



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0031134

(51)⁷ C08L 9/00; C08K 5/5419; C01B 33/193; (13) B
C08K 3/36

(21) 1-2020-00014 (22) 04/06/2018
(86) PCT/JP2018/021369 04/06/2018 (87) WO 2018/225686 13/12/2018
(30) 2017-113962 09/06/2017 JP
(45) 25/02/2022 407 (43) 25/03/2020 384ASC
(73) TOSOH SILICA CORPORATION (JP)
2-5-10, Shiba, Minato-ku, Tokyo 1050014, Japan
(72) KOJO Daisuke (JP); YONEI Eishin (JP); IMABEPPU Yuta (JP).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) SILIC OXIT NGÂM NƯỚC DÙNG ĐỂ ĐỘN GIA CƯỜNG CAO SU VÀ
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SILIC OXIT NGÂM NƯỚC NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su có mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng từ 1,8 m-mol/m² đến 2,4 m-mol/m², trong khi chứa chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước được mô tả ở trên để độn gia cường cao su, bao gồm việc bổ sung muối aluminat và sau đó bổ sung chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion trong một bước trong quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước. Sáng chế có thể cung cấp silic oxit ngâm nước để độn gia cường cao su, mà cho phép đạt được chế phẩm cao su được cải thiện hơn bao giờ hết về khả năng chống mài mòn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su, hữu hiệu để tăng cường sự gia cường cao su diện mà sử dụng kết hợp với chất liên kết silan. Silic oxit ngâm nước theo sáng chế là hữu ích cho việc gia cường các sản phẩm cao su công nghiệp, ví dụ, cho dây curoa và cho gai lốp xe, các sản phẩm này cần phải gia cường cao su (đặc biệt là chống mài mòn).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Silic oxit ngâm nước, được biết đến với tên gọi cacbon trắng, từ lâu đã được sử dụng cùng với muội than làm chất độn gia cường cao su. Silic oxit ngâm nước là tuyệt vời về, ví dụ, khả năng chống lão hóa nhiệt, chống rách, chống nứt uốn, và độ bám dính của cao su lưu hóa. Tuy nhiên, so với muội than, nó có độ phân tán kém hơn, cho độ nhớt hợp chất cao hơn với tỷ lệ pha trộn cao và do đó có khả năng xử lý kém hơn, và trong số các đặc tính cao su nói chung, có hiệu suất gia cường kém hơn (đặc biệt là chống mài mòn). Để giải quyết những hạn chế này, ví dụ, việc cùng trộn lẫn với một chất liên kết silan hoặc vật liệu hỗn hợp hữu cơ khác đã được thực hiện. Tuy nhiên, vẫn chưa thu được silic oxit ngâm nước có thể cung cấp các đặc tính cao su đạt yêu cầu. Do đó, những cải tiến hơn nữa về silic oxit ngâm nước cùng với nghiên cứu về các chế phẩm hỗn hợp cao su rất được mong muốn. Silic oxit ngâm nước có thể cải thiện khả năng chống mài mòn của cao su được bộc lộ, ví dụ, trong tài liệu sáng chế 1 và tài liệu sáng chế 2.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các cuộc điều tra chuyên sâu từ quan điểm kiểm soát cấu trúc lỗ rỗng của silic oxit ngâm nước để tạo điều kiện cho các phân tử cao su xâm nhập vào bên trong các lỗ rỗng trong silic oxit ngâm nước, và từ quan điểm tăng cường độ bền của các liên kết hóa học giữa các phân tử cao su và bề mặt của silica oxit ngâm nước. Kết quả là, họ đã phát hiện ra rằng chế phẩm cao su có khả năng chống mài mòn chưa từng thấy có thể được tạo ra bởi silic oxit ngâm nước trong đó cấu trúc định trước đã được thiết lập cho cấu trúc lỗ rỗng của silic oxit ngâm nước, và đã nộp đơn xin cấp bằng sáng chế dựa trên phát hiện này (tài liệu sáng chế 3).

