



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1927712 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200610151380.4

(22) 申请日 2006.09.08

(30) 优先权数据

102005043202.6 2005.09.09 DE

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 O·施滕策尔 H·-D·卢金斯兰德

S·乌尔兰德特 A·韦迈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 梁谋

(51) Int. Cl.

C01B 33/113(2006.01)

(56) 对比文件

US 6180076 B1, 2001.01.30, 权利要求 1.

审查员 索大鹏

权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有特定孔径分布的沉淀二氧化硅

(57) 摘要

本发明涉及其中孔具有特别宽的孔径分布的沉淀二氧化硅,其中孔的孔径小于孔体积分布函数的导数的最大值,该沉淀二氧化硅同时具有低微孔率和高橡胶活性,还涉及它们的制造工艺和它们作为橡胶混合物填料的应用。

1. 一种沉淀二氧化硅,其特征在于以下物理化学参数:
孔径分布的相对宽度 γ 4.0-10.0(gnm)/ml,
BET 表面积 90-320m²/g,
CTAB 表面积 100-200m²/g,
Sears 数 V_2 26-40ml/(5g),
Sears 数 V_2 /CTAB 比值 0.16-0.28ml/(5m²)。
2. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于 BET/CTAB 比值 ≥ 0.9 并 ≤ 1.6 。
3. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于 pH = 5 时的 ζ 电位为 -12 到 -30mV。
4. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于以 DPB 数度量的油吸附性能为 200-330g/(100g)。
5. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于 Al₂O₃ 含量为 0.001-5%重量。
6. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于它采取粒状材料的形式,且由 Ro-Tap 测定的在 300 μ m 的筛子上的筛余物为至少 80%重量。
7. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于它采取粒状材料的形式,且由 Ro-Tap 测定的 < 75 μ m 的筛出部分最多为 10%重量。
8. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于碳含量为 0.1-20.0%重量。
9. 根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅,特征在于 Sears 数 V_2 为 36-40ml/(5g)。
10. 弹性体混合物、可硫化橡胶混合物或硫化产品,其包含权利要求 1 的沉淀二氧化硅。
11. 可硫化橡胶混合物或硫化产品,其含有至少一种权利要求 1 的沉淀二氧化硅作为填料。
12. 轮胎,其含有至少一种权利要求 1 的沉淀二氧化硅。
13. 一种用于制造权利要求 1 的沉淀二氧化硅的工艺,其包括以下连续步骤:
 - a) 作为初始进料使用选自碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐、无机碱及它们的混合物中的至少一种的水溶液,该初始进料的碱值为 20-40,
 - b) 在 55-85°C 和搅拌条件下向此初始进料中同时计量添加碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐或它们的混合物及酸化剂直至粘度升高,
 - c) 中断进料 35 到 85 分钟,
 - d) 在 55-85°C 下接着同时计量添加碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐或它们的混合物及酸化剂,直至达到 90-140g/l 的固体含量,
 - e) 在 80-98°C 继续搅拌所获得的悬浮液 1-120 分钟,
 - f) 用酸化剂酸化所述悬浮液到 pH 为 2.5-5.0, 以及
 - g) 过滤所述悬浮液以获得所述沉淀二氧化硅,并干燥所述沉淀二氧化硅。

具有特定孔径分布的沉淀二氧化硅

技术领域

[0001] 本发明涉及其中孔具有特别宽的孔径分布的沉淀二氧化硅,其中孔的孔径小于孔体积分布函数的导数的最大值,该沉淀二氧化硅同时具有低微孔率和高橡胶活性,还涉及它们的制造工艺和它们作为橡胶混合物填料的应用。

背景技术

[0002] 沉淀二氧化硅在弹性体混合物例如轮胎胎面混合物中的应用早已是已知的(EP0501227)。人们对二氧化硅在橡胶混合物例如用于制造充气轮胎和工艺橡胶制品的那些橡胶混合物中作为补强填料的应用有着非常紧迫的需要。它们应能被轻易和良好地引入和分散在橡胶之内,而且能与偶联剂优选地双官能有机硅化合物一起,与橡胶形成化学键,导致期望的橡胶混合物的高水平补强。补强性能可以尤其是与高静应力值和低磨损值有关。决定二氧化硅补强性能的决定性重要因素特别在于粒径、表面形态和表面活性,以及所述偶联剂的偶联能力。

[0003] 本领域技术人员已知,低分子量化合物例如双官能有机硅化合物和硫化促进剂可以在微孔性二氧化硅的孔内受到物理和化学吸收,并由此只仍保留有限的在橡胶交联中起橡胶偶联剂或硫化促进剂作用的能力。

[0004] 本领域技术人员还已知,所述偶联剂,通常为从 S. Wolff 的 " Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers ", Rubber Chem. Technol. 69, 325 (1996) 中已知的双官能有机硅化合物,是用来对橡胶功能表面进行尽可能均匀和定量的改性的。改性可以通过原样或在溶液/悬浮液中预涂二氧化硅(非就地)(U. G. Görl, R. Panenka, Silanisierete Kieselsäure—Eine neue Produktklasse für zeitgemäße Mischungsentwicklung, Kautsch. Gummi Kunstst. 46, 538 (1993)) 以及在混合过程中(就地)进行(H.-D. Luginsland, Processing of Silica/Silane-Filled Tread Compounds, ACS 大会上提出的 No. 34 号论文, 2000 年 4 月 4-6 日, Dallas, Texas/USA), 其中就地改性是更优选和常用的方法。为确保橡胶功能表面的快速和定量硅烷化,必须在表面上有目的地增加可以与有机硅化合物偶联的活性硅烷醇基的浓度。硅烷醇基的数目可以特别是用 Sears 数 V_2 来量化(参见 R. K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons (1979))。二氧化硅的聚集体间结构通常通过 DBP 测试来确定(J. Behr, G. Schramm, Über die Bestimmung der Ölzahl von Kautschukfüllstoffen mit dem Brabender-Plastographen, Gummi Asbest Kunstst. 19, 912 (1966))。为确保填料在橡胶中的理想分散,需要高 DBP 数。为确保二氧化硅表面被有机硅化合物快速和完全硅烷化,需要 >4% 的水分含量(U. G. Görl, A. Hunsche, A. Müller, H. G. Koban, Investigations into the Silica/Silane Reaction System, Rubber Chem. Technol. 70, 608 (1997))。水分含量一般为 4-8%。

[0005] 对本领域技术人员来说已知有各种制造二氧化硅的工艺。例如, EP0937755 中记述了在恒定 pH 下进行沉淀。DE10124298 公开了以恒定的过量阳离子沉淀的二氧化硅。

EP0755899A2 和 US4001379 记述了在恒定碱值 (AZ 值) 下沉淀。用于橡胶应用的二氧化硅常常是在保持 7-10 的恒定 pH 值情况下制造的, 例如参见 EP0901986A1。

[0006] WO2003016215 记述了孔隙率 $V(d5-d50)/V(d5-d100) > 0.66$ 的二氧化硅。EP0942029 接着公开了用于具有两种不同类型聚集体的弹性体混合物的二氧化硅。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供沉淀二氧化硅和它们的制造工艺, 它们特别良好地适合作弹性体混合物中的补强剂。另一目的在于提供本发明的二氧化硅的制造工艺。

[0008] 其它未明确提及的目的从说明书、实施例和权利要求书的整个范围中可以明显看出。

[0009] 出人意料地发现, 此目的可借助于在以下说明以及权利要求书和实施例中所定义的本发明的二氧化硅来得以实现。

[0010] 本发明提供由以下物理化学参数表征的沉淀二氧化硅:

[0011] 孔径分布的相对宽度 γ 4.0-10.0(g nm)/ml,

[0012] BET 表面积 90-320m²/g,

[0013] CTAB 表面积 100-200m²/g,

[0014] Sears 数 V_2 25-40ml/(5g),

[0015] Sears 数 V_2 /CTAB 比值 0.16-0.28ml/(5m²)。

[0016] 本发明还提供除具有上述参数之外还彼此独立地具有一个或多个下列物理化学参数的沉淀二氧化硅:

[0017] BET/CTAB 比值 大于 0.9 并小于 1.6,

[0018] pH = 5 时的 ζ 电位 -12 到 -30mV,

[0019] DBP 数 200-330g/(100g),

[0020] 初始颗粒直径 10-40nm,

[0021] Al₂O₃ 含量 <5% 重量,

[0022] 筛余物 (Ro-Tap, >300 μ m) \geq 80% 重量,

[0023] 筛出部分 (Ro-Tap, <75 μ m) \leq 10% 重量,

[0024] 碳含量 0.1-20.0% 重量

[0025] 所述沉淀二氧化硅采取粉末、近似球状颗粒 (微粒) 或粒状材料的形式。

[0026] 本发明还提供制造本发明的沉淀二氧化硅的工艺。

[0027] 本发明还提供本发明的二氧化硅在弹性体混合物、可硫化橡胶混合物和 / 或其他硫化产品例如充气胎、轮胎胎面、电缆包皮、软管、传动带、运输带、三角皮带、皮辊包覆物、轮胎、鞋底、衬垫和阻尼元件中的应用。

[0028] 本发明还提供包含本发明的二氧化硅的弹性体混合物、可硫化橡胶混合物或其它硫化产品以及轮胎。

[0029] 本发明的沉淀二氧化硅的优点尤其在于被引入橡胶之后它们能导致低滞后, 即在混合物的机械动态加载时产生低的热量, 结果例如产生轮胎的低滚动阻力。此外, 还实现了良好的分散系数和高水平的补强, 以产生轮胎的低磨损。

[0030] 迄今为止拓宽的孔径分布只能借助于不同二氧化硅的混合物来实现。在这些混合

物中,有至少两种不同二氧化硅的颗粒彼此并行存在于混合物中。这有一些伴随的缺陷。因此,第一,必须进行额外的混合步骤,并必须保证混合足够均匀。因此,迄今为止这类工艺还没有工业实用性。有了本发明的沉淀二氧化硅,现在变得可以在单个种类的二氧化硅颗粒中实现特定的孔径分布相对宽度 γ 。由于本发明的沉淀二氧化硅并非不同类颗粒的混合物,所以可以消除上述缺陷。因此本发明的二氧化硅不同于 EP0942029 中所述的二氧化硅。

[0031] 本发明的沉淀二氧化硅的另一个优点在于特别高密度的硅烷醇基。橡胶混合物中二氧化硅表面上的硅烷醇基起偶联剂的潜在化学反应伙伴的作用。它的一个例子是双官能硅烷,如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷,它使得二氧化硅可以偶联到橡胶基质上。通过尽可能大量的硅烷醇基因此实现二氧化硅与偶联剂之间的高几率偶联,和由此实现二氧化硅与橡胶基质的高几率偶联,这最终导致更高的补强能力。

[0032] 总的说来,由于本发明的沉淀二氧化硅的特定性能,特别是

[0033] • 高孔径分布相对宽度 γ ,

[0034] • 高硅烷醇基密度,

[0035] • 低微孔率

[0036] 而产生了以下优点:

