



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981104 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200980111574. 3

(22) 申请日 2009. 02. 17

(30) 优先权数据

102008017731. 8 2008. 04. 07 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/051829 2009. 02. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/124801 DE 2009. 10. 15

(73) 专利权人 大陆轮胎德国有限公司

地址 德国汉诺威

(72) 发明人 卡门·施密特 卡拉·雷克

托马斯·法伊

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 张天舒

(51) Int. Cl.

C08K 3/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1986404 A, 2007. 06. 27, 说明书第 5 至 6 页.

US 2007/0208127 A1, 2007. 09. 06, 说明书第 1 至 3 页.

审查员 林荫

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

包括沉淀硅酸的橡胶混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种具有改进的抗磨损性能的橡胶混合物,特别是用于车辆充气轮胎、传送带、以及皮带。该橡胶混合物的特征为以下组成:至少一种二烯基橡胶;以及-至少一种沉淀硅酸,该沉淀硅酸具有大于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 CTAB 表面积、和大于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积、和在 180 与 $350\text{g}/100\text{g}$ 之间的 DBP 数、和小于或等于 0.95 的标准化为反射位置的反射的半峰全宽、和 1.00 至 1.80 的 $d_{25\%}$ 比 $d_{75\%}$ 的均匀性比、和小于或等于 $2.8(\text{g nm})/\text{ml}$ 的受压状态下的相对宽度 $\gamma_{\text{受压}}$ 、以及在 100 与 140 之间的受压状态下的细度值 F. V. $\gamma_{\text{受压}}$;以及另外的添加剂。

1. 一种橡胶混合物,其特征为以下组成:
 - 至少一种二烯基橡胶以及
 - 至少一种沉淀硅石,该沉淀硅石具有大于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 CTAB 表面积、和大于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积、和在 180 与 $350\text{g}/100\text{g}$ 之间的 DBP 数、和小于或等于 0.95 的标准化为峰位置的峰半高宽、和 1.00 至 1.80 的 $d_{25\%}$ 比 $d_{75\%}$ 的均匀性比、和小于或等于 $2.8(\text{g nm})/\text{ml}$ 的受压状态下的相对宽度 $\gamma_{\text{受压}}$ 、以及在 100 与 140 \AA 之间的受压状态下的细度值 $F.V._{\text{受压}}$,以及
 - 另外的添加剂。
2. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有 0.20 至 0.85 的形态指数 IM。
3. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该受压状态下的沉淀硅石具有 0.2 至 0.75 的孔体积比 $(V_2/V_1)_{\text{受压}}$ 。
4. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有按重量计 0.1% 至 5.0% 的 Al_2O_3 含量。
5. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有 100 至 130 \AA 的受压状态下的细度值 $F.V._{\text{受压}}$ 。
6. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该受压状态下的沉淀硅石具有孔径分布为 1.5 至 $2.5(\text{g nm})/\text{ml}$ 的相对宽度 $\gamma_{\text{受压}}$ 。
7. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有 0.65 至 0.9 的标准化为峰位置的峰半高宽。
8. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有 1.20 至 1.80 的均匀性比 $d_{25\%}$ 比 $d_{75\%}$ 。
9. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有 1.4 至 1.75 的均匀性比 $d_{25\%}$ 比 $d_{75\%}$ 。
10. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石具有 160 至 $210\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积和 / 或 160 至 $190\text{m}^2/\text{g}$ 的 CTAB 表面积和 / 或 0.50 至 0.80 的形态指数 IM 和 / 或 0.3 至 0.6 的孔体积比 $(V_2/V_1)_{\text{受压}}$ 和 / 或按重量计 0.1% 至 2% 的 Al_2O_3 含量和 / 或 23 至 $27\text{ml}/(5\text{g})$ 的修正 Sears 数 V_{012} 。
11. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石是一种粒料,该粒料具有的粒度分布被配置为使得借助筛余物,通过带有定时自动开关的 Ro-Tap B8260 分析筛选机测定出按重量计多于 80% 的颗粒大于 $300\text{ }\mu\text{m}$ 并且按重量计不多于 10% 的小于 $75\text{ }\mu\text{m}$; 或者是一种粉末,该粉末具有的平均粒度 d_{50} 借助激光衍射测定为 15 至 $80\text{ }\mu\text{m}$; 或者是球状颗粒,这些球状颗粒具有的粒度 d_{50} 借助筛余物,通过 Alpine S200 空气喷射筛选系统的一种空气喷射筛选被测定为是 $80\text{ }\mu\text{m}$ 至 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 。
12. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石的比例是 1 至 300phr。
13. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于该沉淀硅石通过一种偶联剂被附连至该聚合物基体。
14. 如权利要求 13 所述的橡胶混合物,其特征在于该偶联剂的量是 0.1-20phr。

15. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于它包括 0 至 100phr 的至少一种炭黑。
16. 如权利要求 1 所述的橡胶混合物,其特征在于另外的添加剂的比例是 3-150phr。
17. 如权利要求 1 至 16 中任一项所述的橡胶混合物用于生产轮胎的用途。
18. 如权利要求 17 所述的橡胶混合物用于生产一种轮胎胎面的用途。
19. 如权利要求 17 所述的橡胶混合物用于生产一种轮胎的胎体混合物的用途,该胎体混合物包括侧壁、内衬层、三角胶芯、带束层、胎肩、带型材、隔离胶、胎体、胎圈增强件和 / 或实心轮胎。
20. 如权利要求 1 至 16 中任一项所述的橡胶混合物用于生产一种皮带的用途。

包括沉淀硅酸的橡胶混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有改进的抗磨损性能的橡胶混合物,尤其是用于机动车辆充气轮胎类、皮带类、以及传动皮带。

背景技术

[0002] 因为轮胎(尤其是机动车辆充气轮胎)的运行特征高度依赖于胎面的橡胶组成,所以对胎面混合物的组成有着特别高的要求。因此,已经进行了不同的尝试就其聚合物组分及其填充剂来改变这些胎面混合物。例如,向橡胶混合物中加入炭黑和/或硅石作为填充剂是已知的。

[0003] 轮胎发展最初的目的之一是减小滚动阻力,这引起了减小的燃料消耗。使用包括硅石的混合物允许滚动阻力超越仅包括炭黑的混合物而得到改进。同时,理想的是在其他的轮胎特性如湿路面牵引力并且特别是磨损性中不应观察到退化。

[0004] 因为硅石在橡胶混合物中的分布以及硅石的类型对于轮胎特性具有重大影响,所以,已经进行了不同的尝试来合成具有相应特征(例如具有高的亲水性比表面积)的硅石、或者来对硅石进行预处理或改性、或者向混合物中加入特定的添加剂,以便带来最佳的分布以及最佳的轮胎特性,特别是改进的抗磨损性能。

[0005] 在例如根据 EP0520862B1、EP0670813B1, EP917519B1、US2005/0004297A1、US 5,846,311 以及 US 5,929,156 使用硅石的情况下,借助硅石的特别好的可分散性进行了尝试来解决磨损行为的问题。然而,已经发现单独有良好的可分散性并不足以令人满意地解决这个问题。

发明内容

[0006] 因此本发明的目的是提供一种橡胶混合物,该橡胶混合物具有硅石在橡胶混合物中的最佳分布并且特别是一种改进的抗磨损性能。

[0007] 该目的通过具有以下构成的橡胶混合物得以实现:

[0008] - 至少一种二烯基橡胶,以及

[0009] - 至少一种沉淀硅石,该沉淀硅石具有大于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 CTAB 表面积、和大于或等于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积、和在 180 和 350g/100g 之间的 DBP 数、和小于或等于 0.95 的标准化为反射位置的反射半高宽、和 1.00 至 1.80 的 $d_{25\%}$ 比 $d_{75\%}$ 均匀性比、和小于或等于 $2.8(\text{g nm})/\text{ml}$ 的受压状态下的相对宽度 $\gamma_{\text{受压}}$ 、以及在 100 与 140 Å 之间的受压状态下的细度值 $F.V._{\text{受压}}$, 以及

[0010] - 另外的添加剂。

[0011] 已经出人意料地发现,本发明的橡胶混合物(尤其是使用根据权利要求 1 的特征部分的至少一种沉淀硅石),允许抗磨损性能得到显著改进,而同时另外的物理特性(例如滚动阻力和/或湿式制动)保持在相同的水平。这不仅对于机动车辆胎面、而且对于另外的内胎部件都是正确的。用于另外的内胎部件的橡胶混合物在下文中共同称为(在轮胎技

术中惯用的) 胎体化合物或胎体混合物。

[0012] 在某些情况下, 这些效果可以由以下事实解释, 即: 所使用的沉淀硅石对均匀性是最佳化的并且同时具备通过形态指数 IM 可以计量的粗糙表面。不受具体的理论限制, 人们怀疑沉淀硅石表面到聚合物基体上的附连通过这种粗糙表面得到改进, 特别是对于偶联剂而言。因此, 本发明的橡胶混合物不仅导致了改进的抗磨损性能, 而且导致了这种或这些偶联剂的改进的并且加速的附连。