[Tài liệu sáng chế 1] Đơn sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2000-302912

[Tài liệu sáng chế 2] Đơn sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số H11-236208

[Tài liệu sáng chế 3] Đơn sáng chế Nhật Bản chưa xét nghiệm số 2017-002210

[Tài liệu sáng chế 4] Công bố quốc tế số WO 2013/168424.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Tuy nhiên, liên quan đến các vấn đề môi trường và cân nhắc về năng lượng, các chế phẩm cao su có khả năng chống mài mòn được cải thiện so với các sản phẩm có sẵn cho đến nay đang được yêu cầu tại các thị trường liên quan đến các chế phẩm cao su, ví dụ, thị trường lốp xe. Do đó, có yêu cầu đối với silic oxit ngậm nước dùng để độn gia cường cao su mà có thể tạo ra các chế phẩm cao su như vậy. Ví dụ, có nhu cầu cung cấp silic oxit ngậm nước dùng để độn gia cường cao su mà có thể tạo ra chế phẩm cao su có khả năng chống mài mòn được cải thiện hơn so với silic oxit ngậm nước dùng để độn gia cường cao su được mô tả trong tài liệu sáng chế 3.

Mục đích của sáng chế là đề xuất silic oxit ngậm nước dùng để độn gia cường cao su mà có thể tạo ra chế phẩm cao su có khả năng chống mài mòn được cải thiện so với các chế phẩm sẵn có cho đến nay.

Giải pháp kỹ thuật cho vấn đề

Tập trung vào khả năng phản ứng giữa các chất liên kết silan và silic oxit ngậm nước, các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu từ quan điểm cải thiện hiệu suất gia cường thông qua việc thực hiện sự liên kết hữu hiệu giữa silic oxit ngậm nước và phân tử cao su và còn thông qua độ phân tán tăng cường. Kết quả là phát hiện được rằng mật độ axit rắn trên bề mặt của silic oxit ngậm nước rất quan trọng đối với sự liên kết giữa bề mặt của silic oxit ngậm nước và các phân tử cao su thông qua chất liên kết silan, nhưng khả năng chống mài mòn có thể được cải thiện đáng kể chỉ bằng cách điều chỉnh mật độ axit rắn trên bề mặt. Cũng phát hiện được rằng thông qua việc bổ sung chất hoạt động bề mặt định trước ngoài việc điều chỉnh mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng định trước, có thể tạo ra silic oxit ngậm nước có thể mang lại những cải tiến đáng kể cho cao su dien mà cũng sử dụng chất liên kết silan.

Cụ thể là, các tác giả sáng chế đã phát hiện được rằng, liên quan đến việc đem lại khả năng chống mài mòn cho chế phẩm cao su mà sử dụng thêm chất liên kết silan cho silic oxit ngâm nước, khả năng chống mài mòn mà silic oxit ngâm nước có thể đem lại cho chế phẩm cao su có thể tăng lên đáng kể nhờ bổ sung chất hoạt động bề mặt định trước vào silic oxit ngâm nước có mật độ axit rắn trên bề mặt với khoảng định trước, và bằng cách cải thiện độ phân tán trong cao su của silic oxit ngâm nước có hiệu suất gia cường tuyệt vời cho cao su, thông qua việc sử dụng chất hoạt động bề mặt định trước. Sáng chế đã hoàn thành dựa trên phát hiện này.

Sáng chế là silic oxit ngâm nước được đặc trưng bởi có mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,4 m-mol/m² và chứa chất hoạt động bề mặt định trước. Thông qua việc trộn silic oxit ngâm nước này trong chế phẩm cao su mà cũng sử dụng chất liên kết silan, sáng chế đã thành công trong việc thu được chế phẩm cao su mà khả năng chống mài mòn đã tăng lên đáng kể so với chế phẩm có sẵn cho đến nay.

Đặc tính quan trọng nhất của silic oxit ngâm nước dùng để gia cường cao su theo sáng chế là nó mang lại sự cải thiện đáng kể về khả năng chống mài mòn của chế phẩm cao su vì, để cải thiện khả năng chống mài mòn, nó chứa chất hoạt động bề mặt định trước và có mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng hữu hiệu để thúc đẩy liên kết hóa học với thành phần cao su thông qua các chất liên kết silan.

Sáng chế là như sau.

[1]

Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su được đặc trưng bởi có mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,4 m-mol/m² và bao gồm chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion.

[2]

Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo mục [1], để độn gia cường chế phẩm cao su diện mà sử dụng kết hợp với chất liên kết silan.

[3]

Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo mục [1] hoặc [2], trong đó diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 130 đến 300 m²/g.