[0037] • 由于所述孔径分布,在引入到弹性体混合物和橡胶混合物中之后可以实现极低的滞后损耗,

[0038] • 由于特定的 CTAB 表面积值,可以在弹性体混合物和橡胶混合物中实现高水平的补强和提高的耐磨性,

[0039] • 良好的分散性能,同时向橡胶中的良好引入性能。

[0040] 除了低微孔率之外,在 pH 等于 5 时的低 ζ 电位也有助于有利的高橡胶活性和交联密度。

[0041] 发明的主题详细说明如下。

[0042] 在本发明中以同义词使用了术语二氧化硅和沉淀二氧化硅。

[0043] 本发明的二氧化硅中的孔具有宽孔径分布,其中孔的孔径(通过水银孔率法测定)小于孔体积分布函数的导数的最大值。由于二氧化硅可以各种形式存在,如以粉末、球状颗粒或粒状材料形式,所以必须先对二氧化硅进行机械加压处理,以获得不依赖于存在形式的测定值。

[0044] 然后评价通过水银孔率法测定的 3.5nm 到 5 μ m 的孔体积。为此,对累积孔体积的负对数导数数据应用一种算法,该算法首先确定最频繁的特征孔径。它一般在 10 到 100 纳米的范围内。由该值开始,按实验部分所述进行进一步评价。结果获得考虑了不对称孔径分布的孔径分布相对宽度 γ 。因此相对宽度 γ 是一个表征性的、与存在形式无关并可以良好再现性测定的特征要素,它只描述直径小于最频繁的孔的直径的孔(参看图 1)。此孔径范围主要对应于已经生长成为二氧化硅聚集体的初始颗粒之间的孔体积,并使得可以得到有关它们的聚集体的结论。孔径分布的相对宽度 γ 尤其导致了在向橡胶中引入沉淀二氧化硅之后的低滞后作用,从而保证了轮胎具有低滚动阻力。所述孔径分布相对宽度 γ 在 4.0-10.0(g nm)/ml 的范围内,优选地 4.3-8.5(g nm)/ml 并特别优选地 4.5-8.5(g nm)/ml 以及 4.5-7.5(g nm)/ml。

[0045] 本发明的沉淀二氧化硅此外还具有高的绝对 Sears 数 V_2 。Sears 数 V_2 是用来描述二氧化硅的硅烷醇基数的一个量度。本发明的二氧化硅 Sears 数 V_2 优选地在 26-40ml/(5g) 的范围内,特别优选地 26-36ml/(5g) 并更特别优选地 26-33ml/(5g) 或 27-31ml/(5g)。

[0046] 但是,只给出硅烷醇基的绝对数目并不总适合于充分表征一种沉淀二氧化硅,因为高表面积的沉淀二氧化硅通常具有比低表面积的沉淀二氧化硅更高的硅烷醇基绝对数。因此必须使 Sears 数 V_2 与二氧化硅的表面积相关。对于本发明的应用,CTAB 表面积被认为比 BET 表面积更重要,因为它的是从外面可及并由此可用于与橡胶体系交联的表面积的量度。因此 Sears 数 V_2 /CTAB 的商很重要。这样,可以描述通过每单位外表面积和由此的每单位偶联伙伴可及的比表面积上引入的硅烷醇基所产生的补强能力。本发明的二氧化硅的特征在于,与现有技术的沉淀二氧化硅相比,Sears 数 V_2 对 CTAB 表面积的比值显著增加,从 0.16 增加到 0.28ml/(5m²)。这意味着本发明的沉淀二氧化硅具有非常多的硅烷醇基,特别是在外表面区域。Sears 数 V_2 对 CTAB 表面积的比值优选地在 0.16-0.26ml/(5m²) 的范围内,特别优选地 0.16-0.25ml/(5m²),更特别优选地 0.17-0.24ml/(5m²) 和 0.19-0.24ml/(5m²)。

[0047] 特定 CTAB 表面积对二氧化硅的补强性能具有最决定性的重要性(参看 Janzen, kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971))。补强能力随着 CTAB 表面积的增加而提高。因此本发明的沉淀二氧化硅的特征在于 CTAB 表面积为 100-200m²/g,优选地 105-195m²/g,特别优选地 110-190m²/g 和更特别优选地 110-180m²/g 以及 110-175m²/g。在一个具体实施方案中,CTAB 表面积在 100-139m²/g 的范围内,优选地在 105-134m²/g 的范围内。在另一个具体实施方案中,本发明的沉淀二氧化硅的 CTAB 表面积为 141-200m²/g,优选地 145-190m²/g 和 145-175m²/g。

[0048] BET 比表面积描述的是二氧化硅对引入橡胶过程中的性能、天然混合物的性能以及硫化动力学的影响(参看 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, " Adsorption of Gases in Multimolecular Layers ", J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938))。因此本发明的二氧化硅的特征在于 BET 表面积为 90-320m²/g,优选地 100-250m²/g,特别优选地 105-220m²/g 或 105-160m²/g 和 105-135m²/g。在一个具体实施方案中,本发明的二氧化硅的特征在于 BET 表面积为 125-250m²/g,优选地 141-240m²/g 和特别优选地 155-220m²/g。

[0049] 有关表面活性以及偶联剂对二氧化硅的偶联能力和聚合物/二氧化硅相互作用的进一步信息可以通过测量 ζ 电位获得。该方法探测在给定 pH 值时从位于高频电场中的二氧化硅水悬浮液中发出的声波。该声波是由于二氧化硅的表面电荷产生的,因此对于偶联反应代表着可用于反应的游离硅烷醇基的量度。本发明的二氧化硅可以有利地在 pH = 5 时具有 ζ 电位为 -12 到 -30mV。 ζ 电位优选地为 -12 到 -25mV,特别优选地为 -13 到 -21mV。

[0050] 还发现,本发明的二氧化硅的高 DBP 吸收对于实现良好的分散非常有用。不过,在这里需要考虑的一个因素是 DBP 数会被所执行的任何机械粉碎工艺降低,因此只允许比较某个存在形式范围之内的二氧化硅。本发明的二氧化硅的 DBP 数可以为 200-330g/(100g)。优选地,对于粉末和球状颗粒(微粒材料)来说 DBP 数为 250-330g/(100g),对于粒状材料来说为 200-260g/(100g)。

[0051] 除了孔径分布的相对宽度 γ 之外,本发明的二氧化硅的另一个标准是孔的属性即它们对于橡胶来说是否是可及的。孔的属性借助于 BET/CTAB 比值来描述。高的 BET/

CTAB 比值代表微孔性和由此表示高比例的例如对于小的氮分子来说可及但对于橡胶来说不可及的“内”表面。本发明的二氧化硅的 BET/CTAB 比值在 0.90 到小于或等于 1.60 的范围之内,优选地 1.08-1.50,特别优选地 1.10-1.40,更特别优选地 1.10-1.30 和尤其优选地 1.12-1.25。

[0052] 本发明的二氧化硅的氧化铝含量可以为 0.001-5% 重量,优选地 0.001-0.5% 重量,特别优选地 0.01-0.3% 重量和非常优选地 0.01-0.15% 重量。

[0053] 本发明的沉淀二氧化硅可以以各种现有的形式的存在,例如以 d_{50} 粒径(通过激光散射测定)为 1-80 μm 的粉末的形式。粉状颗粒可以具有不规则或规则的外部形状,意味着它们例如也可以基本上是球状的。本发明的沉淀二氧化硅也可以采取粒径 d_{50} (通过筛余物测定(Alpine)确定)为 80-1000 μm 的主要呈球状的颗粒形式(微粒状材料)。在最后提到的情形中,本发明二氧化硅优选地通过喷淋塔干燥制造,如 EP0937755 所述,并显示这种干燥方法的特征外形(参见 EP0937755 的附图)。EP0937755 的内容在此特地引入本申请之内作为参考。如果本发明的沉淀二氧化硅采取粒状材料的形式($d_{50}>1000 \mu\text{m}$ (Alpine 筛余物)),则在粒化之后它们的粒径分布优选地满足至少 80% 重量的颗粒尺寸大于 300 μm 且最多 10% 重量的颗粒小于 75 μm (筛余物测定(Ro-Tap)确定)。

[0054] 上述优选范围可以彼此独立地设定。

[0055] 本发明还提供一种用于制造本发明的二氧化硅的工艺,包括以下步骤:

[0056] a) 作为初始进料使用碱金属硅酸盐和/或碱土金属硅酸盐和/或有机和/或无机碱的水溶液,该初始进料的碱值为 20-40,

[0057] b) 在 55-85°C 和搅拌条件下向此初始进料中同时添加碱金属硅酸盐和/或碱土金属硅酸盐和酸化剂直至粘度升高,

[0058] c) 中断进料 35 到 85 分钟,优选地同时保持在阶段 b) 结束时所达到的温度,

[0059] d) 在 55-85°C 下进一步同时添加碱金属硅酸盐和/或碱土金属硅酸盐和酸化剂,优选地在与阶段 b) 或 c) 结束时相同的温度下,直至达到 90-140g/l 的固体含量,

[0060] g) 在 80-98°C 继续搅拌所形成的悬浮液 1-120 分钟,

[0061] h) 用酸化剂酸化到 pH 为 2.5-5.0,以及

[0062] i) 过滤和干燥。

[0063] 所述粘度升高点在这里对应于沉淀悬浮液的粘度在沉淀期间发生显著增长的那一点,参照 EP0643015。

[0064] 优选地在步骤 a)-h) 中的至少一个步骤,优选地在步骤 b)-h) 中的至少一个步骤,特别优选地在步骤 b)-h) 中,用额外的剪切组件对沉淀悬浮液进行强力剪切。优选地在步骤 b) 和 d) 中将硫酸直接计量加在上述额外的剪切组件的剪切器头上,使得立即确保向沉淀悬浮液中强烈混入酸和由此确保尽可能均匀和快速的分散。

[0065] 初始进料可以占最终沉淀体积的大约 20、30、40、50、60、70、80 或 90%。被添加到初始进料中的所述碱性化合物特别选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和碱金属硅酸盐。优选水玻璃和/或氢氧化钠水溶液。

[0066] 硫酸被优选地用作酸化剂。不过也可以使用其它酸化剂如 HCl、HNO₃、H₃PO₄ 或 CO₂。

[0067] 所用碱金属硅酸盐或碱土金属硅酸盐优选地为水玻璃(重量模数为 2.0-3.5 的硅酸钠溶液)和/或其它硅酸盐,如硅酸钾或硅酸钙。特别优选使用重量模数为 3.2-3.5 重

量且密度为 1.30-1.45kg/l 的水玻璃。

[0068] 在初始进料（步骤 a）中设定的碱值和在步骤 b）和 / 或 d）中的碱值为 20-40, 优选地 20-35, 特别优选地 25-35。

[0069] 在步骤 b）和 / 或 d）中, 碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐和酸化剂的优选添加方式满足是使反应溶液的碱值在相应的沉淀步骤中保持恒定。" 恒定 " 是指在相应的沉淀步骤中碱值最多偏离给定值 2%。