[0013] 在该橡胶混合物中使用的沉淀硅石与现有技术的沉淀硅石相比, 具有借助圆盘式离心机测定的特别均匀的并且窄的粒度分布, 结合有借助水银孔隙率测定法测定的特别的孔径分布。另外, 本发明的硅石具有从好到非常好的可分散性。这种结合特别地使得在整个橡胶基体上能够确保均匀的强化, 这特别是产生了机动车辆轮胎的改进的抗磨损性能。

[0014] 本发明的橡胶混合物进一步在用于传动皮带以及其他皮带 (尤其是用于运输带) 的混合物的开发中被采用。在日常使用的过程中, 特别是运输带的运行侧经受严重的机械应力 (例如在传动滚筒、转向滚筒和 / 或导向滚筒处的偏离上) 以经得住所发生的这些张力。因此抗磨损性能在此也具有很大的经济重要性。

[0015] 在本发明中, 术语“硅石”、“强化物硅石”以及“沉淀硅石”作为同义词使用。

[0016] 在本申请人继续详细解释本发明的橡胶混合物之前, 应该在此时概述为表征沉淀硅石所采用的测试方法。

附图说明

[0017] 图 1 示出了累积的孔体积 V 基于孔径 x 的负对数导数的典型的曲线轮廓, 具有特征 a 、 b 、 A 和 B ;

[0018] 图 2 示出了用来测定形态指数的正烷烃的直线性的实例。

具体实施方式

[0019] 滤饼的固体含量

[0020] 使用这种方法通过在 105°C 去除挥发性部分来测定滤饼的固体含量。

[0021] 为此, 称量 100.00g 的滤饼 (起始重量 E) 装入干的配衡瓷碟 (直径 20cm) 中。若适当的话, 用铲将该滤饼捣碎从而得到不超过 1cm^3 的松散的块。在 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下的干燥箱中将该样品干燥至恒重。随后, 在以硅胶作为干燥剂的干燥橱中将该样品冷却至室温。用比重测量法测定最终重量 A 。

[0022] 通过下式确定单位为 % 的固体含量 (SC)

[0023]
$$\text{SC} = A/E * 100\%$$

[0024] 其中 A = 最终重量, 单位是 g , E = 起始重量, 单位是 g 。

[0025] 沉淀的悬浮体的固体含量测定

[0026] 在样品的过滤之后用比重测量法测定沉淀的悬浮体的固体含量。

[0027] 在室温下借助量筒称量 100.0ml 的均匀化的沉淀的悬浮体 ($V_{\text{悬浮体}}$)。借助圆形过滤器 (型号 572, 来自 Schleicher&Schuell) 通过瓷器吸滤器中的抽吸将样品过滤出, 但是不吸干, 以便防止滤饼中裂纹的形成。随后, 用 100.0ml 蒸馏水洗涤该滤饼。将洗涤过的滤饼转移到配衡瓷碟中并在 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下的干燥箱中干燥至恒重。冷却至室温之后, 测定干燥

过的硅石的重量 (m 样品)。根据：固体含量 (g/l) = (m_{样品} (g)) / (V_{悬浮体} (l)) 确定固体含量。

[0028] 硅石原料的固体含量测定

[0029] 将硅石原料在 IR 干燥器中干燥至恒重。干燥损失主要由水分组成。

[0030] 将 2.0g 硅石原料引入配衡铝碟中并关上该 IR 干燥单元 (来自 Mettler, LP 16) 的盖子。在按下开始按钮后,悬浮体在 105°C 下的干燥开始了,并且在每单位时间的重量减少达到 2mg/(120s) 的值以下后自动结束。

[0031] 当选择 0-100% 模式时重量减少 (%) 由该仪器直接显示。固体含量是根据

[0032] 固体含量 (%) = 100% - 重量减少 (%) 来计算。

[0033] 碱值的确定

[0034] 碱值 (AN) 的确定应理解是指在高达 8.30pH 的碱性溶液或悬浮液的直接电位滴定中盐酸的消耗 (ml) (样品体积为 50ml, 50ml 的蒸馏水并且使用浓度 0.5mol/l 的盐酸)。这检测了该溶液或悬浮液的游离碱含量。

[0035] 借助两种缓冲溶液 (pH = 7.00 与 pH = 10.00) 在室温下校准 pH 仪 (来自 Knick, 带温度传感器的 Calimatic 766pH 计) 和 pH 电极 (来自 Schott 的复合电极, N7680)。将该复合电极浸入测试溶液或悬浮液中,该测试溶液或悬浮液已经平衡至 40°C 并且由 50.0ml 沉淀的悬浮液以及 50.0ml 去离子水组成。随后,逐滴加入浓度 0.5mol/l 的盐酸溶液直到建立 8.30 的恒定 pH。归因于硅石和游离碱含量之间的平衡 (这在开始只是缓慢建立的),在可以最终读出酸消耗之前需要 15 分钟的等待时间。给定了所选择的量和浓度,以 ml 读出的盐酸消耗直接对应于碱值 (无量纲地报告)。

[0036] pH 的确定

[0037] 硅石的 pH 是基于 DIN EN ISO 787-9 在室温下作为 5% 的水性悬浮液来测定的。与这个标准的要求相比,这些起始重量可以被改变 (5.00g 硅石对于 100ml 去离子水)。

[0038] 电导率的确定

[0039] 硅石的电导率的测定是基于 DIN EN ISO 787-14 在室温下作为 4% 的水性悬浮液进行。与这个标准的要求相比,这些起始重量可以被改变 (4.00g 硅石对于 100ml 去离子水)。

[0040] 湿含量的确定

[0041] 硅石的湿含量是在 105°C 的强制空气干燥箱中干燥 2 小时后根据 ISO 787-2 测定的。这种干燥损失主要由水分组成。

[0042] 硅石的修正 Sears 数 Vol 2 的测定

[0043] 通过用氢氧化钾溶液将硅石滴定到从 pH 6 至 pH 9 的范围内,有可能测定修正 Sears 数 Vol2,作为游离羟基数的量度。

[0044] 该测定方法是基于以下化学反应,其中“Si”-OH 旨在表示硅石的硅

[0045]



[0046]



[0047] 程序

[0048] 将 10.00g 处于粉状形式、具有近似球状的颗粒、或处于粒料形式的具有 $5 \pm 1\%$ 湿含量的硅石用 IKA 万能轧机 M20 (550W ;20,000rpm) 粉碎 60 秒。在某些情况下,该起始物质的湿含量不得不在 105°C 下的干燥箱中干燥或均匀的润湿进行调节,并且不得不重复粉碎。在室温下称量如此处理过的 2.50g 硅石装入 250ml 的滴定容器中并且与 60.0ml 甲醇 (p. A.) 进行混合。在完成样品的润湿之后,加入 40.0ml 的去离子水,并借助 Ultra Turrax T 25 搅拌器 (KV-18G 搅拌轴,直径 18mm) 以 18,000rpm 的速度进行 30 秒的分散。使用 100ml 的去离子水来将粘在容器轮缘和搅拌器上的样品颗粒漂洗到悬浮液中,使该悬浮液在恒温的水浴中平衡到 25°C 。使用多种缓冲溶液 (pH 7.00 与 pH 10.00) 在室温下校准 pH 计 (来自 KNICK,带温度传感器的 Calimatic 766pH 计) 和 pH 电极 (来自 Schott 的复合电极 N7680)。首先使用该 pH 计来测量该悬浮液在 25°C 下的起始 pH,接着,根据这个结果,用氢氧化钾溶液 (0.1mol/l) 或盐酸溶液 (0.1mol/l) 将 pH 调节为 6.00。得到 pH 6.00 的 KOH 或 HCl 溶液以 ml 计的消耗对应为 V_1' 。此后,计量加入 20.0ml 氯化钠溶液 (250.00gNaCl p. A,用去离子水补足至 1l)。然后使用 0.1mol/lKOH 继续滴定至 pH9.00。得到达 pH 9.00 的 KOH 溶液以 ml 计的消耗对应为 V_2' 。随后,首先将体积 V_1' 和 V_2' 标准化为 1g 的理论起始重量并且乘以 5,这给出 V_{011} 以及修正 Sears 数 V_{012} ,单位是 ml/(5g)。

[0049] DBP 吸收的测定

[0050] DBP 吸收 (DBP 数) (这是沉淀硅石的吸附能力的一个量度) 是基于标准 DIN 53601 按如下测定的:

[0051] 将 12.50g 处于粉状形式或具有近似球状的颗粒并且具有 0-10% 湿含量引入 Brabender 吸收计“E”的捏合机室内 (商品号 279061) (转矩传感器的出口过滤器没有阻尼)。在粒料的情况下,使用 (通过用塑料铲轻轻挤压这些颗粒通过孔径 3.15mm 的筛) 从 1 至 3.15mm (来自 Retsch 的不锈钢筛) 的筛选部分。伴随恒定的混合 (捏合机桨叶的圆周速度 125rpm),在室温下以 4ml/min 的速率借助 Brabender T 90/50 Dosimat 将苯二甲酸二丁酯逐滴加入混合物中。通过仅仅使用小量的力混合而将其掺入并使用数字显示器进行监测。

