌白3份、硫化促进剂NOCCCELER D(1,3-二苯基胍)1.5份、硫化促进剂NOCCCELER CZ-G(N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺)1.2份、硫(200目)1.5份,混炼约1分钟(使取出时的温

度为100℃以下)后,利用8英寸辊进行压片,测定未硫化物和硫化物特性。

[0081] ●门尼粘度

[0082] 使用门尼粘度计VR-1132型(上岛制作所制造),以125℃、L型转子进行测定。

[0083] ●最佳硫化时间(キュラストタイム)

[0084] 通过JSR型硫化仪IIF型,测定最佳硫化时间(T90)。

[0085] ●硫化物特性(TB,M300,EB,Hs)

[0086] 依照JIS的试验法进行测定。

[0087] ●磨损试验

[0088] 利用AKRON型耐磨试验机进行测定。测定倾角15°、负荷6磅、试验次数1000转条件下的磨损减量。测定结果以将比较例1设为100时的指数求出。指数越高则表示耐磨性越好,将指数为110以上的情况视为耐磨性提高了10%以上,记为“良好”。

[0089] (实施例1)

[0090] 为了较快地引起硅酸一次颗粒的凝聚,进行提高硅酸钠初始浓度的反应。由此,与后述比较例1相比形成更密集的凝聚体,形成更发达的细孔结构,从而能够制造可生成大量的各种半径的细孔、具有宽的细孔分布的含水硅酸。具体而言,向具备搅拌机的240升带夹套不锈钢容器中投入水80升和多于通常的硅酸钠水溶液14升(SiO₂150g/l,SiO₂/Na₂O质量比3.3),加热使温度为82℃。此时的SiO₂浓度为22g/l,pH为11.5。

[0091] 为了进行基于硫酸过量的中和反应,通过形成粒径不均匀的硅酸而进行生成具有宽细孔分布的含水硅酸的反应。具体而言,在将温度维持为82±1℃的状态下,以100分钟向本水溶液中添加与上述同样的硅酸钠水溶液和硫酸(18.4mol/l),使SiO₂浓度达到65g/l、pH达到10.9,在100分钟仅停止硅酸钠水溶液。需要说明的是,为了使上述反应液(反应开始前的pH为11.5)的pH为10.9,按照硫酸的添加量相对于硅酸钠水溶液过量的方式进行硫酸添加。

[0092] 在特定的中和反应结束后,添加同样的硫酸直至pH达到3,得到沉淀物。之后,对所得到的反应物进行过滤、水洗,得到滤饼。将所得到的滤饼乳化,使该乳化液干燥,制造含水硅酸并进行评价。利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的测定结果示于图1。

[0093] (实施例2)

[0094] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照Al₂O₃/SiO₂质量比计补充投入0.30%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例1同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0095] (实施例3)

[0096] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照Al₂O₃/SiO₂质量比计补充投入0.50%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例1同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0097] (实施例4)

[0098] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照Al₂O₃/SiO₂质量比计补充投入0.70%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例1同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0099] [表1]

[0100]

	实施例			
	1	2	3	4
CTAB m ² /g	218	210	222	242
氮细孔峰半径 nm	16	16	16	16
x1 nm	7	7	7	7
x1 / 峰半径 (%) 若为 55%以下则“良好”	44 “良好”	44 “良好”	44 “良好”	44 “良好”
x2 nm	34	34	34	34
x2 / 峰半径 (%) 若为 190%以上则“良好”	212 “良好”	212 “良好”	212 “良好”	212 “良好”
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR1	0.07	0.43	0.54	0.71
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR2	0.06	0.07	0.09	0.07
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR1—ASR2	0.01	0.36	0.44	0.63
汞细孔峰半径 nm	9	9	9	9
BET m ² /g	276	256	264	280
硅烷 KBE846 phr	7.2	7.2	7.2	7.2
门尼粘度 ML ₁₊₄	47	47	52	71
最佳硫化时间 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
磨损指数 (110 以上为“良好”)	149 “良好”	177 “良好”	175 “良好”	145 “良好”

[0101] 如表1所示,具有宽的细孔分布的(满足权利要求1的所有条件)实施例1、2、3、4相对于后述的比较例1可确认到耐磨性提高效果。尤其是在这些实施例1、2、3、4中,向乳化液中添加适当量的铝酸钠、ASR1—ASR2在0.2~0.6的范围内的实施例2和3确认到特别高的耐磨性提高效果。

[0102] (实施例5)

[0103] 向具备搅拌机的240升带夹套不锈钢容器中投入水80升和硅酸钠水溶液3.5升(SiO₂ 150g/1、SiO₂/Na₂O质量比3.3),加热使温度为72℃。此时的SiO₂浓度为6.0g/1,pH变为10.9。在将温度维持为72±1℃、pH维持为10.9的状态下,以100分钟向本水溶液中添加与上述同样的硅酸钠水溶液和硫酸(18.4mol/1),使SiO₂浓度达到65g/1,在100分钟仅停止硅酸钠水溶液。通过与比较例1的情况相比降低反应温度,从而抑制硅酸一次颗粒的生长速度,一次颗粒在微粒的阶段发生了凝聚。由此,与比较例1相比形成更密集的凝聚体,形成更发达的细孔结构,从而制造了可生成大量的各种半径的细孔、具有宽的细孔分布的含水硅酸。