[0070] 在步骤 b）和 d）中添加的各种组分可以分别具有相同或不同的浓度和 / 或流入速率。在一个工艺变体中, 在两个步骤中所用的组分的浓度是相同的, 但组分的流入速率在步骤 d）中大于在步骤 b）中。特别优选的是组分在步骤 d）中的流入速率是在步骤 b）中速率的 125% 到 140%。

[0071] 在本发明的工艺的步骤 d）之后, 停止碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐的添加, 如果合适的话,

[0072] 在步骤 e）中继续以相同或改变的速率添加酸化剂, 直至 pH 达到 3-11, 优选地 5-11, 特别优选地 7-10。

[0073] 为改变可用于反应的碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐的浓度, 如果合适的话, 可以

[0074] 在步骤 f）中通过添加选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和碱金属硅酸盐的一种或多种碱性化合物将 pH 再升高到 8-14, 优选地 8-11 和特别是 9 到 10。优选使用水玻璃和 / 或氢氧化钠水溶液。

[0075] 步骤 e）中的酸化剂和步骤 f）中的碱性化合物的进料可以分别在 40-98°C 下进行。所述进料优选地在 55-95°C 下进行, 并特别优选地在也是步骤 b）或 d）所选择的温度下进行。

[0076] 此外, 可以任选地在步骤 a)-h) 中额外添加有机或无机盐。这可以以溶液或固体的形式在添加碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐和酸化剂时连续地进行, 也可以以分批添加的形式进行。还可以将所述盐溶解在一种或两种所述组分中, 然后与这些组分一起添加。

[0077] 步骤 e) 优选地分两步进行。在第一分步中酸化剂的流入速率优选地为步骤 d) 中流入速率的 90-110%, 而在第二分步中优选地为步骤 d) 中流入速率的 40-60%。

[0078] 优选地将碱金属盐或碱土金属盐用作无机盐。特别是可以使用以下离子的任意组合: 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-} 、 PO_3^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 TiO_3^{2-} 、 ZrO_3^{2-} 、 ZrO_4^{4-} 、 AlO_2^- 、 $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 BO_4^{3-} 。

[0079] 适合的有机盐有蚁酸、醋酸和丙酸盐。阳离子可以为所述的碱金属离子或碱土金属离子。这此盐在添加溶液中的浓度可以为 0.01-5mol/l。优选地 Na_2SO_4 被用作无机盐。

[0080] 本发明的二氧化硅的过滤和它们向液态的转化（例如按 DE2447613）以及它们在长或短时间周期内的干燥是本领域技术人员所熟知的并例如可以在说明书提到的文献中找到。过滤和清洗二氧化硅优选地以可以使最终产物的传导率 $<2000 \mu \text{S/cm}$ 并特别 $<1300 \mu \text{S/cm}$ 的方式进行。

[0081] 本发明的二氧化硅优选地在风力干燥机、喷雾干燥器、级联干燥器、带式干燥机、旋转管式干燥机、闪蒸干燥器、自旋闪蒸干燥器或喷淋塔干燥器中进行干燥。这些不同干燥

方法包括使用喷雾器、使用单或双流体喷头或整合流化床进行的操作。例如,喷雾干燥可以根据 US4094771 进行。喷淋塔干燥工艺可以例如按 EP0937755 中所述进行。喷雾干燥颗粒的平均直径(通过激光散射法测得)可以在 $15\ \mu\text{m}$ 以上,优选地为 $15\text{--}80\ \mu\text{m}$ 。喷雾干燥的颗粒优选地平均粒径(通过筛析(Alpine)测得)为 $80\ \mu\text{m}$ 以上,特别是 $90\ \mu\text{m}$ 以上,优选地 $200\ \mu\text{m}$ 以上。US4094771 和 EP0937755 的内容在此特地引入本申请之内作为参考。

[0082] Alexanderwerk AG, Remscheid 生产的 WP50N/75 型辊压机例如可以被用于所述粉碎处理。优选地此处粉末产物通过带单螺旋桨的水平进料系统,借助于真空系统,不额外添加粘合剂或液体地进行脱气,并同时均匀地引入双侧设置的垂直排列的辊之间。粉末在此被挤压以产生外壳并通过粉碎机转化成所期望的最大微粒尺寸。

[0083] 本发明的二氧化硅可以任选地用线性、环状和 / 或支链硅烷、硅氮烷、硅氧烷化合物和 / 或有机硅化合物进行改性。例如,取代基可以由 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{S}_2$ 、 $-\text{S}_3$ 、 $-\text{S}_4$ 、脂族、烯烃、芳族、芳基芳族组成,含或不含羟基、氨基、烷氧基、硅烷醇基、氰基、硫氰基、卤素基、磺酸基、磺酸酯基、硫醇基、苯甲酸基、苯甲酸酯基、羧酸基、羧酸酯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基和 / 或有机硅烷基。

[0084] 优选地使用一方面容许偶联到含硅烷醇基的填料上,另一方面允许偶联到聚合物上的双官能硅烷。这些有机硅化合物的例子有:双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷、乙烯基三甲氧基硅、乙烯基三乙氧基硅、3-巯基丙基三甲氧基硅、3-巯基丙基三乙氧基硅、3-氨基丙基三甲氧基硅、3-氨基丙基三乙氧基硅。在 W099/09036、DE10163945 和 DE10223658 中描述了其它有机硅化合物。所提到的专利文件的内容在此特地引用本申请之内作为参考。在本发明的一个优选实施方案中,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷可被用作硅烷。

[0085] 任选地粉碎、未粉碎、研磨和 / 或未研磨的沉淀二氧化硅可以使用上述一或多种化合物进行改性,所述一或多种化合物在混合物中的比例基于 100 份沉淀二氧化硅为 0.5-50 份、特别是 1-15 份、更特别是 1-10 份,而且沉淀二氧化硅与所述化合物之间的反应可以在混合物的制备过程中(就地)进行,或者通过喷雾施加和随后对混合物进行热处理、通过混合改性剂和二氧化硅悬浮液以及随后干燥和热处理(例如按 DE3437473 和 DE19609619 所述)、或者按 DE19609619 或 DE4004781 所述的方法在外部进行。

[0086] 改性二氧化硅的碳含量为 0.1-20% 重量、优选地 0.1-10% 重量和特别优选地 0.5-5% 重量。

[0087] 本发明的主题还在于二氧化硅在弹性体混合物、可硫化橡胶混合物和 / 或其它硫化产品如气胎、轮胎胎面、电缆包皮、软管、传动皮带、输送带、三角皮带、皮辊包覆物、轮胎、鞋掌、垫圈和阻尼元件中的应用。

[0088] 本发明的二氧化硅可以混入弹性体混合物、轮胎或可硫化橡胶混合物中,作为补强填料,添加量基于 100 份橡胶计为 5-200 份,形式为粉末、球状制品或粒状材料,可以也可以不进行有机后处理。

[0089] 对于本发明来说,橡胶混合物和弹性体混合物被认为是等价物。

[0090] 除了所述的只含有经或未经所述有机后处理的本发明的二氧化硅作为填料的混合物之外,弹性体混合物或橡胶混合物还可以已经另外用一或多种或多或少经补强的填料填充。以下材料可被用作其它填料:

[0091] • 炭黑 :此处所用的炭黑是通过焰黑工艺、炉黑工艺或气黑工艺制造的, BET 表面积为 20-200m²/g, 例子为 SAF 炭黑、ISAF 炭黑、HSAF 炭黑、HAF 炭黑、FEF 炭黑或 GPF 炭黑。如果合适的话, 此炭黑可以还包含杂原子如硅。

[0092] • 高分散煅制二氧化硅, 例如通过火焰水解硅的卤化物制造。如果合适的话, 此二氧化硅还可以与其它金属氧化物如 Al 氧化物、Mg 氧化物、Ca 氧化物、Ba 氧化物、Zn 氧化物和钛氧化物的混合氧化物的形式存在。

[0093] • 其它可商购的二氧化硅

[0094] • 合成硅酸盐, 如硅酸铝、碱土金属硅酸盐如硅酸镁或硅酸钙, BET 表面积为 20-400m²/g 且初始粒径为 10-400nm

[0095] • 合成或天然存在的氧化铝和合成或天然存在的氢氧化铝

[0096] • 天然存在的硅酸盐如高岭土, 以及其它天然存在的二氧化硅化合物

[0097] • 玻璃纤维和玻璃纤维产品 (席、辫) 或玻璃微珠

[0098] • 淀粉和改性型淀粉

[0099] • 天然填料如粘土和含硅白垩。

[0100] 此处混合比例也同样取决于在最终橡胶混合物中所要实现的性能特征。在此, 本发明的二氧化硅和其它上述填料 (也可以是以混合物的形式) 间 5-95% 的比例是可以想象的也是可以实现的。

[0101] 在一个特别优选实施方案中, 将基于 100 重量份橡胶计的 10-150 重量份的二氧化硅, 其完全或部分由本发明的二氧化硅构成, 如果合适的话连同 0-100 重量份数的炭黑一起, 以及 1-10 重量份数的有机硅化合物可被用于制造所述混合物。

[0102] 除本发明的二氧化硅、有机硅烷及其他填料外, 弹性体构成橡胶混合物的另一主要成分。此处可提及的有天然或合成弹性体, 它们为油增充或未油增充的, 形式为单独的聚合物或与其它橡胶的混合物, 例子天然橡胶、聚丁二烯 (BR)、聚异戊二烯 (IR)、苯乙烯含量为 1-60% 重量、优选地 2-50% 重量特别是通过溶液聚合工艺制造的苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR)、丁基橡胶、异丁橡胶 (IIR)、丙烯腈含量为 5-60% 重量、优选地 10-50% 重量的丁二烯-丙烯腈共聚物 (NBR)、部分氢化或完全氢化的 NBR 橡胶 (HNBR)、乙烯-丙烯-二烯共聚物 (EPDM) 以及这些橡胶的混合物。

[0103] 以下另外的橡胶也可与上述橡胶一起用于橡胶混合物 : 羧基橡胶、环氧树脂橡胶、反式聚戊烯橡胶、卤化丁基橡胶、衍生自 2- 氯丁二烯的橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物和, 如果合适的话, 天然橡胶与改性天然橡胶的化学衍生物。

[0104] 优选的合成橡胶记述在例如 W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart, 德国, 1980 中。为制造本发明的轮胎, 玻璃化转变温度在 -50°C 以上阴离子聚合的 S-SBR 橡胶 (溶液 SBR) 以及其与二烯橡胶的混合物尤其有用。

[0105] 引入此二氧化硅和制造包含此二氧化硅的混合物是按橡胶工业中的常用方式, 在密炼机中或在轧机上, 优选地在 80-200°C 进行。现有或可用的二氧化硅形式可以为粉末、球状制品或粒状材料。