[0052] 在测定快要结束时,该混合物变成糊状,这通过所要求的力的快速上升而表明。当该显示器显示 600 位数 (0.6Nm 的转矩) 时,将捏合机和 DBP 计量两者的电触点关闭。用于 DBP 进料的同步电动机是与数字计数器偶联,所以可以读出以 ml 为单位的 DBP 消耗。DBP 吸收以 g/(100g) 为单位报道并且通过以下公式计算:

$$[0053] \quad DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100g} + K$$

[0054] 其中

[0055] DBP = DBP 吸收, g/(100g)

[0056] V = DBP 消耗, ml

[0057] D = DBP 的密度, g/ml (20°C 下 1.047g/ml)

[0058] E = 硅石的起始重量, g

[0059] K = 根据湿含量校正表的校正值, g/(100g)

[0060] 该 DBP 吸收是对于无水的、干燥过的硅石而定义的。在使用潮湿的沉淀硅石的情况下,对于 DBP 吸收的计算应该将校正值 K 考虑在内。这个值可以参考以下校正表来确定;

例如, 5.8%的硅石含水量将意味着对于 DBP 吸收要加上 33g/(100g)。硅石的湿含量是借助方法“测定湿含量或干燥损失”来确定。

[0061] 表 1: 对于苯二甲酸二丁酯吸收(无水的)的湿含量校正表

[0062]

% , 湿含量	% , 湿含量				
	.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

[0063] BET 面积的测定

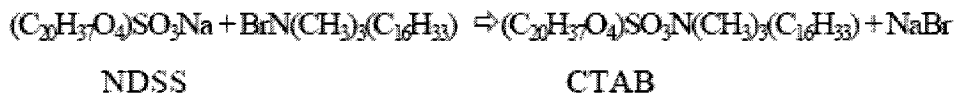
[0064] 处于粉状形式、具有近似球状的颗粒或处于粒料形式的硅石的氮比表面积(下文中称为 BET 比表面积)是基于 ISO5794-1/AnnexD 用 TRISTAR 3000 仪器(来自 Micromeritics)通过根据 DIN-ISO 9277 的多点测定来确定。

[0065] CTAB 面积的测定

[0066] 该方法是基于 CTAB(N-十六烷基-N,N,N-三甲基铵溴化物)在硅石的“外部”表面的吸附,这是基于 ASTM 3765、或 NFT45-007(第 5.12.1.3 章)。

[0067] CTAB 通过搅拌以及超声处理被吸附在水溶液中。通过使用电位滴定仪(titroprocessor)用 NDSS(琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液,“Aerosol OT”溶液)的返滴定来测定过量的未被吸附的 CTAB,终点由该溶液的浊度的最大值给出并且用光度电极测定。所有操作进行过程中的温度都是 23°C -25°C,以防止 CTAB 的结晶。该返滴定是基于以下反应方程式:

[0068]



[0069] 仪器

[0070] METTLER Toledo DL 55 电位滴定仪与 METTLER Toledo DL 70 电位滴定仪,各自配备有:pH 电极(制造商:Mettler, DG111)和光度电极(制造商:Mettler, DP 550)

[0071] 100ml 聚丙烯滴定杯

[0072] 滴定玻璃容器,150ml,带盖子

[0073] 压滤单元,容量 100ml

[0074] 膜滤器,用硝酸纤维素制造,孔径 0.1 μm, ∅ 47mm,例如 Whatman(目录号 7181-004)

[0075] 试剂

[0076] 购买了 CTAB ($C_{CTAB} = 0.015\text{mol/l}$, 在去离子水中) 和 NDSS (浓度 = 0.00423mol/l , 在去离子水中) 溶液备用 (自 Bernd Kraft GmbH: 47167Duisburg; 目录号 6056.4700, CTAB 溶液浓度 0.015mol/l ; 目录号 6057.4700, NDSS 溶液 $0.00423, \text{mol/l}$), 储存在 25°C 下并在一个月内使用。

[0077] 程序

[0078] 1. 空白滴定

[0079] 在每个测试系列之前应该将用于滴定 5ml CTAB 溶液的 NDSS 溶液消耗进行每天一次的核对。为此, 在开始滴定前, 将光度电极调节到 $1000 \pm 20\text{mV}$ (对应于 100% 的透明度)。

[0080] 精确地将 5.00ml 的 CTAB 溶液用移液管移到滴定杯中, 并且加入 50.0ml 去离子水。在搅拌下, 通过本领域普通技术人员熟悉的测试方法用 DL 55 电位滴定仪进行用 NDSS 溶液的滴定达到该溶液的最大混浊度。测定了 NDSS 溶液的消耗 V_A , 单位是 ml 。每次滴定都应该作为三个一组的测定进行。

[0081] 2. 吸附

[0082] 将 10.0g 处于粉状形式、具有近似球状的颗粒或者处于粒化形式的并且具有 $5 \pm 2\%$ 湿含量 (若合适的话, 通过 105°C 下干燥箱中的干燥或均匀的润湿对该湿含量进行调节) 的硅石用粉碎机粉碎 60 秒 (带有 M 21 不锈钢搅拌器的 IKA M 20 粉碎机)。精确地将 500.0mg 粉碎的样品 (起始重量 E) 转移到带有磁力搅拌棒的 150ml 的滴定容器中, 并且计量加入 100.0ml 的 CTAB 溶液 (T_1)。将该滴定容器用盖子封闭并且用 Ultra Turrax T 25 搅拌器 (KV-18G 搅拌轴, 直径 18mm) 在 18000rpm 下搅拌不超过 1 分钟直到完成润湿。将该滴定容器拧紧在 DL 70 电位滴定仪上, 并用 $\text{KOH}(0.1\text{mol/l})$ 将该悬浮液的 pH 调节到 9 ± 0.05 的值。

[0083] 之后是在超声浴 (来自 Bandelin, Sonorex RK 106S, 35kHz , 100W 有效功率或 200W 最大功率) 中在 25°C 下对该滴定容器中的悬浮液进行 4 分钟的超声处理。在此之后是在 1.2bar 的氮气压力下通过膜滤器的立即压滤。将 5ml 的最初流出物丢弃。

[0084] 3. 滴定

[0085] 将 5.00ml 的剩余滤液用移液管移入 100ml 滴定杯中并且用去离子水补足至 50.00ml 。将该滴定杯拧紧在 DL 55 电位滴定仪上, 并且在搅拌下用 NDSS 溶液进行滴定达到最大混浊度。测定了 NDSS 溶液的消耗 V_B , 单位是 ml 。每次滴定都应该作为三个一组的测定进行。

[0086] 计算

[0087]

$$CTAB(\text{非水分-校正}) = \frac{V_A - V_B}{V_A} * \frac{C_{CTAB} * M_{CTAB} * T_1 * P}{E}$$

[0088] V_A = 在空白样品的滴定中 NDSS 溶液的消耗, 单位 ml

[0089] V_B = 使用滤液的 NDSS 溶液的消耗, 单位 ml

[0090] C_{CTAB} = CTAB 溶液的浓度, 单位 mol/l

[0091] M_{CTAB} = CTAB 的摩尔质量 = 364.46g/mol

[0092] T_1 = 加入的 CTAB 的量, 单位 l

[0093] P = CTAB 的空间需求 = $578.435\text{m}^2/\text{g}$

[0094] E = 硅石的起始重量

[0095] 该 CTAB 表面积是基于无水的硅石, 并且因此进行以下校正。

[0096]

$$CTAB = \frac{CTAB(\text{无水分} - \text{校正})(m^2/g) * 100\%}{100\% - \text{湿含量}(\%)}$$

[0097] 硅石的湿含量是通过以上描述的“湿含量的测定”方法来确定的。

[0098] 粒度分布的测定

[0099] 测定了硅石的粒度分布。将有待研究的样品进行研磨, 然后将其分散在一种水溶液中并根据其在圆盘式离心机中的粒度进行分离: 颗粒越大 (并因此越重), 则它们在离心机的重力场中运动就越快。在那里, 它们穿过光屏障; 以时间的函数测量吸收。使用这些数据来计算粒度分布, 即, 作为粒径函数的频率。

[0100] 所用仪器:

[0101] 圆盘式离心机 CPS Instruments Inc., DC24000

[0102] 超声触头 带有 S14 超声焊极的 Hielscher UP200S

[0103] 万能轧机 带有 M21 不锈钢搅拌器的 IKA M20

[0104] Lauda 冷却浴 带有 RMS 冷恒温器的 RM6

[0105] 分析天平

[0106] 注射器: 1.0ml 和 2.0ml

[0107] 珠缘卡盖式玻璃瓶, 30ml。

[0108] 化学药品:

[0109] 乙醇 (p. A.), 来自 Merck

[0110] 蔗糖, 来自 Acros

[0111] 十二烷, 来自 Merck

[0112] PVC 参照标准; 使用的参照标准的峰值最大应该是在 500 和 600nm 之间。

[0113] 圆盘式离心机的准备

[0114] 该运转的圆盘式离心机装填有一种密度梯度的蔗糖溶液并且配备有一个十二烷覆盖层。

[0115] 程序:

[0116] 制备不同浓度的糖溶液。这些糖溶液按质量计的比例是在 $w = 8.0\%$ 和 $w = 24.0\%$ 之间。以九个等级构建该密度梯度:

[0117] $24.0\% / 22.0\% / 20.0\% / 18.0\% / 16.0\% / 14.0\% / 12.0\% / 10.0\% / 8.0\%$