[0104] 在特定的中和反应结束后,添加同样的硫酸至pH达到3为止,得到沉淀物。之后,对所得到的反应物进行过滤、水洗,得到滤饼。将所得到的滤饼乳化,使该乳化液干燥,制造含

水硅酸并进行了评价。

[0105] (实施例6)

[0106] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比计补充投入0.30%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例5同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0107] (实施例7)

[0108] 在硅酸钠水溶液与硫酸(18.4mol/1)的同时滴加结束后,相对于反应液中的硅酸量按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比计立即补充投入0.40%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例5同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0109] (实施例8)

[0110] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比计补充投入0.50%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例5同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0111] (实施例9)

[0112] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比计补充投入0.70%的量的铝酸钠,除此以外利用与实施例5同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0113] [表2]

[0114]

	实施例				
	5	6	7	8	9
CTAB m ² /g	176	174	178	173	166
氮细孔峰半径 nm	22	22	22	22	22
x1 nm	12	12	12	12	12
x1 / 峰半径 (%) 若为 55%以下则“良好”	55 “良好”	55 “良好”	55 “良好”	55 “良好”	55 “良好”
x2 nm	42	42	42	42	42
x2 / 峰半径 (%) 若为 190%以上则“良好”	191 “良好”	191 “良好”	191 “良好”	191 “良好”	191 “良好”
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR1	0.28	0.59	0.60	0.82	1.05
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR2	0.27	0.24	0.29	0.25	0.26
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR1—ASR2	0.01	0.35	0.31	0.57	0.79
汞细孔峰半径 nm	10	10	10	10	10
BET m ² /g	269	249	294	240	225
硅烷 KBE846 phr	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
门尼粘度 ML ₁₊₄	39	41	41	41	45
最佳硫化时间 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
磨损指数 (110 以上为“良好”)	110 “良好”	129 “良好”	129 “良好”	131 “良好”	112 “良好”

[0115] 如表2所示,具有宽的细孔分布的(满足权利要求1的所有条件)实施例5、6、7、8、9相对于后述的比较例1可确认到耐磨性提高效果。尤其是在这些实施例5、6、7、8、9中,向乳化液或反应液中添加适当量的铝酸钠、ASR1—ASR2在0.2~0.6的范围内的实施例6、7、8确认到特别高的耐磨性提高效果。

[0116] (比较例1)

[0117] 向具备搅拌机的240升带夹套不锈钢容器中投入水85升和硅酸钠水溶液6.0升(SiO₂ 150g/1、SiO₂/Na₂O质量比3.3),加热使温度为90℃。此时的pH为11.2、SiO₂浓度为10.0g/1。在将温度维持为90±1℃、pH维持为11.2的状态下,以100分钟向本水溶液中添加与上述同样的硅酸钠水溶液和硫酸(18.4mol/1),使SiO₂浓度达到60g/1,在100分钟仅停止硅酸钠水溶液。接着添加同样的硫酸至pH达到3为止,得到沉淀物。之后,对所得到的反应物进行过滤、水洗,得到滤饼。

[0118] 将所得到的滤饼乳化(通过强烈的搅拌使滤饼分散于水中而形成液状),将该乳化液干燥,制造作为橡胶用的基准的含水硅酸,并进行了评价。利用氮吸附解吸法得到的细孔分布的测定结果示于图1。

[0119] 需要说明的是,比较例1的含水硅酸一直以来被广泛用作橡胶用含水硅酸的基准反应。将该含水硅酸的磨损指数设为100,求出实施例1~9、比较例2~4的磨损指数。

[0120] (比较例2)

[0121] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照Al₂O₃/SiO₂质量比计补充投入0.30%的量的铝酸钠,除此以外利用与比较例1同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0122] (比较例3)

[0123] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照Al₂O₃/SiO₂质量比计补充投入0.50%的量的铝酸钠,除此以外利用与比较例1同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0124] (比较例4)

[0125] 将所得到的滤饼乳化,在该乳化液中,相对于滤饼中的硅酸量按照Al₂O₃/SiO₂质量比计补充投入0.70%的量的铝酸钠,除此以外利用与比较例1同样的方法制造含水硅酸,并进行了评价。

[0126] 如前所述,将权利要求1的条件分成(A)、(B)、(C),权利要求3为条件(D),将比较例1~4满足哪个条件的情况示于表3。

[0127] [表3]