[0106] 本发明的橡胶硫化产品可以包含常用添加量的其它橡胶助剂如反应促进剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、臭氧稳定剂、加工助剂、增塑剂、增粘剂、起泡剂、染料、颜料、蜡、增充剂、有机酸、延迟剂、金属氧化物以及活化剂如三乙醇胺、聚乙二醇和 / 或己三醇。这些

化合物在橡胶工业中是已知的。

[0107] 橡胶助剂的用量可以是已知量的,特别是取决于预定的应用。普通用量的例子为基于橡胶计 0.1-50%重量。硫或硫给体物质可被用作交联剂。本发明的橡胶混合物可以还包含硫化促进剂。适合的主促进剂的例子为 0.5-3%重量的巯基苯并噻唑、亚磺酰胺、秋兰姆和二硫代氨基甲酸酯。辅助促进剂的例子为 0.5-5%重量的胍、硫脲和硫代碳酸酯。硫的用量通常为基于橡胶的 0.1-10%重量、优选地 1-3%重量。

[0108] 本发明的二氧化硅可用于能用促进剂和 / 或硫交联或者能过氧化交联的橡胶中。

[0109] 本发明的橡胶混合物可以在 100-200 °C、优选地 130-180 °C, 如果合适的话在 10-200bar 的压力下硫化。橡胶与填料、和适当与橡胶助剂以及与有机硅化合物的混合可以在已知的混合组件如轧机、密炼机和混合挤压机中进行。

[0110] 本发明的橡胶混合物适合用于制造模制品,例如用于制造气胎,夏季、冬季和四季轮胎的轮胎胎面,汽车轮胎,公用车辆轮胎,摩托车轮胎,轮胎子部件,电缆包皮,软管,传动皮带,输送带,皮辊包覆物,鞋掌,密封圈和阻尼元件。

[0111] 本发明的橡胶混合物特别适于制造汽车轮胎胎面和摩托车轮胎胎面,也可用于具有降低的滚动阻力和良好的抗磨性以及良好的冬季适用性的公用车辆轮胎。

[0112] 本发明的橡胶混合物此外还适合于不添加有机硅化合物与典型的轮胎胎面炭黑混合用于改善建筑机械用胎、农业机械用胎和采矿机械用胎的切削性能。(对于定义和更多细节,参见 " New insights into the tear mechanism " 和其中的参考文献,由 Dr. W. Niedermeier 发表于 TireTechnology2003, 汉堡)

[0113] 本发明的沉淀二氧化硅的反应条件和物理 / 化学数据通过以下方法测定:

[0114] 滤饼固体含量的测定

[0115] 此方法用来通过在 105 °C 除去挥发性成分来测定滤饼的固体含量。

[0116] 为此,称量 100.00g 滤饼加入干燥的配衡瓷皿(直径 20cm)中。如果合适的话,将滤饼用抹刀切碎以获得尺寸至多 1cm³ 的松散粒状材料。在干燥箱中于 105 ± 2 °C 将样品干燥到恒重。然后在以硅胶为干燥剂的干燥箱中将样品冷却至室温。重量法测定最终重量 A。

[0117] 所测得的固体含量 (FG) (%) 如下:

[0118] $FG = A/E * 100\%$,

[0119] 其中 A = 最终重量 (g), E = 起始重量 (g)。

[0120] 沉淀悬浮液的固体含量测定

[0121] 在过滤样品之后重量法测定沉淀悬浮液的固体含量。

[0122] 室温下借助于量筒量出 100.0ml 均匀化的沉淀悬浮液 ($V_{\text{suspension}}$)。通过瓷吸滤器漏斗中的圆过滤器 (Schleicher & Schuell 公司的 572 型) 用吸力滤出样品,但并不吸干,由此防止滤饼开裂。然后用 100.0ml 蒸馏水冲洗滤饼。将冲洗过的滤饼转移到配衡瓷皿中并在干燥箱中于 105 ± 2 °C 干燥至恒重。冷却到室温之后测定干燥二氧化硅的重量 m_{Probe} 。

[0123] 固体含量按以下确定:

[0124] 固体含量 (g/l) = $(m_{\text{Probe}}(\text{g})) / (V_{\text{suspension}}(\text{l}))$

[0125] 二氧化硅原料的固体含量测定

[0126] 将二氧化硅原料在 IR 干燥器中干燥至恒重。干燥损失主要由水分构成。

[0127] 将 2.0g 二氧化硅原料放入配衡铝皿内,盖上 IR 干燥器 (Mettler 公司, LP16 型)

的盖。起动按钮被按下后,开始在 105℃ 下干燥悬浮液,在每单位时间的重量损失小于 2mg/(120s) 时自动终止。

[0128] 当选择 0-100% 模式时设备直接显示出以 % 表示的重量损失。固体含量计算如下:

[0129] 固体含量 (%) = 100% - 重量损失 (%)

[0130] 碱值的测定

[0131] 碱值 AZ 值表示在将碱性溶液或悬浮液直接电位滴定到 pH 为 8.30 时盐酸的消费量 (ml) (对于体积为 50ml 的样品,使用 50 毫升蒸馏水和浓度为 0.5mol/l 的盐酸)。此步骤测定溶液或悬浮液的游离碱含量。

[0132] 在室温下借助于两种缓冲溶液 (pH = 7.00 和 pH = 10.00) 校准 pH 设备 (带温度传感器的 Knick 公司 766 型 Calimatic pH 计) 和 pH 电极 (Schott 公司, N7680 型复合电极)。将复合电极浸入温度控制在 40℃ 由 50.0ml 沉淀悬浮液和 50.0ml 去离子水构成的测试溶液或测试悬浮液中。然后向此混合物中逐滴添加浓度为 0.5mol/l 的盐酸溶液,直至 pH 恒定在 8.30。由于二氧化硅与游离碱成分之间的平衡只能慢慢地建立,所以在最终读出酸消耗量之前需要 15min 的等待时间。如果是上面所选择的物质质量和浓度,则读出的以 ml 计的酸消费量直接等于无量纲的碱值。

[0133] pH 测定

[0134] 二氧化硅的 pH 值是根据 DIN EN ISO787-9 的方法在室温下对 5% 强度的水悬浮液测定的。根据上述标准规格更改起始重量 (5.00g 二氧化硅对 100ml 毫升去离子水)。

[0135] 电导率的测定

[0136] 二氧化硅的电导率是根据 DIN EN ISO787-14 的方法在室温下对 4% 强度的水悬浮液测定的。根据上述标准规格更改起始重量 (4.00g 二氧化硅对 100ml 毫升去离子水)。

[0137] 含水量测定

[0138] 在空气循环干燥箱中在 105℃ 的干燥 2 小时之后根据 ISO787-2 测量二氧化硅的水分。此干燥失重主要由水分构成。

[0139] BET 表面积测定

[0140] 根据 ISO5794-1/Annex D 使用 AREA 计 (**Ströhlein**, JUWE) 测定粉末状、球状或粒状二氧化硅的氮气比表面积 (以下称作 BET 表面积)。

[0141] CTAB 表面积的测定

[0142] 使用基于 CTAB (N-十六烷基-N,N,N-三甲基溴化铵) 在二氧化硅 "外" 表面上的吸附根据 (ASTM3765 或 NFT45-007 (5.12.1.3 章)) 的方法。

[0143] CTAB 的吸附发生在搅拌和超声处理条件下的水溶液中。未吸附的 CTAB 使用滴定仪通过用 NDSS (二辛磺基琥珀酸钠溶液, "Aerosol OT" 溶液) 反滴定来测定,终点由溶液的极限混浊给出并通过光极确定。在进行的所有操作中温度都为 23-25℃,以防 CTAB 结晶出来。以下反应方程式构成反滴定过程的基础:

[0144]



[0145] 设备

[0146] METTLER Toledo DL55 型滴定仪和 METTLER Toledo DL70 型滴定仪,均配备有 Mettler 的 DG111 型 pH 电极和 Mettler 的 DP550 型光极。

[0147] 100ml 聚丙烯滴定烧杯

[0148] 150ml 玻璃带盖滴定容器

[0149] 压滤设备,容量 100ml

[0150] 由硝酸纤维素构成的膜过滤器,孔径 $0.1\ \mu\text{m}$, \varnothing 47mm, 例如 Whatman(编号 No. 7181-004)

[0151] 试剂

[0152] CTAB 溶液 (在去离子水中 $C_{CTAB} = 0.015\text{mol/l}$) 和 NDSS 溶液 (在去离子水中浓度 $= 0.00423\text{mol/l}$) 以现成即可使用的形式购买 (Bernd kraft GmbH, 47167Duisburg :编号 No. 6056. 4700 CTAB 溶液, 浓度 0.015mol/l ;编号 No. 6057. 4700NDSS 溶液 0.00423mol/l), 25°C 下储存并在一个月之内使用。

[0153] 方法

[0154] 1. 空白滴定

[0155] 在每个系列测试之前,每天一次校验滴定 5ml CTAB 溶液的 NDSS 溶液消耗量。为此,在滴定步骤开始之前,调节光极到 $1000 \pm 20\text{mV}$ (对应于 100% 透光度)。

[0156] 用移液管精确量出 5.00ml CTAB 溶液移至滴定烧杯中,并添加 50.0 毫升去离子水。在搅拌下通过本领域技术人员熟知的测量方法使用 NDSS 溶液进行滴定,使用 DL55 滴定仪,到溶液的极限混浊为止。确定 NDSS 溶液的消耗量 V_A 。每种滴定都进行三次。

[0157] 2. 吸附

[0158] 将 10.0g 含水量为 $5 \pm 2\%$ (如果合适的话,含水量通过于 105°C 在干燥箱中干燥或均匀润湿来调节) 的粉末状、球状或粒状二氧化硅使用磨机 (Krupps KM75 型,产品编号 No. 252030-70) 粉碎 30 秒。精确称量 500.0mg 粉碎的样品 (起始重量 E) 转移到带磁力搅拌棒的 150ml 滴定容器中,并添加精确称量的 100.0ml CTAB 溶液 (T_1)。用盖将滴定容器密封并通过 UltraTurrax T25 搅拌器 (KV-18G 搅拌器轴,直径 18mm) 以 18000 转 / 分搅拌混合物最多 1 分钟直到材料被完全润湿。将滴定容器通过螺纹连接到 DL70 滴定仪上,用 KOH(0.1mol/l) 将悬浮液的 pH 值调节到 9 ± 0.05 。

[0159] 然后在超声浴 (Bandelin 公司, Sonorex Rk1065, 35kHz, 有效功率 100W, 最大功率 200W) 中于 25°C 使用超声对位于滴定容器中的悬浮液处理 4 分钟。然后用氮气压力为 1.2bar 的膜过滤器立即进行压滤。排除 5ml 初滤物。