[4]

Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo mục [3], trong đó tỷ lệ giữa hàm lượng chất hoạt động bề mặt (phần khối lượng/100 phần khối lượng SiO_2 (tính theo phần chất rắn)) và diện tích bề mặt riêng CTAB (m^2/g) nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,01.

[5]

Phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], phương pháp này bao gồm việc bổ sung muối aluminat trong giai đoạn bất kỳ của quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước và sau đó bổ sung chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion.

[6]

Phương pháp sản xuất theo mục [5], trong đó quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước bao gồm giai đoạn bất kỳ trong số các giai đoạn sau đây: giai đoạn bổ sung axit sau khi hoàn thành việc bổ sung dung dịch nước kiềm silicat, giai đoạn lọc và rửa bằng nước, và giai đoạn sấy khô; và, trong giai đoạn bất kỳ trong số các giai đoạn này, muối aluminat được bổ sung vào và sau đó chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào.

[7]

Phương pháp sản xuất theo mục [5] hoặc [6], trong đó muối aluminat là natri aluminat; natri aluminat có tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nằm trong khoảng từ 1,8 đến 20,0; và nồng độ Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 1,0 đến 16,0% khối lượng.

[8]

Phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [5] đến [7], trong đó chất hoạt động bề mặt được bổ sung ở dạng dung dịch chứa nước nằm trong khoảng từ 20 đến 90% khối lượng tính theo phần chất rắn.

[9]

Phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [5] đến [8], trong đó bước tạo silic oxit ngâm nước trong dung dịch chứa nước bao gồm việc tiến hành phản ứng trung hòa bằng cách bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 90°C vào dung dịch nước kiềm silicat đã được gia nhiệt đến nhiệt độ 70°C đến 90°C và có nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 50 g/L và

độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12, trong khi kiểm soát lượng bổ sung (tỷ lệ) của dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric để tạo ra độ pH cho dung dịch phản ứng nằm trong khoảng từ 10 đến 11, và tiến hành việc bổ sung nói trên cho đến khi nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 50 đến 80 g/L.

Hiệu quả của sáng chế

Khi được trộn vào cao su tự nhiên hoặc cao su tổng hợp, ví dụ, cao su dien, silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo sáng chế có thể cải thiện khả năng gia cường (đặc biệt là khả năng chống mài mòn) của cao su và do đó có thể được ứng dụng một cách hữu ích làm chất độn gia cường cho các sản phẩm cao su công nghiệp, ví dụ như lốp xe, dây curoa, v.v., các sản phẩm này có yêu cầu cao về khả năng chống mài mòn.

Mô tả chi tiết sáng chế

<Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su>

Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo sáng chế được đặc trưng bởi

- (A) có mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,4 m-mol/m² và
- (B) chứa chất hoạt động bề mặt.

Từ quan điểm tạo ra chế phẩm cao su có khả năng gia cường tuyệt vời (đặc biệt là chống mài mòn) với việc bổ sung silic oxit ngâm nước theo sáng chế mà có khả năng phản ứng tuyệt vời với các chất liên kết silan vào chế phẩm cao su này cùng với chất liên kết silan, silic oxit ngâm nước này có mật độ axit rắn trên bề mặt với khoảng định trước (1,8 đến 2,4 m-mol/m²) thay vì có lượng axit rắn trong khoảng định trước.

Các chất liên kết silan thường được sử dụng rộng rãi trong việc trộn silic oxit ngâm nước để làm tăng độ phân tán của silic oxit ngâm nước với cao su. Trong phản ứng giữa silic oxit ngâm nước và chất liên kết silan, các nhóm silanol (-SiOH) được tạo ra đầu tiên bởi phản ứng thủy phân các nhóm có thể thủy phân trong chất liên kết silan, và sự liên kết với bề mặt của silic oxit ngâm nước xảy ra thông qua phản ứng ngưng tụ khử nước giữa các nhóm silanol trong chất liên kết silan và các nhóm silanol có trên bề mặt của silic oxit ngâm nước. Đã biết đối với các phản ứng này là các phản ứng thường được thúc đẩy trong điều kiện axit hoặc kiềm.

Đã biết rằng khi một nguyên tử không đồng nhất, chẳng hạn như nhôm, được kết hợp trong silic oxit ngâm nước, axit rắn được tạo ra do sự khoanh vùng điện tích xung quanh nguyên tử này. Khi axit rắn có mặt trên bề mặt của silic oxit ngâm nước, thì đó là axit rắn bề mặt và thu được hiệu ứng xúc tác axit.