[0118] 在每种情况下向圆盘式离心机中注入每个密度梯度 1.6ml 的不同的糖溶液, 以最高的浓度开始。最后, 注入 0.5ml 十二烷。

[0119] 样品制备

[0120] 在分散之前, 将硅石样品研磨。为此, 将 15g ($\pm 0.5g$) 样品材料在 IKA 万能轧机中研磨 60 秒。称量 0.75g ($\pm 0.05g$) 的这种研磨过的材料加入 30ml 珠缘卡盖式玻璃瓶中并且与 15ml 去离子水混合。借助一种卡具将该填充的珠缘卡盖式玻璃瓶 (来自 LABC, 5ml ND20 珠缘的瓶, 38x20mm, 透明玻璃) 固定在处于约 5°C 的受控温度下的冷却浴中。将超声触头放置为使得超声焊机在该瓶中没入 5.5cm 深 (但至少 5cm) —— 从该珠缘的瓶的上边缘

开始测量。用 100% 振幅以及 100 脉冲（周期 = 1）的超声将该样品处理 15 分钟。

[0121] 程序

[0122] 在开始测量之前, 允许离心机以预设的速度 (20,000rpm) 预热至少 30 分钟。所有的测量都同样地在 20,000rpm 的圆周速度下运行。在仪器软件中恢复测量程序。对于这些测量, 应该建立以下参数:

[0123] 样品参数:

[0124] 最大直径: 5.10 微米

[0125] 最小直径: 0.01 微米

[0126] 颗粒密度: 2.0g/ml

[0127] 颗粒折光率: 1.44

[0128] 颗粒吸收: 0.001K

[0129] 校准标准参数 (取决于使用的校准标准):

[0130] 实例:

[0131] 峰直径: 0.585 微米

[0132] 半高峰宽度: 0.2 微米

[0133] 颗粒密度: 1.385g/ml

[0134] 流体参数:

[0135] 流体密度: 1.045g/ml

[0136] 流体折光率: 1.344

[0137] 流体粘度: 1.2cps

[0138] 在“系统配置”子菜单中, 将测量波长设定在 470nm。

[0139] 在“运行时间选项”子菜单中, 建立以下参数:

[0140] 力基线: 是

[0141] 非斯托克斯的校正: 否

[0142] 额外的软件噪声过滤: 无额外过滤器

[0143] 基线漂移显示: 不显示

[0144] 校准方法外部

[0145] 每次校正样品: 1

[0146] 为了分析样品分散体, 选择“操作分析器”子菜单。该分析所要求的步骤按顺序地在“指令”列中提示。在每个分析之前, 应该记录校准标准。在每种情况下, 注入 0.1ml 的标准样品或样品分散体。有待分析的每个样品 (包括借助超声的分散体) 进行两次测定。

[0147] 在记录有待分析的峰值 (总体上应该在 30nm 和 250nm 之间) 之后吸收再次达到初始值 (一般是 0) 的这一点上手动终止对有待分析的硅石分散体的分析。

[0148] 结果

[0149] 通过仪器软件 (CPS 圆盘式离心机操作软件; 版本 9.5b; 2006 年二月发行) 由原始的数据曲线 (通过光散射校正) 确定了重量分布。在每种情况下由来自两次测定的平均值确定了结果。

[0150] 报告了以下各项:

[0151] 峰 (模式), 单位 μm , 最常见粒度, 对应于该分布函数最大值的横坐标值。这个值

通过该仪器软件计算。

[0152] 半宽度,单位 μm ,对应于该分布函数在其最大值的 50%处的宽度。这个值通过该仪器软件计算。

[0153] 超尺寸百分位数,单位 μm ,对应于限定比例的(1%、5%、10%、25%、50%、75%、90%、95%、99%)比所报告的重量分布粒径更大的颗粒。这些值通过该仪器软件计算。

[0154] $d_{25\%}/d_{75\%}$ 四分位数比,没有单位,对这种分布的宽度的进一步度量,由占 25%和 75%的粒径的比形成,可以从超尺寸百分位数参数读出。这个值必须手动计算。它也被称为均匀性比。

[0155] 半宽度 / 峰,没有单位,半高宽数据与峰值的商必须手动计算。

[0156] 借助激光衍射的粒度测定

[0157] 使用激光衍射来测定粉末的粒度是基于以下现象,即:颗粒在所有方向上散射具有不同强度图型的单色光。这种散射取决于粒度。颗粒越小,则散射角越大。

[0158] 进行了样品的制备和分析(模块的冲洗,等等),在亲水性沉淀硅石的情况下是用脱矿质水,而在不充分水可湿的沉淀硅石的情况下是用纯的乙醇。

[0159] 在开始这种分析之前,允许 LS 230 激光衍射仪器(来自 Coulter)及液体模块(Small Volume Module Plus,120ml,来自 Coulter)预热 2h,用脱矿质水将该模块冲洗三次并进行校准,并且在疏水性沉淀硅石的情况下,用乙醇冲洗三次。

[0160] 在该仪器软件的控制条中,使用“分析”菜单项来选择文件窗口“计算光学模型”,并将折光指数记录在 . rfd 文件中:液体折光指数 B. I. 真实值 = 1.332(对于乙醇是 1.359);材料折光指数真实值 = 1.46;虚构值 = 0.1;形成因子 1。此外,在这个文件窗口中,选择以下这些点:偏移量分析、调节、背景测量、调节分析浓度、输入样品信息、输入分析信息、分析时间 60s、测量次数 1、没有 PIDS 数据、大小分布。在该仪器上将泵速设定在 30%。

[0161] 用 2ml 的一次性移液管将 1g 硅石在 40ml 脱矿质水中的均匀悬浮液加入该仪器的液体模块中,其方式为使得实现了具有 8%至 12%光吸收的恒定浓度并且仪器显示“OK”。该分析在室温下进行。通过该软件使用原始数据曲线在体积分布的基础上考虑 Mie 理论以及光学模型参数(. rfd 文件)来计算粒度分布以及 d_{50} 值(中位值)。

[0162] 筛余物的测定 (Alpine)

[0163] 这种筛余物测定是基于 DIN ISO 8130-1 借助 Alpine S 200 空气喷射筛选系统的一种空气喷射筛选。为了测定微粒和颗粒的 d_{50} 值,还将具有大于 300 μm 的筛目大小的筛用于这个目的。为了测定 d_{50} ,必须将这些筛选择为使得它们提供一种粒度分布,由该粒度分布可以根据图 2 确定 d_{50} 值。该图解表示和评估类似于 ISO 2591-1,第 8.2 章。

[0164] d_{50} 值应理解为是指在累积的粒度分布中的粒径,此处,50%的颗粒具有的粒径小于或等于具有 d_{50} 值的粒径的颗粒。

[0165] 筛余物的测定 (Ro-Tap)

[0166] 这种方法用来借助筛选确定粒料的相对粗的颗粒(> 300 μm)的比例以及相对细的颗粒(< 75 μm)的比例使用筛分盘、具有金属丝网的分析筛(DIN ISO 565 T. 2,标称筛目大小 75 μm)、具有金属丝网的分析筛(DIN ISO 565 T. 2,标称筛目大小 150 μm)、以及具有金属丝网的分析筛(DIN ISO 565 T. 2,标称筛目大小 300 μm)在每种情况下都具有 200mm 的筛直径。将筛选塔以限定的顺序引入来自 Tyler 的带有定时自动开关的 Ro-Tap B

8260 分析筛选机中,并且将这 100.00g 硅石粒料的均匀量值的样品转移到最上面的筛中。将筛的盖子与敲打器附连,并且以圆形的以及 5min 的敲打动作完成筛选。

[0167] 根据以下确定筛余物 (Ro-Tap)

[0168] 筛选部分 (Ro-Tap, $< 75 \mu\text{m}$) (%) = $(A_s/E) \times 100\%$, 并且

[0169] 筛余物 (Ro-Tap, $> 300 \mu\text{m}$) (%) = $(A_{300}/E) \times 100\%$, 其中

[0170] A_s = 筛分盘中的残余物的最终重量, 单位 g,

[0171] A_{300} = 在具有标称筛目大小 $300 \mu\text{m}$ 的筛上的残余物的最终重量, 单位 g,

[0172] 并且 E = 起始重量, 单位 g。

[0173] 氧化铝含量的测定

[0174] 氧化铝含量是在 DIN EN ISO 3262-18 的基础上借助火焰原子吸收光谱法在 309.3nm 的波长下测定的。

[0175] 称量约 20g 的硅石 (精确到 0.01g) 加入铂坩埚中并用蒸馏水弄湿。加入 1ml 浓盐酸 (40%, p. a.) 并将该混合物在沙浴中加热直到它冒烟。逐渐地滴加硝酸直到硅石已经完全溶解。在浓缩至干燥后, 将残余物溶解在 3ml 的浓盐酸中。将冷却过的溶液定量地转移到 100ml 的标准烧瓶中并用蒸馏水补足至 100ml。

[0176] 根据操作指示在火焰原子吸收光谱仪中对如此制备的溶液进行分析 (波长: 309.3nm, 狭缝 S: 0.7nm, 气体流: 乙炔 / N_2O)。

[0177] 氧化铝含量是在原始样品上测定的, 但是该含量是基于在 1000°C 下煅烧 2 小时的样品。

[0178]