[0160] 3. 滴定

[0161] 将 5.00ml 剩余滤液用移液管移至 100ml 滴定烧杯中,并用去离子水补至 50.00ml。通过螺纹将滴定烧杯连接到 DL55 滴定仪上,在搅拌下用 NDSS 溶液进行滴定直至达到极限混浊。确定 NDSS 溶液的消耗量 V_B 。每种滴定都进行三次。

[0162] 计算

[0163]

$$CTAB(\text{ 未经水分含量校正 }) = \frac{V_A - V_B}{V_A} * \frac{C_{CTAB} * M_{CTAB} * T_1 * P}{E}$$

[0164] V_A = 在空白样品的滴定时 NDSS 溶液的消耗量 (ml)

[0165] V_B = 使用滤液时 NDSS 溶液的消耗量 (ml)

[0166] C_{CTAB} = CTAB 溶液的浓度 (mol/l)

[0167] M_{CTAB} = CTAB 的摩尔质量 = 364.46g/mol

[0168] T_1 = CTAB 溶液的添加量 (l)

[0169] P = CTAB 所占据的容积 = 578.435m²/g

[0170] E = 二氧化硅的起始重量

[0171] CTAB 表面积是基于无水二氧化硅的, 因此要进行以下修正:

[0172]

$$CTAB = \frac{CTAB(\text{未经水分含量校正}) (m^2/g) * 100\%}{100\% - \text{水分含量} \%}$$

[0173] 二氧化硅的水分含量通过所述的 "含水量测定" 方法测定。

[0174] DBP 吸收的测定

[0175] 通过 DIN53601 标准的方法按以下所述测定 DBP 吸收 (DBP 数), 它是表示沉淀二氧化硅吸收性的一个量度: 将 12.50g 含水量为 0-10% (如果合适的话, 通过在 105°C 于干燥箱中干燥来调节含水量) 的粉末状或球状二氧化硅添加到 Brabender "E" 吸收计 (没有扭矩传感器输出滤波的衰减) 的捏和室 (产品号码 279061) 中。对粒状材料, 使用 1-3.15mm (Retsch 公司的不锈钢筛) 的筛出部分 (使用塑料抹刀将粒状材料慢慢压过孔隙宽度 3.15mm 的筛)。室温下借助于 "Brabender T90/50Dosimat" 以 4ml/min 的添加速率将邻苯二甲酸二丁酯滴加到混合物中, 同时连续混合 (捏和机桨叶的转速: 125 转/分)。混入过程只需非常小的力, 并用数字式显示器对其进行监视。接近测定终点时, 混合物变成浆状, 这由所需力的急剧上升表明。当显示器显示数字 600 时 (扭矩 0.6Nm), 通过电触点将捏和机和 DBP 计量加入都关闭。用于 DBP 进料的同步电机与数字计数器连在一起, 因此可以读出以 ml 计的 DBP 消耗量。

[0176] DBP 吸收以 g/(100g) 表示, 并使用以下公式计算:

$$[0177] \quad DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

[0178] 其中 DBP = DBP 吸收 (g/(100g))

[0179] V = DBP 消耗量 (ml)

[0180] D = DBP 密度 (g/ml) (在 20°C 下为 1.047g/ml)

[0181] E = 二氧化硅的起始重量 (g)

[0182] K = 水分校正表中的校正值 (g/(100g))

[0183] DBP 吸收是针对无水的干燥二氧化硅定义的。如果使用湿的沉淀二氧化硅, 则在计算 DBP 吸收时必须考虑校正值 K 。此值可以利用以下校正表来确定, 例如含水量为 5.8% 的二氧化硅意味着 DBP 吸收要加上 33g/(100g)。二氧化硅的水分含量按照 "水分含量或干燥失重测定" 方法来确定。

[0184] 邻苯二甲酸二丁酯吸收 (无水) 的水分校正表

[0185]

% 水分含量	% 水分含量				
	.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

[0186] Sears 数的测定

[0187] 修正的 Sears 数（以下称作 Sears 数 V_2 ）是表示游离硅烷醇基团数的量度，可以通过用 pH6-9 的氢氧化钾溶液滴定二氧化硅来测定。

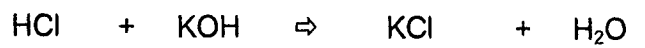
[0188] 测定方法基于以下化学反应，其中

[0189] $\equiv \text{SiOH}$ 用来代表二氧化硅的硅烷醇基：

[0190]



[0191]



[0192] 方法

[0193] 将 10.00g 水分含量为 $5 \pm 1\%$ 的粉末状、球状或粒状二氧化硅用 IKA M20 万能磨机 (550W ; 20000 转 / 分) 均匀粉碎 60 秒。如果适合的话，起始物质的含水量必须通过在 105°C 于干燥箱中干燥或均匀润湿来调节，重复上述粉碎步骤。室温下称出 2.50g 经如此处理过的二氧化硅，放入 250ml 的滴定容器中，与 60.0ml 甲醇（分析纯）混合。样品被完全润湿后加入 40.0ml 去离子水，并使用 UltraTurrax T25 搅拌器 (KV-18G 搅拌轴，直径 18mm) 以 18000 转 / 分的转速将其分散 30 秒。使用 100ml 去离子水将粘在容器边缘和搅拌器上的样品颗粒冲洗到悬浮液中，在带恒温箱的水浴中将混合物的温度控制在 25°C 。室温下使用缓冲溶液 (pH7.00 和 9.00) 校准 pH 测量设备（带温度传感器的 Knick766 型 CalimaticpH 计）和 pH 电极 (Schott, N7680 复合电极)。pH 计首先被用于测量悬浮液在 25°C 的起始 pH 值，然后，根据结果，使用氢氧化钾溶液 (0.1mol/l) 或盐酸溶液 (0.1mol/l) 将 pH 值校正到 6.00。选择具有以下参数的动态滴定法：递增滴定体积 $V_{\min} = 0.05\text{ml}$ 到 $V_{\max} = 1.0\text{ml}$ ；添加体积之间的等待时间为 $t_{\min} = 2.0\text{s}$ 到 $t_{\max} = 20.0\text{s}$ 。在校正 pH 到 6.00 时 KOH 溶液或 HCl 溶液的消耗量 (ml) 为 V_1' 。然后添加 20.0ml 氯化钠溶液（将 250.00g NaCl (分析纯) 用去离子水补到 1L)。然后使用 0.1mol/l 的 KOH 滴定至 pH 值为 9.00。在滴定到 pH9.00 时 KOH 溶液的消耗量为 V_2' 。

[0194] 然后将体积 V_1' 和 V_2' 分别首先标准化到 1g 的理论起始重量, 并乘以 5, 给出以 ml/(5g) 为单位的 V_1 和 Sears 数 V_2 。

[0195] 孔径分布相对宽度 γ 的测定

[0196] 按本方法通过水银孔率法测量二氧化硅的孔径分布相对宽度 γ 。此方法基于按 DIN66133(表面张力为 480mN/m, 接触角为 140°) 的 Hg 的侵入, 使用 Micromeritics 公司的 Autopore IV9500 设备。

[0197] 在测量前对二氧化硅进行加压处理。为此, 使用一种手动液压机(编号 No. 15011, Specac Ltd. 公司, River House, 97Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, U. K.)。称量 250mg 二氧化硅放入来自 Specac Ltd. 公司的内径 13mm 的“片状冲模”中, 使其经受显示器显示为 1 吨的载荷。保持此载荷 5 秒并且如果合适的话进行修正。然后将样品减压并在干燥箱中于 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥 4h。

[0198] 放入 10 型透度计中的二氧化硅的起始重量精确度为 0.001g, 选择此准确度以保证测量的良好再现性满足 "stem volume used" 即填充透度计所消耗的 Hg 的体积百分比为 20% -40%。然后将透度计慢慢抽空到 $50 \mu\text{m Hg}$ 并保持此压力 5min。

[0199] 使用软件版本 IV1.05 按操作说明所述操作 Autopore 设备。每次测量都使用空白条件下的透度计测量值修正。测定范围为 0.0025-420MPa, 并使用至少 136 个平衡测量点(设备规定的 10s 标准)(0.0025-0.25MPa :30 个点, 0.25-15MPa :53 个点, 15-150MPa :40 个点, 150-420MPa :13 个点)。如果合适的话, 如果递增的侵入量 $>0.04\text{ml/g}$, 则软件会引入额外的测量点。通过设备软件的 "smooth differentials" 功能将侵入曲线变平滑。

[0200] 为确定孔径分布的相对宽度 γ , 对孔径为 3.5nm-5 μm 的侵入曲线的负对数导数数值施以以下算法:

[0201] 此算法利用从大孔径开始并由侵入曲线的负对数导数的三个连续测量点组成的移动窗口, 并经过所述点画一个抛物线。抛物线的最高点定义为孔径 a 所需的最大值 A。对点 a 是否在所需要的孔径范围之内和是否代表侵入曲线的负对数导数的全局最大值进行检验。如果不是, 则窗口移动一个点, 重新画制抛物线, 重复上述步骤直到满足上述两个标准。然后将 B 定义为 0.300A。b 代表曲线中小于 a 且第一次达到 B 值的孔径。最后, 将孔径分布的相对宽度定义 γ 为 $\gamma = (a-b)/(A-B) = (a-b)/(0.7A)$, 其中 a 和 b 以纳米为单位, γ 以 (g nm)/ml 为单位。

[0202] 图 1 显示了如公式 1 所示的累积孔体积 V 的负对数导数相对于孔径 x 的典型曲线形状, 具有 i 个测量点, 并具有特征 a、b、A 和 B。

[0203] 公式 1:

$$[0204] \quad \frac{dV}{d \log x} = \frac{dV}{\frac{1}{x} dx} = x \frac{dV}{dx}$$

$$[0205] \quad x \frac{dV}{dx} \approx x \frac{\Delta V}{\Delta x} \Big|_{\Delta x = x_i - x_{i-1}} = x_i \frac{V_i - V_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \approx x_i \frac{V_{i+1} - V_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

[0206] ζ 电位的测定

[0207] 此方法通过电动声音振幅 (ESA) 来确定 pH5 时的二氧化硅 ζ 电位。

[0208] 为此, 首先将样品在 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥 5h 到恒重, 然后制成在蒸馏水中的含 1vol% 二氧化硅的 100ml 悬浮液。通过 He 比重测定法 (DIN66137-2) 测定为此所需的颗粒密度。

在 150ml 的玻璃烧杯（高 9.5cm, 外径 5cm）中通过超声探针（带 UW2200 超声传感器的 Bandelin SonopulsHD2200, 功率 100%, 周期 8(80% 的脉冲, 即 0.8s 的功率和 0.2s 的停顿), SH213G 助推喇叭, TT13 钛盘, \varnothing 13mm, 下潜深度 1cm) 进行分散过程 5 分钟, 在超声处理期间将烧杯在冰浴中冷却。