	比较例			
	1	2	3	4
满足的条件 (ABCD)	无	D	D	无
CTAB m ² /g	159	152	152	149
氮细孔峰半径 nm	25	25	25	25
x1 nm	14	14	14	14
x1 / 峰半径 (%) 若为 55%以下则“良好”	56 “不良”	56 “不良”	56 “不良”	56 “不良”
x2 nm c	46	46	46	46
x2 / 峰半径 (%) 若为 190%以上则“良好”	184 “不良”	184 “不良”	184 “不良”	184 “不良”
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR1	0.31	0.60	0.81	1.06
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR2	0.29	0.29	0.31	0.32
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 量 ASR1—ASR2	0.01	0.31	0.51	0.75
汞细孔峰半径 nm	13	13	13	13
BET m ² /g	217	205	189	173
硅烷 KBE846 phr	3.6	3.6	3.6	3.6
门尼粘度 ML ₁₊₄	38	39	42	41
最佳硫化时间 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
磨损指数 (110 以上为“良好”)	100 合格	108 合格	108 合格	105 合格

- [0128] [0129] “合格 (passing grade)”比“良好 (good)”差,但比“不良 (bad)”好。
- [0130] 如表3所示,比较例1~4与具有宽的细孔分布的实施例1~9相比耐磨性低。
- [0131] 工业实用性
- [0132] 本发明在与含水硅酸、特别是适合于橡胶组合物的增强填充用的含水硅酸有关的领域中有用。

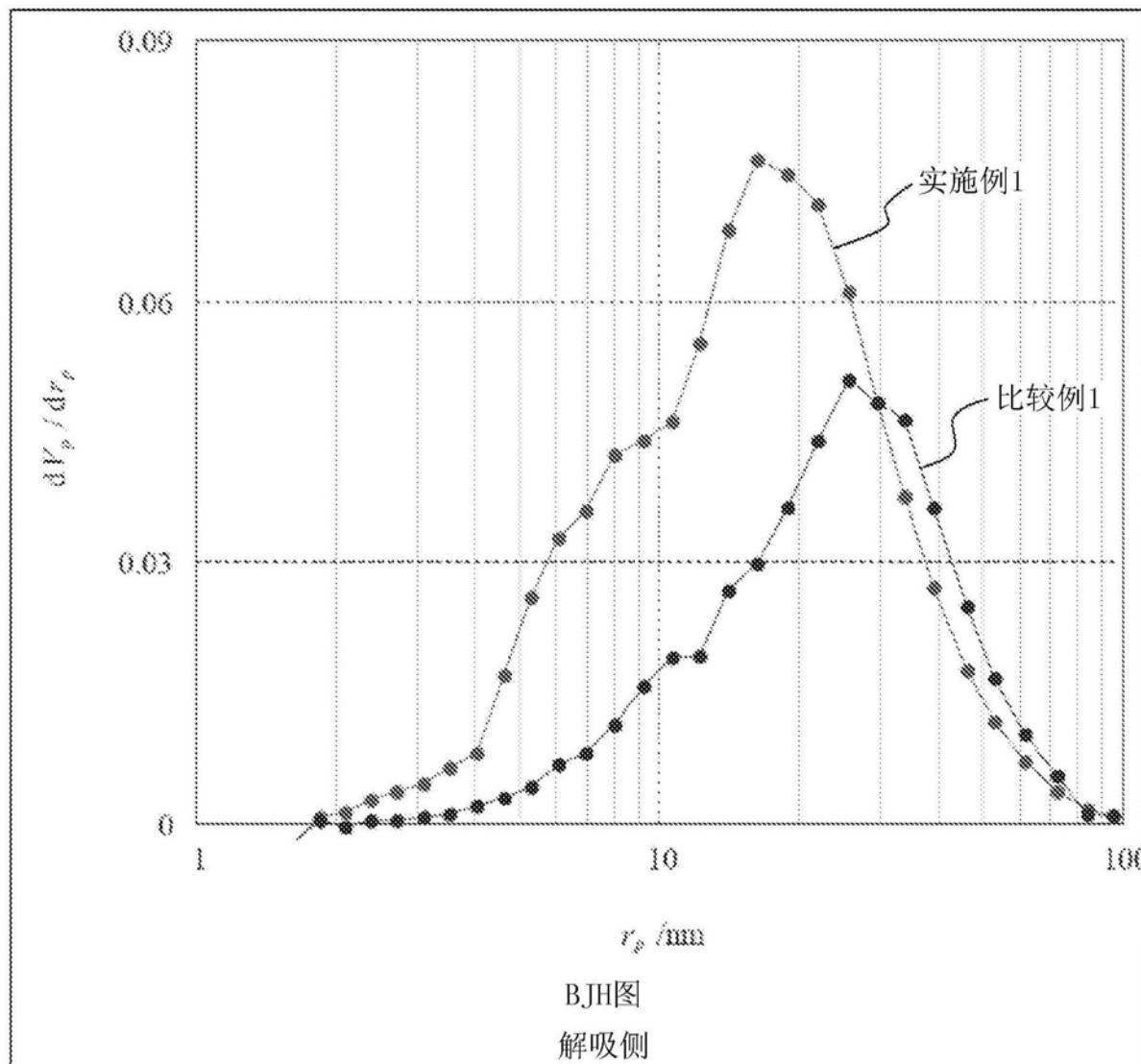


图1