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{基于煅烧过的物质}) = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{基于原始物质}) \times 100}{100\% - \text{灼烧减重}(\%)}$$

[0179] 孔径分布的测定

[0180] 水银孔隙率测定法之前硅石的预处理在分析之前, 使硅石经受压力处理。为此目的, 使用手动的液压机 (目录号 5011, 来自 Specac Ltd., River House, 97 Cray Avenue, Orpington, Kent BR54HE, U. K.)。称量 250mg 的硅石加入来自 Specac Ltd. 的具有内径 13mm 的球粒模具中, 并且根据显示, 装有 1t。将这一负荷维持 5s, 并且若合适的话重新调节。随后, 将样品减压并在强制空气干燥箱中在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥 4h。

[0181] 水银孔隙率测定分析的程序

[0182] 该方法是基于按照 DIN 66133 的 Hg 侵入, 使用了来自 Micromeritics 的 Autopore IV 9500 仪器。称量硅石 (精确到 0.001g) 加入类型 10 的透度计中。随后, 将该透度计缓慢抽空到 $50 \mu\text{m}$ Hg 并且在此压力下留 5 分钟。根据软件版本 IV 1.05 的操作说明来操作该 Autopore 仪器。每个测量都通过该透度计的空白测量进行校正。该测量范围是 0.0025-420MPa, 使用了至少 136 个平衡测量点 (10s 的仪器特定指标) (在 0.0025-0.25MPa 范围内: 30 个点; 在 0.25-15MPa 范围内: 53 个点; 15-150MPa: 40 个点; 在 150-420MPa 范围内: 13 个点)。若合适的话, 当增加的侵入体积为 $> 0.04\text{ml/g}$ 时, 该软件插入另外的测量点。借助该仪器软件的“平滑微分”作用使该侵入曲线平滑。

[0183] 细度值 F. V. 的测定 (具有压力预处理), 单位 A

[0184] 细度值 F. V. 代表了团聚体内孔隙的平均半径, 即通过水银孔隙率测定法测量的

孔表面积 $S_0/2$ 对应的孔隙的半径 (S_0 是直径大于或等于 100A 的所有孔隙贡献的表面积)。为了计算,假设接触角为 140° 并且表面张力为 484mN/m。

[0185] 孔体积比 V_2/V_1 的测定 (具有压力预处理)

[0186] 孔体积比 V_2/V_1 , 无单位因为硅石能以不同的给予形式存在 (例如以粉末的形式, 例如球状颗粒或粒料), 在此也必须有前面的对硅石的机械压力处理, 以便得到基本上不为了计算, 假设接触角为 130° 并且表面张力为 484mN/m。由在 5.5-40nm 孔隙直径范围内累计的孔体积来确定孔体积 V_1 。由在 17.5-27.5nm 孔隙直径范围内累计的孔体积来确定孔体积 V_2 。由商 V_2/V_1 确定在 V_2 范围内的孔隙的比例。

[0187] 孔径分布的相对宽度测定 (具有压力预处理)

[0188] 相对宽度 γ , 单位 (gnm)/ml

[0189] 因为硅石能以不同的给予形式存在 (例如以粉末的形式, 例如球状颗粒或粒料), 在此也必须有前面的对硅石的机械压力处理, 以便得到基本上不依赖于给予形式的测量值。

[0190] 为了计算, 假设接触角为 140° 并且表面张力为 480mN/m。为了确定孔径分布的相对宽度 γ , 对在 3.5nm 至 $5\mu\text{m}$ 孔径范围内的侵入曲线的负对数导数的数据应用以下算法: 该算法使用一种可移动的窗口, 该窗口源自大孔直径并且由该侵入曲线的负对数导数的三个顺序的测量点构成, 并且穿过这些点放置了一条抛物线。该抛物线的最大值被定义为在孔径 a 处的所寻求的最大值 A 。核对了点 a 是否在寻找的孔径范围内并且是否是该侵入曲线的负对数导数的全局最大值。假如不是这种情况, 则该窗口通过一个点被转换, 放置另一条抛物线, 并且重复这种操作直到两个指标都得到满足。然后, 将 B 定义为 $0.300A$ 。让 b 作为第一次得到值 B 处的该曲线的孔径, 它比 a 小。最后, 孔径分布的相对宽度 γ 被定义为 $\gamma = (a-b)/(A-B) = (a-b)/(0.7A)$, 其中 a 和 b 以纳米为单位, 而 γ 的单位是 (gnm)/ml。就具有 i 个测量点以及特征 a 、 b 、 A 和 B 的孔径 X 而言, 根据方程式 1 累积的孔体积 V 的负对数导数的典型的曲线轮廓在图 1 中示出, 方程式 1:

$$[0191] \quad \frac{dV}{d \log x} = \frac{dV}{\frac{1}{x} dx} = x \frac{dV}{dx}$$

$$[0192] \quad x \frac{dV}{dx} \approx x \frac{\Delta V}{\Delta x} \Big|_{\Delta x = x_i - x_{i-1}} = x_i \frac{V_i - V_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \approx x_i \frac{V_{i+1} - V_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

[0193] 形态指数的测定

[0194] 使用 FISON'S HRGC Mega 2 仪器 (配备有火焰电离检测器 (FID)) 进行这些分析。

[0195] 用 ICL (International Crystal Laboratories) 液压实验室压机在 2 公吨的负荷下将硅石挤压 2 分钟, 以便得到具有直径 13mm 以及高度 5mm 的单个圆形球粒。

[0196] 接着用研棒将这种球粒在 Achat 钵体中手动压碎 30 秒 (容量 30ml, 内径 65mm)。然后通过两个来自 Bioblok Scientific 的具有 100m 的直径以及 45m 高度的不锈钢筛将压碎的材料进行手动筛选。这些筛的筛目为 0.425mm (筛目 40) 与 0.106mm (筛目 140)。这些筛以减小筛目大小的顺序安排。在最后的筛下面, 有一个收集盘。用几个球粒重复这个程序直到足够的材料可共用于填充该柱子。使用留在筛目大小 0.106mm 的筛上的材料 (0.425

至 0.106mm 的筛选部分) 来填充该柱子。

[0197] 色谱柱按如下制备:将直径 1/8" 的不锈钢管切成所要求的长度。该柱子的长度取决于有待分析的固体的比表面积。在此的规则是柱子中的固体的量必须具有 20 至 40m² 的表面积。这种管的制造商是 Interchrom。

[0198] 将制备的粉末(参见以上说明)通过圆锥形漏斗均匀地引入该色谱柱中。必须保证的是在床内没有空腔形成。在 150°C 下运行该火焰电离检测器,喷射器被加热到 120°C。在分析之前,通过将其在 160°C 下在 15l/min 的氦气流中烘烤 15 小时来烘焙该柱子。正烷类的线性以及表面纳米粗糙度的确定是在 110°C 下在 20l/min 的氦气流速下进行的。对于火焰电离检测器,选择该检测器的最灵敏的设置。

[0199] 用于测定直线性的直链烷烃是正庚烷、正辛烷、正壬烷以及正癸烷。对每种溶液都进行至少三次注射,测定净停留时间并且将这些值进行平均。

[0200] 由总停留时间以及死时间之差来计算每种溶液的净停留时间。死时间是基于甲烷的总停留时间。这些总停留时间对应于色谱峰中心的(不是峰顶的)停留时间。

[0201] 在此重要的是这些净停留时间不依赖于注射的量(这是在无限稀释的条

[0202] 件下完成分析的证明)。

[0203] 用于测定纳米粗糙度的支链和环烷烃的样品是 2,2,4-三甲基戊烷、2,2-二甲基己烷以及环辛烷。由特定的支链或环烷烃的保留体积 V_G(M) 与一种正烷烃的保留体积 V_G(C) 的比率来计算形态指数(IM),这具有同样的到硅石表面的可接近性:

[0204] $IM = V_G(M) / V_G(C)$

[0205] 以这种方式,对于 2,2,4-三甲基戊烷、2,2-二甲基己烷以及环辛烷各确定一个 IM。权利要求书和说明中限定的 IM 对应于为 2,2,4-三甲基戊烷、2,2-二甲基己烷以及环辛烷预先确定的这三个形态指数的平均值。

[0206] 所有注射的溶液都具有色谱的品质。使用了以下产品:正庚烷,用于 HPLC, ≥ 99.5% (GC), FLUKA

[0207] 正辛烷,优级纯 (puriss. p. a.), 用于 GC 标准的, ≥ 99.8% (GC), FLUKA

[0208] 正壬烷,优级纯,用于 GC 标准的, ≥ 99.8% (GC), FLUKA

[0209] 正癸烷,分析纯 (puris s. purum), ≥ 98.0% (GC), FLUKA

[0210] 环辛烷,纯 (purum), ≥ 99.8% (GC), FLUKA

[0211] 2,2,4-三甲基戊烷,用于 HPLC, ≥ 99.5% (GC), FLUKA

[0212] 2,2-二甲基己烷,纯 (purum), ≥ 98.0% (GC), FLUKA

[0213] 本发明的橡胶混合物中存在的硅石可以通过一种包括以下步骤的方法来制备:

[0214] a) 初始装入一种碱金属或碱土金属硅酸盐和/或一种有机和/或无机碱的水溶液

[0215] b) 同时,在搅拌下在 75°C 至 88°C 下向该初始的装填料中计量加入至少一种碱金属和/或碱土金属硅酸盐以及至少一种酸化剂持续 60 至 120 分钟、优选 70 至 90 分钟

[0216] c) 可任选地继续添加步骤 b) 中使用的酸化剂和/或另一种酸化剂,以与步骤 b) 中相同或不同的计量速率,直到已经得到沉淀物悬浮液 7 至 10 的 pH,并且继续在该 pH 下在 80°C 至 98°C 的高温下将产生的悬浮液搅拌 40 至 80 分钟

[0217] d) 用至少一种酸化剂再次酸化到约 5 至约 8 的 pH

[0218] e) 用至少一种酸化剂再次酸化到 4 至 5 的 pH,该酸化剂的计量速率小于步骤 d)

中的

[0219] f) 将该沉淀物悬浮液过滤

[0220] g) 洗涤该滤饼

[0221] h) 可任选地使该滤饼液化

[0222] i) 干燥

[0223] j) 可任选地进行研磨和 / 或粒化。

[0224] 该方法的步骤 a) 中的初始装填料可以是该沉淀物的最终体积的约 20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、或 90%。加入初始装填料中的碱性化合物尤其是选自下组：碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐以及碱金属硅酸盐。优选使用水玻璃和 / 或氢氧化钠溶液。初始装填料的 pH 是在 7 和 14 之间，优选在 10 和 11 之间。

[0225] 在步骤 b) 的过程中添加至少一种碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐以及至少一种酸化剂优选进行的方式是使得该沉淀以 15 至 40、更优选 15 至 25 的恒定碱值进行。

[0226] 在步骤 b) 中同时加入碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐的过程中，

[0227] 密切搅拌该反应混合物。在该方法的一个特别优选的实施方案中，不仅仅是搅拌步骤 b) 和 / 或 c) 中的反应溶液，而且另外借助一种剪切单元引入剪切能，以便进一步改进所得到的颗粒的可分散性。

[0228] 在步骤 b) 之后，在该方法中，停止碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐。

[0229] 在步骤 a) 至 j) 中的一个或多个的过程中，可以任选地进行有机或无机盐的另外添加。这可以在溶液或作为固体进行，在每种情况下在该水玻璃和该酸化剂的添加时间内连续地、或者作为分批添加进行。还有可能将这些盐溶解在一种或两种组分中并然后以此将它们同时加入。

[0230] 所使用的无机盐优选是碱金属或碱土金属的盐。具体地说，有可能使用以下离子的所有组合： 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^{3-} 、 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-} 。

[0231] 合适的有机盐是甲酸、乙酸以及丙酸的盐。阳离子包括提到的碱金属或碱土金属的离子。这些盐在加入的溶液中的浓度可以是 0.01 至 5mol/l。所使用的无机盐优选是 Na_2SO_4 。

[0232] 有可能以相同的方式或以不同的方式（即以相同的或不同的浓度和 / 或速率）在步骤 b) 至 d) 中供应酸化剂。

[0233] 类似地，还有可能以相样的方式或以不同的方式在步骤 a) 和 b) 中向反应供给碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐。

[0234] 所使用的碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐、连同水玻璃（硅酸钠溶液）还可以是其他的硅酸盐，如硅酸钾或硅酸钙。所使用的酸化剂、连同硫酸还可以是其他的酸化剂，如 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 或 CO_2 。

[0235] 在步骤 f) 至 i) 中使用的硅石的过滤、液化（例如根据 DE2447613）以及长期或短期的干燥是本领域的普通技术人员熟悉的，并且可以在例如本说明书中引用的文件中查找。硅石的过滤和洗涤优选是进行的方式是使得最终产品的电导率是 $< 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 并且特别是 $< 1300 \mu\text{S}/\text{cm}$ （在水中按重量计 4% 的悬浮体）。

[0236] 优选地,在步骤 h) 中通过加水和 / 或至少一种酸化剂使步骤 g) 之后的洗涤过的滤饼液化并然后将其干燥。在这种液化的过程中,在一个特别的实施方案中,可以在该液化过程中加入铝,优选是以铝酸盐的形式,特别优选是以铝酸钠的形式。这允许在要实现的得到的沉淀硅石中增大的铝含量。

[0237] 优选地,将所使用的硅石在气流干燥器、喷雾干燥器、分级干燥器、带式干燥器、旋转管式干燥器、急骤干燥器、自旋急骤干燥器或喷淋塔中进行干燥。这些干燥的变体包括使用喷雾器、一或二流体喷嘴、或一体化流化床的操作。可以进行喷雾干燥,例如,根据 US4094771。可以进行喷淋塔干燥,例如像 EP 0937755 中描述的。

[0238] 在干燥之后可以任选地跟随用滚筒压实机进行研磨和 / 或颗粒化。在该干燥步骤或研磨之后,本发明的橡胶混合物中存在的沉淀硅石优选是处于粉末的形式,具有借助激光衍射测定的 1 至 80 μm 的粒度 d_{50} 。这些粉状的颗粒可以具有不规则或规则的外形,即,它们也可以(例如)是近似球状的颗粒。更优选地,这些沉淀硅石在喷淋塔干燥之后是处于近似球状的颗粒(微粒)的形式、具有借助筛余物测定(Alpine)而确定的 80 μm 至 1000 μm 的粒度 d_{50} 。在后者的情况下,该硅石优选是借助喷嘴塔干燥而制备的,如 EP0937755 中描述的,并且呈现出这种干燥方法的外形特征(参见 EP0937755 的图)。最优选地,该沉淀硅石是处于粒料($d_{50} > 1000 \mu\text{m}$ (Alpine 筛余物))的形式,并且在粒化之后具有的粒度分布是使得借助筛余物测定(Ro-Tap),按重量计至少 80% 的颗粒大于 300 μm 并且最多按重量计 10% 的小于 75 μm 。

[0239] 已经发现,带有随后的滚筒粒化的自旋急骤干燥非常特别适合于制备具有粗糙表面的硅石。可以用例如 WP 50N/75 的来自 Alexanderwerk AG, Remscheid 的辊式压机进行这种粒化。优选地,该粉状的产品(没有通过带有单螺杆的水平引入系统进一步添加任何粘合剂或液体)借助真空系统被排出,并且均匀地引入垂直安排的辊(安装在两侧上)之间。这将粉末压制成毛坯(slug),该毛坯接着被破碎机转化成所希望的最大的粒料大小。

[0240] 本发明的橡胶混合物包括至少一种选自下组的二烯基橡胶,该组的构成为:天然聚异戊二烯和 / 或合成聚异戊二烯和 / 或聚乙烯和 / 或聚丁二烯和 / 或苯乙烯-丁二烯共聚物和 / 或溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物和 / 或乳液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物和 / 或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三聚物和 / 或丁基橡胶和 / 或卤丁基橡胶和 / 或乙烯-丙烯-二烯基橡胶和 / 或氯丁二烯橡胶。

[0241] 所使用的上述一种或多种二烯基橡胶可以在此用羟基基团和 / 或用环氧基团和 / 或用硅氧烷基团和 / 或用伯或仲氨基基团和 / 或烷氧基甲硅烷基基团和 / 或羧基基团和 / 或巯基基团和 / 或氨基硅氧烷基团和 / 或另外的本领域的普通技术人员已知的基团进行改性。

[0242] 该二烯基橡胶也可以是非功能化的,这样,在橡胶混合物中所有橡胶、一些橡胶或没有橡胶是功能化的。

[0243] 沉淀硅石的高的 CTAB 比表面积对于足够好的强化潜能是一个前体。因此所使用的沉淀硅石具有的 CTAB 表面积是 $\geq 150\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 160 至 $220\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 160 至 $190\text{m}^2/\text{g}$ 并且最优选 165 至 $185\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0244] BET 比表面积(参见“Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, J. Am. Chem. Soc. 60, 309(1938))描述了沉淀硅石对于向橡胶混合物中掺入的行为、粗混合物的特

性以及固化动力学的影响。在一个进一步特别的实施方案中,所使用的沉淀硅石具有的BET表面积 $\geq 150\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 150 至 $220\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 160 至 $210\text{m}^2/\text{g}$ 并且最优选 165 至 $195\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0245] 所使用的沉淀硅石的足够高的 DBP 数确保了在该橡胶混合物中足够好的可分散性。因此该沉淀硅石具有的 DBP 数为 180 至 $350\text{g}/(100\text{g})$ 、优选 180 至 $300\text{g}/(100\text{g})$ 以及 190 至 $290\text{g}/(100\text{g})$ 、更优选 200 至 $280\text{g}/(100\text{g})$ 并且最优选 210 至 $270\text{g}/(100\text{g})$ 。在一个优选实施方案中,对于粉末和近似球状的颗粒(微粒)而言该 DBP 数为 200 至 $350\text{g}/(100\text{g})$ 、更优选 210 至 $350\text{g}/(100\text{g})$ 、甚至更优选 220 至 $350\text{g}/(100\text{g})$ 、尤其优选的是 230 至 $320\text{g}/(100\text{g})$ 并且非常特别优选是 240 至 $290\text{g}/(100\text{g})$ 。在另一个优选实施方案中,对于粒料而言该 DBP 数为 180 至 $300\text{g}/(100\text{g})$ 、更优选 190 至 $280\text{g}/(100\text{g})$ 、甚至更优选 200 至 $260\text{g}/(100\text{g})$ 、尤其优选的是 210 至 $250\text{g}/(100\text{g})$ 并且非常特别优选是 210 至 $240\text{g}/(100\text{g})$ 。