[0209] 将冷却到室温的悬浮液用磁力搅拌机搅拌并通过蠕动泵将其泵送通过 Matec 公司的 ESA-8000 设备的 PPL-80 传感器。在室温下用 5M 的 HNO_3 以 30s 的“滞后时间”进行自动电位滴定过程, 直至达到 pH 值等于 5。如果悬浮液的起始 pH 值 < 5 , 则使用 5M 的 NaOH 溶液滴定直至达到 pH 值等于 5。利用设备软件版本 pcava5.94 进行评定。计算 pH5 时的 ζ 电位:

$$[0210] \quad \zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\phi \cdot \Delta \rho \cdot c \cdot |G(\alpha)| \cdot \varepsilon}$$

[0211] ζ ζ 电位 [10^{-3}V]

[0212] ESA 在 pH5 时的电动声音振幅 [Pa m/V]

[0213] ϕ 体积分数 (0.01)

[0214] $\Delta \rho$ 颗粒（参见上面）与液体之间的的密度差 (0.997kg/l)

[0215] c 悬浮液中的声速 (1490m/s)

[0216] η 液体的粘度 (0.89cP, 每从 25°C 偏离 1°C 减去 2%)

[0217] ε 悬浮液的介电常数 (78.36As/Vm)

[0218] $|G(\alpha)|$ 惯性修正（颗粒半径和密度的函数, 参见手册）

[0219] 在此测定中需要用到颗粒的平均半径值, 它可以通过动态光散射使用上述用超声处理过的悬浮液测定。为此, 使用了 Horiba LB-500 设备（半径 = $0.5 \times$ 体积加权的颗粒分布的平均值, 计算水平 = 50, 壁厚 1cm, 光学模型: 液体折射率, 实部 = 1.333; 材料折射率, 实部 = 1.45; 虚部 = 0.01）。

[0220] 通过激光散射测定粒径

[0221] 使用激光散射测定粉末粒径是以颗粒在各方向上以不同的强度图案散射单色光的现象为基础的。此散射取决于粒径。颗粒越小, 散射角越大。

[0222] 对于亲水性沉淀二氧化硅, 使用去离子水进行样品制备和测试（冲洗模等）, 对于不能充分水润湿的沉淀二氧化硅使用纯乙醇。

[0223] 在测量开始之前, LS230 激光散射设备（Coulter 公司）和液体模（Small Volume Module Plus, 120ml, Coulter 公司）预热 2h, 用去离子水将模冲洗三次并校准, 对于憎水性沉淀二氧化硅用乙醇冲洗三次。

[0224] 通过设备软件控制项中的菜单项 " Messung (测量) " 选择文件窗口 " Opt. Modell brechnen (计算光学模型) ", 折射率被定义在一个 .rfd 文件中: 液体折射率 B. I. 实部 = 1.332 (对于乙醇为 1.359); 材料折射率, 实部 = 1.46; 虚部 = 0.1; 形状系数 1。在此文件窗口中还选择以下项目: 补偿测量、校正、背景测量、设定测量浓度、输入样品信息、输入测量信息、测量时间 60s、测量次数 1、无 PIDS 数据、粒径分布。在设备上泵转速设定为 30%。

[0225] 然后使用 2ml 的一次性移液管向设备的液体模中添加 1g 二氧化硅在 40ml 去离子水中的均匀悬浮液, 控制添加的方式以实现具有 8-12% 光吸收的恒定浓度并且设备通知 "

OK"。在室温下进行测量。LS230 设备的软件使用原始数据曲线并根据体积分布,在考虑 Mie 理论和光学模型参数(.rfd 文件)的情况下计算粒径分布和 d_{50} 值(中值)。

[0226] 筛余物的测定 (Alpine)

[0227] 筛余物的测定是根据 DIN ISO 8130-1 的方法利用 Alpine 公司的 S200 喷气筛设备进行的喷气筛选。为测定微粒材料和粒状材料的 d_{50} 值,还使用了网孔宽度 $>300 \mu\text{m}$ 的筛。为确定 d_{50} 值,必须选择筛子以使可以产生一种能如图 2 所示确定出 d_{50} 值的粒径分布。用类似 ISO2591-1 中 8.2 章的方法进行图解说明和评定。

[0228] d_{50} 值是指在累积粒径分布中 50% 的颗粒粒径小于或等于粒径等于 d_{50} 值的颗粒的粒径。

[0229] 筛余物 (Ro-Tap) 的测定

[0230] 此方法通过筛分法测定粒状材料中相对较粗 ($>300 \mu\text{m}$) 的颗粒含量和相对较细 ($<75 \mu\text{m}$) 的颗粒含量。

[0231] 所用设备为筛盘、带金属筛网 (DIN ISO 565 T.2, 公称网孔宽度 $75 \mu\text{m}$) 的分析筛、带金属筛网 (DIN ISO 565T.2, 公称网孔宽度 $150 \mu\text{m}$) 的分析筛和带金属筛网 (DIN ISO 565T.2, 公称网孔宽度 $300 \mu\text{m}$) 的分析筛,在所有情况下筛孔直径均为 200mm。将筛堆栈以所述顺序放入具有自动定时开关的 Tyler 公司的 Ro-Tap B8260 分析筛分机中,并将均匀试样量为 100.00g 的粒状二氧化硅材料作为样品传输到最上面的筛子上。将筛盖和拍打器放在上面,筛分步骤在圆周振动和拍打下进行 5min。筛余物 (Ro-Tap) 按如下确定:

[0232] 筛出部分 (Ro-Tap, $<75 \mu\text{m}$) (%) = $(A_s/E) * 100$, 和

[0233] 筛余物 (Ro-Tap, $>300 \mu\text{m}$) (%) = $(A_{300}/E) * 100$, 其中

[0234] A_s = 筛盘中残渣的最终重量 (g)

[0235] A_{300} = 具有 $300 \mu\text{m}$ 公称网孔宽度的筛子上的残渣最终重量 (g)

[0236] E = 起始重量 (g)。

[0237] 碳含量的测定

[0238] 二氧化硅的碳含量通过 LECO CS244 元素分析仪测定。在此,将二氧化硅称重到瓷坩埚中并提供燃烧添加剂,在氧气流中于感应炉内加热。存在的碳在此被氧化成为 CO_2 。气体的量通过红外探测器测定。

[0239] 在实际测量之前,用适合的对比材料(例如含 6.17% 重量碳的碳化钨)校准仪器。对于二氧化硅,以 1mg 的精确度称量 150-200 毫克放入瓷坩埚中。将样品材料用 1g Lecocel II (钨-锡 (10% 强度) 合金的粉末) 和 0.7g 铁屑覆盖。然后用盖子将坩埚密封。感应炉设为最大功率并用氧气冲洗 10s。在将坩埚放入感应炉中之后,开始自动测量和评定。每一样品进行三次测量。结果基于原始物质并以 % 重量表示。

[0240] 氧化铝含量的测定

[0241] 氧化铝含量是根据 DIN EN ISO3262-18 的方法通过在 309.3nm 波长的火焰原子吸收光谱分析测定的。

[0242] 称重约 20g (准确到 0.01g) 二氧化硅放入铂坩埚中,并用蒸馏水润湿。添加 1ml 浓氢氟酸 (40%, 分析纯), 在沙浴中将混合物加热到发烟温度。逐渐滴加硝酸直至二氧化硅完全溶解。蒸发至干之后,将残渣溶解于 3ml 浓盐酸中。将冷却的溶液定量转移到 100ml 的量杯中,在其中用蒸馏水补至 100 毫升。

[0243] 在火焰原子吸收分光计（波长：309.3nm，微缝 S：0.7nm，气流：乙炔/N₂O）中按操作说明对所得溶液进行检测。确定原始样品的氧化铝含量，但该含量是基于在 1000℃ 灼烧了 2h 的样品的：

[0244]

$$\% Al_2O_3 \text{ 以经灼烧的物质计} = \frac{\% Al_2O_3 \text{ 以原始物质计} \times 100}{100\% - \text{灼烧损失}\%}$$

[0245] 分散系数的测定

[0246] 分散系数可以通过 Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie A. Wehmeier; Diplomarbeit 1998, Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt, Fachbereich Chemieingenieurwesen, 和 Filler dispersion Analysis by Topography Measurements, Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers, Technical Report TR820 中所述的形貌学方法测定。或者，还可以通过德国汉诺威的 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie 的 DIAS 方法（视觉地）测定（参见 H. Geisler, DIK aktuell, 第一版（1997）和 Medalia, Rubber Age, 1965 年 4 月）。可达到的最好分散度为 100%，相应地最坏分散度理论上为 0%。分散系数大于或等于 90% 的二氧化硅被认为是高分散性的 (HD)。

[0247] 通过表面形貌测定分散系数的说明：

[0248]

$$\text{分散系数} = 100\% - \frac{(\text{峰面积之和}) \cdot 10000\% \cdot \text{Medalia 因子}}{\text{填料体积} \cdot (\text{测定的总面积})} \%$$

[0249]

$$\text{Medalia 因子} = \frac{\frac{\text{填料体积}}{100\%} + 0.78}{2}$$

[0250] 分散系数 (%)

[0251] 峰面积之和（粗糙度的量度）(mm²)

[0252] 填料体积 (%)

[0253] 测定的总面积 (mm²)

[0254] 以下实施例用于对本发明提供进一步说明而不限制其范围。

[0255] 实施例 1

[0256] 在木制反应器（高 3.80m，内径 5.50m）中将 41.6m³ 水和 4.4m³ 水玻璃（密度 1.348kg/l，27.0% 重量的 SiO₂，8.05% 重量的 Na₂O）用作初始进料，其中所述木制反应器具有倾斜的基座，MIC 倾斜桨式搅拌器体系和 Ekato 流体剪切涡轮。

[0257] 然后在 76℃ 的温度和强烈搅拌与剪切下在 41 分钟之内同时添加 9.13m³/h 的上述水玻璃和大约 680l/h 的硫酸（密度 1.83kg/l，96% 重量的 H₂SO₄）。将硫酸计量加入到所述剪切涡轮上，控制此计量的大小以在反应介质中达到 30.0+/-0.3 的主导碱值。停止两种原材料的添加，将获得的悬浮液在所达到的温度 78℃ 下强烈搅拌和剪切 60min。最后，在继续强烈搅拌和剪切条件下，在 46min 内同时添加 12.50m³/h 的上述的水玻璃和大约 930l/h 的上述硫酸。再次，控制硫酸的计量加入以使反应介质中的主导碱值为 30.0+/-0.3。在所述

添加之后所达到的温度为 81°C。停止水玻璃的添加,以 930l/h 的速度继续添加硫酸直至 pH 达到 9.0(室温下测量)。使用蒸汽在大气压于 20min 内加热悬浮液到 90°C,并在此温度强烈搅拌和剪切 60min。之后立即恢复以 930l/h 进行的硫酸添加,直至 pH 达到 7.0(室温下测量)。通过以 500l/h 计量加入硫酸确立悬浮液的最终 pH 值 3.9(室温测量)。

[0258] 使用膜压滤器过滤获得的悬浮液,并用水洗涤滤饼。然后使用自旋闪蒸干燥器干燥固体含量为 23%重量的滤饼,并辊轧粒化。所述辊轧粉碎法使用来自 Alexanderwerk AG 的 WP50N/75 型辊轧机。在此借助于真空系统通过一个带单螺杆(转速 86 转/分)的横向进料体系对粉末产物进行脱气(真空度为 0.3bar),不额外添加粘合剂或液体,并同时均匀地引入双向设置的垂直排列辊之间。在 11 转/分的转速和 14bar 的压力下挤压粉末以产生外壳,并通过粉碎机(网孔宽度 8mm)粉碎。通过使用振动筛筛选(网孔宽度 1.2mm)除去微粉并将其返回到粉末源。表 1 列出了所获得的粉末产物(实施例 1a)和粒状产物(实施例 1b)的代表性样品的物理化学数据。

[0259] 实施例 2

[0260] 在不锈钢制夹套反应器(高 1.60m,内径 1.60m)中将 1200l 水和 172.4kg 水玻璃(密度 1.348kg/l,27.0%重量的 SiO₂,8.05%重量的 Na₂O)用作初始进料,其中所述夹套反应器具有盘形底、MIC 倾斜桨式搅拌器体系和 Ekato 流体剪切涡轮。然后在强烈搅拌和剪切于 65°C 的温度下在 35min 之内同时添加 5.85kg/min 的上述水玻璃和大约 0.65kg/min 的硫酸(密度 1.83kg/l,96%重量的 H₂SO₄)。将硫酸计量加入到所述剪切涡轮上,控制此计量添加以在反应介质中达到 30.0+/-0.3 的主导碱值。停止两种原材料的添加,将获得的悬浮液在 65°C 下强烈搅拌和剪切 60min。最后,在继续于 65°C 下强烈搅拌和剪切条件下,在 50min 内同时添加 8.00kg/min 的上述水玻璃和大约 0.90kg/min 的上述硫酸。再次控制硫酸的计量加入以使反应介质中的主导碱值为 30.0+/-0.3。停止水玻璃的添加,以 0.90kg/min 的速度继续添加硫酸直至 pH 达到 9.0(室温下测量)。通过双套加热体系使用间接蒸汽将加热悬浮液在 40min 时间内加热到 90°C,并在此温度强烈搅拌和剪切 60min。之后立即恢复以 0.90kg/min 进行的硫酸添加直至 pH 达到 7.0(室温下测量)。通过以 0.45kg/min 计量加入硫酸确立悬浮液的最终 pH 值 3.1(室温测定)。

[0261] 使用膜压滤器过滤获得的悬浮液,并用水洗涤滤饼。然后使用水、上述硫酸和溶解装置将固体含量为 23%重量的滤饼液化。然后将固体含量为 21%重量且 pH 值为 4.5 的二氧化硅进料在计量添加氨的情况下喷雾干燥,干燥方式应使得在 5%强度的悬浮液测得的最终产品 pH 值变为 5.9,并通过类似实施例 1 所述的方法将产物在 13 转/分的转速和 20bar 的压力下粉碎。

[0262] 表 1 列出了所获得的粉末产物(实施例 2a)和粒状产物(实施例 2b)的代表性样品的物理化学数据。

[0263] 实施例 3

[0264] 在不锈钢制夹套反应器(高 1.60m,内径 1.60m)中将 1205l 水和 172.4kg 水玻璃(密度 1.348kg/l,27.0%重量的 SiO₂,8.05%重量的 Na₂O)用作初始进料,其中所述夹套反应器具有盘形底、MIC 倾斜桨式搅拌器体系和 Ekato 流体剪切涡轮。然后在强烈搅拌和剪切于 60°C 的温度下在 45min 之内同时添加 5.85kg/min 的上述水玻璃和大约 0.65kg/min 的硫酸(密度 1.83kg/l,96%重量的 H₂SO₄)。将硫酸计量加入到所述剪切涡轮上,控制此计

量添加以在反应介质中达到 30.0+/-0.3 的主导碱值。停止两种原材料的添加,将获得的悬浮液在 60°C 下强烈搅拌和剪切 60min。最后,在继续于 65°C 下强烈搅拌和剪切条件下,在 43min 内同时添加 8.00kg/min 的上述水玻璃和大约 0.90kg/min 的上述硫酸。再次,控制硫酸的计量加入以使反应介质中的主导碱值为 30.0+/-0.3。停止水玻璃的添加,以 0.90kg/min 的速度继续添加硫酸直至 pH 达到 9.0(室温下测量)。通过双套加热体系使用间接蒸汽悬浮液在 40min 的时间内加热到 90°C,并在此温度强烈搅拌和剪切 60min。之后立即恢复以 0.90kg/min 进行的硫酸添加直至 pH 达到 7.0(室温下测量)。通过以 0.45kg/min 计量加入硫酸确立悬浮液的最终 pH 值 3.2(室温测定)。

[0265] 使用膜压滤器过滤获得的悬浮液,并用水洗涤滤饼。然后使用水、上述硫酸和溶解装置将固体含量为 21% 重量的滤饼液化。然后将固体含量为 18% 重量且 pH 值为 4.1 的二氧化硅进料在计量添加氨的情况下喷雾干燥,干燥方式应使得在 5% 强度的悬浮液测得的最终产品 pH 值变为 5.6,并类似根据实施例 1 所述的方法将产物在 12 转 / 分的转速和 18bar 的压力下粉碎。表 1 列出了所获得的粉末产物(实施例 3a)和粒状产物(实施例 3b)的代表性样品的物理化学数据。

[0266] 表 1 :

[0267]

	单位	实施例 1a	实施例 1b	实施例 2a	实施例 2b	实施例 3a	实施例 3b
可用形式		粉末	颗粒	粉末	颗粒	粉末	颗粒
水分含量	%	5.7	5.7	5.6	5.8	5.6	5,4
pH 值	-	7.0	7.2	5.9	5.9	5.6	5,8
导电率	$\mu S/cm$	380	400	280	260	570	580
BET 表面积	m^2/g	127	125	149	155	205	203
CTAB 表面积	m^2/g	113	113	133	134	171	173
DBP 吸收	$g/(100g)$	285	244	271	219	263	233
Sears 数 V_2	$ml/(5g)$		26.3	26.7	27.1	29.0	29.6
Sears 数 $V_2/CTAB$	$ml/(5m^2)$		0.233	0.201	0.202	0.170	0.171
BET/CTAB		1.12	1.11	1.12	1.16	1.20	1.17
ζ 电位	mV		-17.3		-15.5	-17.6	-16.3
孔径分布相对宽度 γ	$(g\ nm)/ml$		4.6	7.0	7.1	5.0	5.2
筛余物 (Ro-Tap, >300 μm)	%		88.2		88.9		92.4
筛分粒级 (Ro-Tap, <75 μm)	%		45 •		4.5		2.6
Al_2O_3 含量	%		0.14	0.13	0.14	0.13	0.13

[0268] 与应用相关的实施例

[0269] 实施例 1b、2b、3b :橡胶混合物和硫化产品的制备

[0270] 通用步骤说明 :

[0271] 用于橡胶混合物的配方(标准生胎)列于下表 2 中。单位 " phr " 在此是指基于 100 份所用生橡胶的重量份数。

[0272]

表 2:

物质	phr	产品名称	厂家
标准生胎			
基础混合			
第1阶段			
Bura VSL 5025-1	96	S-SBR, 油填充的 (见说明书)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG, 51369 Leverkusen, 德国
Bura CB 24	30	顺式 1,4-BR (见说明书)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG, 51369 Leverkusen, 德国
本发明的二氧化硅 (KS)	80		
X 50-S	12.8	Si 69 (双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷)/N330型炭黑; 50%/50%	Degussa AG; Frankfurt am Main; 德国
ZrO, FS RAL 844C	3.0	ZnO	Anspänger Chemikalien GmbH, 50668 Köln; 德国
EDENOR ST1 GS	20	棕榈硬脂酸; 硬脂 “磷值 1”	Caldo; Deutschland GmbH & Co. KG, 40231 Düsseldorf; 德国
Nafolen ZD	10.0	芳族增塑剂油	Chemetal GmbH, 60487 Frankfurt a.M.; 德国
Vulkanox 4020/LG	1.5	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺 (6PPD)	Rhein Chemie Rheinrau GmbH, 68219 Mannheim Rheinrau; 德国
Protector G 3108	1.0	精制短蜡的混合物	Paramelt BV, 70887/S Paramelt BV; N. 1704 RJ Heerugoward; 荷兰
第2阶段		重研磨阶段	
阶段1的配料			
第3阶段		最终混合	
阶段2的配料			
Vulkeact D	2.0	N, N'-二苯胍 (DPG)	Rhein Chemie Rheinrau GmbH, 68219 Mannheim Rheinrau; 德国
Vulkeact CZ/EGC	1.5	N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺 (CBS)	Rhein Chemie Rheinrau GmbH, 68219 Mannheim Rheinrau; 德国
Perkeact TBZTD	0.2	二硫化四苄基秋兰姆 (TBZTD)	Flexsys NV/SA, Wbluwe Garden; B-1932 St. Stevens Wbluwe; 比利时
研磨硫	1.5	微粒硫, Ph, Eur, BP	Merck KGaA; 64271 Darmstadt; 德国

[0273] 聚合物 VSL5025-1 是一种来自 Bayer AG (现在是 Lanxess Europe GmbH & Co. KG) 的溶液聚合 SBR 共聚物, 其苯乙烯含量 (通过紫外光谱分析测定) 为 25+/-2% 重量, 乙烯基含

量（通过红外光谱分析测定）为约 50+/-4%重量。共聚物中包含约 27%重量的芳族矿物油（从 25.8-28.8%重量）且其门尼粘度（ASTM D1646）为约 50+/-5MU。

[0274] 聚合物 Buna CB24 是一种来自 Bayer AG（现在是 Lanxess Europe GmbH & Co. KG）的顺式-1,4-聚丁二烯（钛型），其顺式-1,4 含量（通过红外光谱分析测得）为至少 96%重量且其门尼粘度（DIN53523）为约 45MU（39MU-49MU）。

[0275] 表 3：混合规程

[0276]

第1阶段	Gk 1.5N密炼机，灌装度0.73， 70 转/分，流通温度70℃， 冲击压力5.5 bar
0.0' - 0.5'	聚合物
0.5' - 1.5'	1/3 KS, X 50-S; 在1.5'时吹扫
1.5' - 2.5'	1/3 KS; 在2.5'时吹扫
2.5' - 3.5'	1/3 KS, 剩余组分; 在3.5'时吹扫
3.5' - 5.0'	混合，如果适当的话，需要改变转速以达到排出温度
5.0'	排出配料（配料温度为145-155℃）和转移到辊上： 剥离轧制板
在室温下中间贮存24 h以用于阶段2	