[0246] 已经发现橡胶混合物的改进的抗磨损性能的另一个重要的前提是所使用的沉淀硅石必须具有窄的并且均匀的粒度分布。借助圆盘式离心机测定的该粒度分布的宽度其特征在于被标准化为峰位置的峰半高宽(半宽度/峰)以及通过 $d_{25\%}/d_{75\%}$ 的商获得的均匀性。因此理论上的最大可能均匀性将是在 1.0 处的值。该比率越接近 1.0,该沉淀硅石越好,即越均匀。

[0247] 因此该沉淀硅石所具有的标准化为峰位置的峰半高宽(半宽度/峰)为 ≤ 0.95 、优选 ≤ 0.90 、更优选 0.50 至 0.90 并且尤其优选 0.65 至 0.90。

[0248] 此外,所使用的沉淀硅石具有的均匀性比 $d_{25\%}/d_{75\%}$ 为 1.00 至 1.80、优选 1.20 至 1.80、更优选 1.30 至 1.80 并且最优选 1.40 至 1.75。

[0249] 本发明的一个必不可少的特征在于,为了均匀的强化,细度值 F.V.(_{受压的}) 在从 100 至 140 Å 并且优选 100 至 130 Å 的范围内是必需的。

[0250] 这个孔径范围主要对应于原始颗粒(已经被熔化来形成硅石团聚体)之间的孔隙体积并且允许关于其聚集的声明。所使用的硅石的相对宽度 γ (_{受压}) 非常窄,并且因此在这些颗粒之间仅发现微小的变化。这对于均匀性以及一致的强化并且因此对良好的抗磨损性能是必要的前提。该孔径分布的相对宽度 γ (_{受压}) 是 $\leq 2.8(\text{g nm})/\text{ml}$ 、优选在从 1.0 至 $2.7(\text{g nm})/\text{ml}$ 的范围内、优选从 1.3 至 $2.6(\text{g nm})/\text{ml}$ 并且最优选是从 1.5 至 $\leq 2.5(\text{g nm})/\text{ml}$ 、以及从 1.7 至 $2.4(\text{g nm})/\text{ml}$ 。

[0251] 在一个优选实施方案中,所使用的沉淀硅石(如以上已经说明的)由于其表面特别高的粗糙度以及因此该偶联剂的特别好的附连而值得注意。该沉淀硅石的形态指数 IM 为 0.20 至 0.85、优选 0.30 至 0.80、更优选 0.40 至 0.80 并且最优选 0.50 至 0.80。水银孔体积 V_1 对应于所具有的直径 $< 400 \text{Å}$ 的孔隙的孔体积,这些孔隙对强化作用具有显著影响。在使用的沉淀硅石的情况下,已经发现当该孔体积(V_2)的显著部分是由具有 175 至 275 Å 的直径的孔隙形成时是有利的。如果是这种情况并且如果如以上所描述,这些孔隙的相对宽度 γ (_{受压}) 以及细度值 F.V.(_{受压}) 是在权利要求 1 指定的范围内,则已经发现了特别好的磨损值,这样,该沉淀硅石优选具有的孔隙体积比 V_2/V_1 (_{受压}) 为 0.20 至 0.75、更优选 0.25 至 0.6、更优选 0.30 至 0.60 并且尤其优选为 0.3 至 0.55。

[0252] 在本发明的一个特别的实施方案中,所使用的沉淀硅石包含铝,以 Al_2O_3 形式的铝含量是在按重量计 0.1% 至 5%、优选按重量计 0.1% 至 2%、更优选按重量计 0.2% 至 1% 并且更优选按重量计 0.3% 至 0.8% 的范围内。已经出人意料地发现,该增大的铝含量改进

了填充有这样一种沉淀硅石的橡胶混合物的粗混合物特性。例如,发现了MDR(固化等温线)试验中低的转矩最小值以及更快速的并且因此改进的固化性能。因此,所使用的具有按重量计小于0.1%的 Al_2O_3 的沉淀硅石的优点可以由另外的优点(借助 Al_2O_3 的添加而超越现有技术的硅石)来补充。

[0253] 当在该沉淀硅石的表面上存在足够大数目的硅烷醇基时,该偶联剂的附连能力甚至可以进一步得到改进,因为这些硅烷醇基构成了该偶联剂的附着位点。在一个进一步优选的实施方案中,因此该沉淀硅石具有的修正Sears数 Vol_2 为13至30ml/(5g)、优选15至29ml/(5g)、更优选17至28ml/(5g)并且最优选23至27ml/(5g)。

[0254] 所使用的沉淀硅石能以不同的剂型存在,例如处于具有的粒度 d_{50} 借助激光衍射测定为1至80 μm 的粉末的形式。这些粉状的颗粒可以具有不规则或规则的外形,即,它们也可以(例如)是基本上球状的。这些沉淀硅石优选是处于具有的粒度 d_{50} 借助筛余物测定(Alpine)为80 μm 至1000 μm 的基本上球状的颗粒(微粒)的形式。在后者的情况下,该沉淀硅石优选是借助喷淋塔干燥而制备的,如EP 0937755中描述的,并且展现了这种干燥方法的外形特征(参见EP 0937755的图)。

[0255] 更优选地,该沉淀硅石是处于粒料($d_{50} > 1000 \mu m$ (Alpine筛余物))的形式,并且在粒化之后具有这样的粒度分布,即借助筛余物测定(Ro-Tap),按重量计至少80%的颗粒大于300 μm 并且按重量计不超过10%的是小于75 μm 。已经出乎意料地发现,为了保持通过硅石的粗糙表面而得到的效果,作为一种粒料的剂型是特别适合的,这样,它不因为运输而损失。

[0256] 所指出的所有优选范围可以彼此独立地建立。

[0257] 所使用的沉淀硅石的比例优选是1至300phr、更优选1至250phr、并且最优选1至200phr。

[0258] 在本文件中所使用的单位phr(按重量计每一百份橡胶中的份数)是在橡胶工业中对于混合配方惯用的量的单位。这些单独的物质按重量计的份数的用量在此是基于100重量份的混合物中存在的所有固体橡胶的总质量。

[0259] 此外,该橡胶混合物含量值为0.1-20phr、优选0.5-15phr、更优选1-10phr的偶联剂。该偶联剂的作用是改进可加工性并且用于硅石以及存在的任何其他极性填充剂到极性基质上的附连,并且在该橡胶或橡胶混合物的混合(原位)过程中或实际上在以预处理(预改性)的方式将该填充剂加入该橡胶中之前与该硅石的硅烷醇基团或其他极性基团进行反应。所采用的偶联剂优选是硅烷,并且有可能使用本领域的普通技术人员已知的所有硅烷偶联剂。另外有可能的是0-100phr、优选0-80phr,但是至少0.1phr、尤其是至少0.5phr的至少一种炭黑存在于该橡胶混合物中。有可能使用在橡胶工业中使用的所有炭黑类型。

[0260] 另外有可能的是其他添加剂存在于该橡胶混合物中。这些其他添加剂可以是例如:纤维材料(天然或合成纤维)、滑石、白垩、废胶末、金属氧化物、不同的微凝胶体或橡胶凝胶和/或另外的碳酸盐或硅酸盐类、或类似物。

[0261] 另外的添加剂实质性地包括增塑剂类、蜡、老化稳定剂类、塑炼助剂类以及活化剂类。

[0262] 添加剂的总量的比例是3至150phr,优选3至100phr,更优选5至80phr。

[0263] 本发明的橡胶混合物进一步包含 0.1-100phr、优选 0.1-80phr 的至少一种增塑剂油,所述增塑剂油是选自下组的一种矿物油,该组的构成为:DAE(蒸馏的芳香族萃取物)和/或RAE(残余的芳香族萃取物)和/或TDAE(经处理的蒸馏的芳香族萃取物)和/或MES(温和萃取溶剂)和/或环烷基油。

[0264] 还有可能的是在该橡胶混合物中存在 0-20phr 的至少一种进一步另外的增塑剂。该另外的增塑剂可以是一种合成的增塑剂和/或一种脂肪酸和/或一种脂肪酸衍生物和/或一种树脂和/或一种油胶。