[0277]

第2阶段	GK 1.5N密炼机，灌装度0.71， 80转/分，流通温度80℃， 冲击压力 5.5 bar
0.0' - 2.0'	使来自阶段 1的配料增塑
2.0' - 5.0'	利用转速的变化将配料温度保持在150℃
5.0'	输出配料（配料温度为145-155℃）和转移到辊上： 剥离轧制板
在室温下中间贮存4 h以用于阶段3	

[0278]

第3阶段	GK 1.5N密炼机，灌装度0.69， 40转/分，流通温度50℃ 冲击压力 5.5 bar
0.0' - 2.0'	来自阶段2的配料，促进剂，硫
2.0'	输出配料（配料温度为90-110℃）和转移到辊上： 3次向左3次向右切割和移动材料 将材料在窄、宽方向中各翻折5次 剥离轧制板
在开始测试之前于室温下中间贮存12 h	

[0279] 制造橡胶混合物和它们的硫化产品的一般方法在下书中有记述：“Rubber Technology Handbook”，W. Hofmann, Hanser Verlag 1994。

[0280] 对于各种样品在 165℃的硫化时间，实施例 1b 和 2b 为 15min，实施例 3b 为 20min。

[0281] 表 4 所列的测试方法被用于硫化产品测试。

[0282] 表 4：

[0283]

物理测试	标准 / 条件
------	---------

硫化仪测试, 165°C, RPA, 1.6Hz, 42% 增幅 D _{max} (dNm) D _{max} -D _{min} (dNm)	DIN53529/3, ISO6502
硫化仪测试, 165°C, 0.5° 偏转 流变仪 MDR t _{90%} t _{80%} -t _{20%} (min)	DIN53529/3, ISO6502
周边张力实验, 23°C 应力值 (MPa)	DIN 53504, ISO37
肖氏 A 硬度, 23°C (SH)	DIN 53505
球反弹 (%), 60°C	DIN EN ISO8307, 落差 500mm, 钢珠, d = 19mm, 28g
DIN 磨损, 10N 的力 (mm ³)	DIN53516
分散系数 (%)	见说明书
粒弹性质, 初始压力 50N, 增幅压力 25N, 热处理时间 5 分钟, 30s 的测试时间之后记录的测试值 复数模量 E* (MPa) 损耗系数 tan δ (-)	DIN53513, ISO2856

[0284] 以下各表给出了与如表 2-4 中所制造和测试的实施例 1b、2b 和 3b 的应用相关的数据。

[0285] 表 5 :

[0286]

		UltrasilVN2GR	实施例 1b
D _{max}	dNm	44.9	48.1
D _{max} -D _{min}	dNm	38.6	40.8
t _{90%}	min	6.6	5.0
t _{80%} -t _{20%}	min	2.4	1.7
300%应力值	MPa	11.6	12.5
肖氏 A 硬度	SH	65	64
DIN 磨损	mm ³	116	113
球反弹	%	58.6	66.0
E*, 60°C, 16Hz	MPa	97	9.1
tan δ, 60°C, 16HZ	-	0.124	0.103

[0287] 表 6 :

[0288]

		Ultrasil7000GR	实施例 2b
D _{max}	dNm	43.6	47.8
D _{max} -D _{min}	dNm	35.8	40.1
t _{90%}	min	64	55
t _{80%} -t _{20%}	min	2.5	1.8
300%应力值	MPa	10.1	12.4
肖氏 A 硬度	SH	65	66
DIN 磨损	mm ³	125	116

球反弹	%	606	645
E*, 60°C, 16Hz	MPa	10.7	10.3
tan δ, 60°C, 16Hz	-	0.155	0.127

[0289] 表 7:

[0290]

		Ultrasil7005	实施例 3b
Dmax	dNm	46.9	48.9
Dmax-Dmin	dNm	37.2	39.0
t90%	min	84	7.1
t80% -t20%	min	37	3.0
300%应力值	MPa	10.8	12.6
肖氏 A 硬度	SH	68	69
DIN 磨损	mm ³	107	103
球反弹	%	58.8	589
E*, 60°C, 16Hz	MPa	10.9	11.8
tan δ, 60°C, 16Hz	-	0.138	0.133

[0291] 用于标准生胎组成的参考物是可从 Degussa AG 商购的二氧化硅,其 CTAB 表面积范围与将要测试的各个本发明的二氧化硅相同。这保证了结果形成的硫化产品是有效可比的。

[0292] 表 8:

[0293]

	单位	UltrasilVN2GR	Ultrasil7000GR	Ultrasil7005
BET- 表面积	m ² /g	127	172	180
CTAB- 表面积	m ² /g	129	158	171
孔径分布的相对宽度 γ	(g nm)/ml	38	3.4	3.5

[0294] 当在 MDR 和 RPA 中比较未经处理的混合物数据时,所有三种本发明的二氧化硅都显示了显著提高的最高转矩 D_{max},和由此提高的交联密度 (D_{max}-D_{min})。这会导致补强方面的优点,其效果为提高的 300%应力值和降低的 DIN 磨损值和各自可比的肖氏 A 硬度。在表 5-7 的所有实施例中另外还有有利的交联速率 t80% -t20%的增加。本发明的沉淀二氧化硅的优点还可以从动态数据中看出。这里,在滞后损耗方面得到了改进,这可以从提高的球回弹和降低的 tan δ 值看出。由此可以推出,这些新的沉淀二氧化硅在引入合成的轮胎胎面材料中时将显示改进的滚动阻力并由此降低车辆的燃料消耗,同时耐磨性也很好或得到了改进。

[0295] 对于研究的所有三种沉淀二氧化硅(实施例 1b、2b 和 3b),分散系数都大于或等于 90%,因此材料可被归为(表 9)高分散性(HD)二氧化硅。

[0296] 表 9:Medalia 分散系数

[0297]

实施例 1b	实施例 2b	实施例 3b
98%	95%	90%

[0298] 所述硫化产品特性尤其可归因于孔径分布的幅度 γ。给出了远比迄今已知的那些更稳定的二氧化硅形态,且它由此尽管具有良好的分散性但在引入橡胶基质后仍然存在。这导致了具有高二氧化硅密度的区域和聚合母体主导的区域,且在此尤其是后述区域会导致显著降低的滞后损耗。

[0299] 通过双官能硅烷、特别是凭借高硅烷醇基数和高密度的硅烷醇基(Sears 数 V₂/

CTAB) 偶联了比平常更多的聚合物。得到了非常好的补强性能,这可以由高 300%应力值和低 DIN 磨损值表明。

[0300] 借助于本发明的二氧化硅的低 ζ 电位和伴随的提高了的表面活性,可以实现聚合物 / 二氧化硅相互作用的显著增加,由于不同的极性它通常较小,此改进可以由提高的补强性能和提高的 $D_{\max}-D_{\min}$ 值表明。

[0301] 此性能由极低的微孔率支持,在此结果是较少的低分子量化合物,例如促进剂或活化剂,被从反应平衡中去除。这有助于更有效地硫化,由此产生更高的交联密度连同改进的补强。

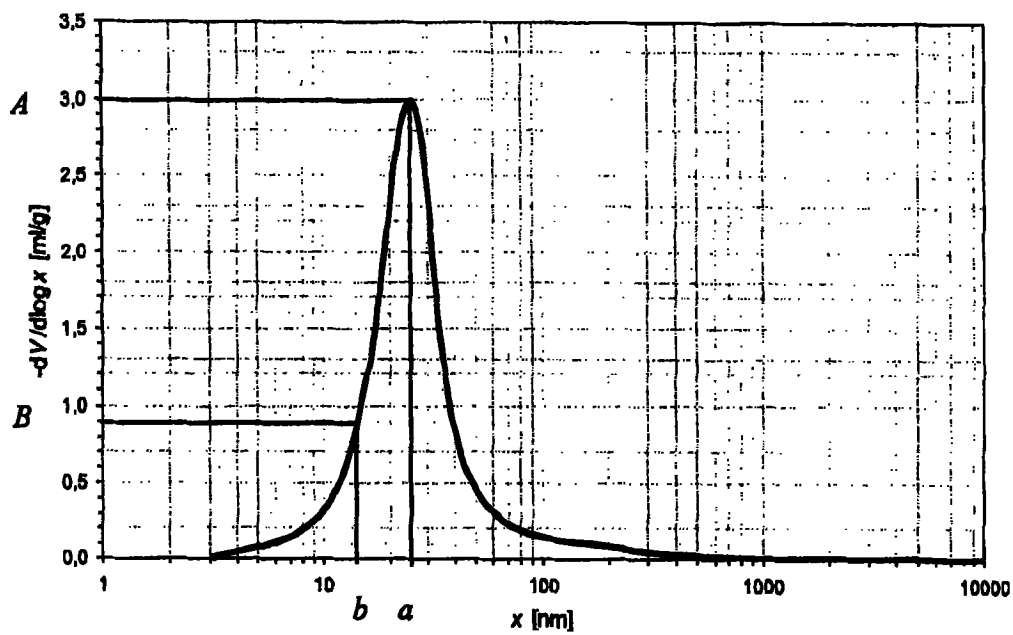


图 1: 累积孔隙容积 V 的负对数导数相对于孔径 x 的典型曲线, 具有特征 a, b, A 和 B

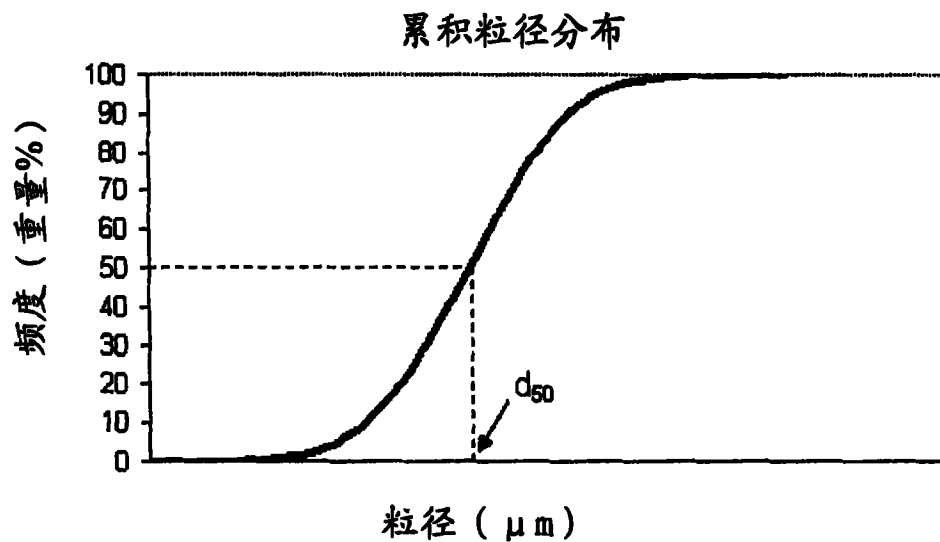


图 2