[0265] 本发明的橡胶混合物通过橡胶工业中惯用的方法来生产,其中,在一个或多个混合阶段中首先生产了一种基础混合物,该混合物包括除了固化体系(硫和影响固化的物质)之外的所有组分。该固化体系在最后的混合阶段的加入产生了最终混合物。该最终橡胶混合物的固化是在硫或硫供体的存在下进行的,并且一些硫供体可以同时充当固化促进剂。将硫或硫供体在最后的混合步骤中以本领域的普通技术人员惯用的量加入该橡胶混合物中(0.4至4phr,硫优选处于1.5至2.5phr的量)。将该最终混合物进一步例如通过挤压操作进行处理并且转化成相应的形式。对于在机动车辆轮胎中的使用,该混合物优选被转化成胎面的形式并且如已知的在生产机动车辆生胎的过程中应用。然而,该胎面还可能以橡胶混合物的窄条的形式缠绕在生胎上。对于这些轮胎而言是否整个胎面是由一种单一混合物制成或者具有例如一个盖和基底结构都是不重要的,因为重要的是至少与道路表面相接触的表面是由本发明的橡胶混合物生产的。

[0266] 现在将参照对比的和本发明的实例对本发明进行详细说明,但是不受限于这些实例。表2展示了混合物组分以及在不同样品的试验结果基础上这些橡胶混合物的相应物理特性。以字母C开头的混合物实例是对比实例,带有可商购的沉淀硅石,而以字母I开头的混合物实例是本发明的橡胶混合物,含有根据权利要求1的特征部分的沉淀硅石。

[0267] 表3具有所使用的硅石的特征。

[0268] 在实验室水平上,通过上述方法在切向实验室混合器中生产该混合物。将所有的混合物通过固化用于生产多个样品,并且用这些样品来测定橡胶工业的多个典型的材料特性。关于对样品的上述测试,使用下列测试方法:

[0269] • 室温下的肖氏A硬度,根据DIN 53 505

[0270] • 70°C下的回弹性,根据DIN 53 512

[0271] • 室温下300%伸长率下的应力,按照DIN 53 504

[0272] • Grosch磨损,根据根据Grosch, K. A., the 131th ACS Rubber Div. Meeting, No. 97, (1987) 以及Grosch, K. A. et al., Kautschuk Gummi Kunststoff, 50, 841 (1997)

[0273] 在本文件中所使用的单位phr(按重量计每一百份橡胶中的份数)是在橡胶工业中用于混合物配方的惯用量的单位。这些单独的物质按重量计的份数的用量在此是基于100重量份的混合物中存在的所有固体橡胶的总质量。

[0274] 如可从表3中推断,本发明的橡胶混合物I1至I5(具有相同的硬度)就抗磨损性能而言具有显著的改进。在某些情况下这种磨损优点甚至被加倍;参见I2和I3。同时,由70°C下的回弹性的值展示的滚动阻力行为以及伸长行为保持在可比的水平上。

[0275] 表2

[0276]

成分	单位	C1	C2	I1	I2	I3	I4	I5
橡胶基体 ^a	phr	100	100	100	100	100	100	100
硅石A ¹	phr	92						
硅石B ²	phr		92					
硅石C	phr			92				
硅石D	phr				92			
硅石E	phr					92		
硅石F	phr						92	
硅石G	phr							92
增塑剂 ^b	phr	24	24	24	24	24	24	24
老化稳定剂	phr	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ZnO、硬脂酸以及加工助剂	phr	8	8	8	8	8	8	8
硅烷 ^c	phr	8	8	8	8	8	8	8
促进剂	phr	4	4	4	4	4	4	4
硫	phr	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
特性								
室温下的硬度	肖氏 A	61	61	61	61	61	61	61
回弹性 (70°C)	N/mm ²	36.9	36.5	36	36.8	37	36.4	37
应力 (300%)	MPa	4.9	5	5.2	5.2	5.3	5.4	5.3
磨损 (Grosch)	%	100	130	190	200	200	195	180

[0277] ^a 该橡胶混合物的组成：

[0278] 17 phr NR(SMR 20, AC Regional Rubber),

[0279] 43 phr BR(Buna CB 24, Lanxess)

[0280] 40 phr SSBR(Budene 7076, Goodyear Chemicals)

[0281] ^b 增塑剂 :TDAE

[0282] ^c 硅烷 :Silquest A-1589 Silane, General Electric SP

[0283] ¹ Ultrasil 7000 GR, Evonik Degussa GmbH

[0284] ² Zeosil 1165 MP, Rhodia Deutschland GmbH

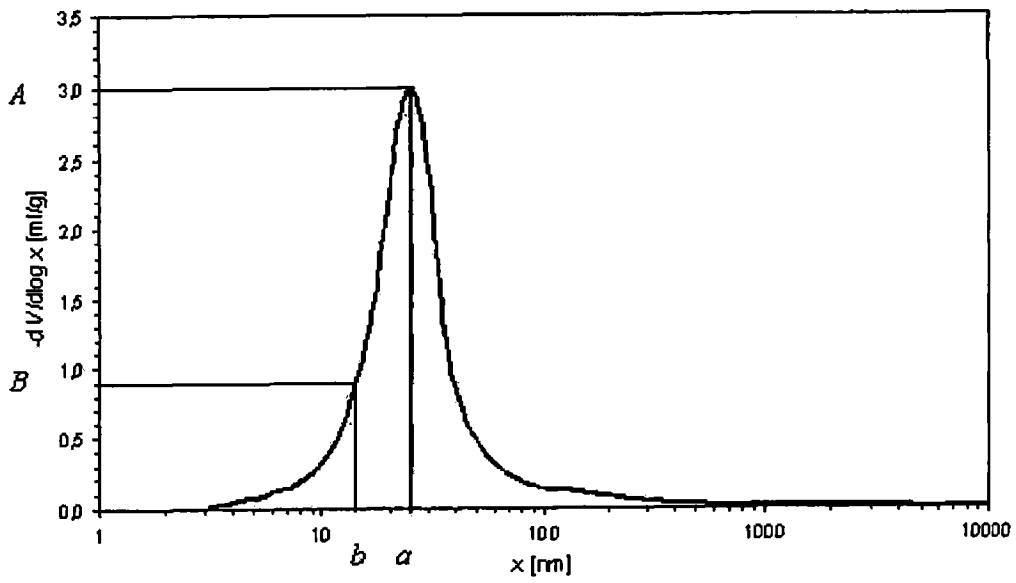
[0285] 表 3

[0286]

特性	单位	A ¹	B ²	C	D	E	F	G
BET	m ² /g	173	152	185	190	183	170	172
CTAB	m ² /g	157	159	177	174	176	162	152
DBP	g/(100g)	235	240	221	216	261	222	224
修正Sears数, Vol 2	ml/(5g)	15.9	20.2	25.8	25.2	25.1	26.3	24.7
CPS圆盘式离心机								
半高宽/反射		1.07	0.91	0.82	0.79	0.84	0.78	0.81
d25%/d75%比率		1.86	1.70	1.63	1.58	1.63	1.57	1.59
具有压力预处理的Hg孔隙率测定法								
相对宽度 $\gamma_{(受压)}$	nm g	3.20	3.09	2.06	1.89	1.89	2.27	1.95
V2/V1 (受压)		0.65	0.68	0.46	0.36	0.39	0.7	0.66
细度值F.V. (受压)	Å	123	129	105	101	102	128	121
具有压力预处理的Hg孔隙率测定法								
相对宽度 γ	nm g	3.61	4.60	2.43	1.93	2.39	2.07	2.06
V2/V1		0.57	0.55	0.61	0.64	0.65	0.72	0.69
细度值F.V.	Å	145	148	119	119	130	137	134
形态指数 (IM) (平均值)		0.85	0.86	0.66	0.63	0.62	0.69	0.72

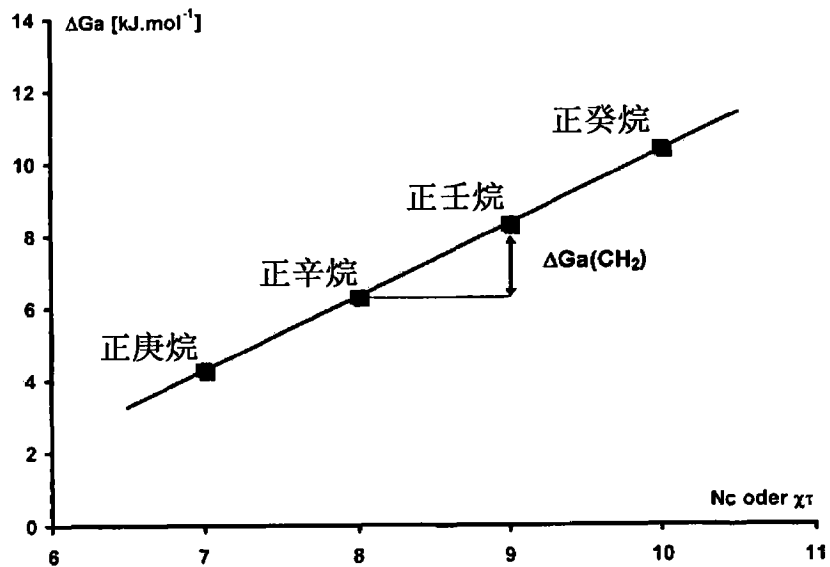
[0287] ¹ Ultrasil 7000 GR, Evonik Degussa GmbH

[0288] ² Zeosil 1165 MP, Rhodia Deutschland GmbH



累积的孔体积 V 基于孔径 x 的负对数导数的典型的曲线轮廓，具有特征 a 、 b 、 A 和 B

图 1



用来测定形态指数的正烷烃的直线性的实例

图 2