Axit rắn bề mặt tạo ra tác động xúc tác ở bề mặt silic oxit ngâm nước và có thể được mong đợi là thúc đẩy phản ứng giữa silic oxit ngâm nước và chất liên kết silan. Cũng có những ví dụ về các nghiên cứu trong quá khứ về lượng axit rắn bề mặt. Tuy nhiên, đối với sáng chế, cho rằng sự phân phối ở mức mật độ nhất định trên bề mặt silic oxit ngâm nước là rất quan trọng từ quan điểm về hoạt động của axit rắn bề mặt làm chất xúc tác. Do đó, mong muốn đối với hiệu ứng xúc tác này là khi axit rắn có mặt ở mật độ nhất định trên bề mặt silic oxit ngâm nước, liên kết giữa silic oxit ngâm nước và chất liên kết silan sẽ được phát huy và hiệu quả tăng cường gia cường sẽ đạt được khi trộn với cao su.

Tuy nhiên, theo kết quả nghiên cứu của các tác giả sáng chế, trong khi, như được thể hiện trong ví dụ tham chiếu 1, thu được một số hiệu quả tăng cường gia cường (so với silic oxit ngâm nước trong ví dụ so sánh 1) do sự có mặt của axit rắn ở mật độ nhất định trên bề mặt silic oxit ngâm nước, không thu được hiệu quả tăng cường gia cường đáng kể với mong muốn nêu trên khi trộn với cao su. Trái lại, kết quả của ví dụ tham chiếu 1 cho thấy độ phân tán giảm so với việc sử dụng silic oxit ngâm nước trong ví dụ so sánh 1, và thí nghiệm của ví dụ tham chiếu 2 được thực hiện với dự đoán rằng sự cải thiện về độ phân tán có khả năng đem lại hiệu quả tăng cường gia cường. Cụ thể là, việc cùng sử dụng chất hoạt động bề mặt được thực hiện với mục tiêu cải thiện độ phân tán của silic oxit ngâm nước khi trộn với cao su. Tuy nhiên, như được thể hiện trong ví dụ tham chiếu 2, không thu được hiệu quả tăng cường độ phân tán thỏa đáng cho các điều kiện trong ví dụ tham chiếu 2 và cũng không thu được hiệu quả tăng cường gia cường.

Để đáp ứng điều này, và do sự kiểm soát mật độ axit rắn trên bề mặt, việc bổ sung chất hoạt động bề mặt định trước vào silic oxit ngâm nước bị suy giảm độ phân tán ở giai đoạn trước khi trộn cao su đã được theo đuổi. Do đó, đã phát hiện được rằng trong khi không thấy sự cải thiện đáng kể về độ phân tán (giống như ví dụ so sánh 2), khả năng chống mài mòn có thể được cải thiện đáng kể, như được thể hiện trong các ví dụ từ 1 đến 6. Giả thuyết rằng với silic oxit ngâm nước theo sáng chế, chất hoạt động bề

mặt định trước sẽ hấp phụ lên bề mặt của silic oxit ngâm nước và do đó sự kết tụ của silic oxit ngâm nước được ngăn chặn và độ phân tán được cải thiện; tuy nhiên, mức độ cải thiện về khả năng chống mài mòn mang lại là đáng kể và vượt xa mong đợi.

Việc bổ sung chất hoạt động bề mặt được biết đến rộng rãi như là một phương pháp để ngăn chặn hoặc làm ngừng sự kết tụ của silic oxit ngâm nước, và chất hoạt động bề mặt đã được sử dụng bằng cách bổ sung vào trong quá trình trộn cao su và bằng cách bổ sung vào silic oxit ngâm nước trước (tài liệu sáng chế 4). Tuy nhiên, hợp chất nhôm, mà tăng cường sự kết tụ, và chất hoạt động bề mặt, mà được sử dụng để cải thiện độ phân tán, cho đến nay không được sử dụng đồng thời trong quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước. Các tác giả sáng chế đã phát hiện được rằng, bằng cách sử dụng chúng trong sản xuất silic oxit ngâm nước bằng phương pháp phù hợp và bằng cách kiểm soát mật độ axit rắn bề mặt trong khoảng định trước và sử dụng chất hoạt động bề mặt định trước, khả năng phản ứng của silic oxit ngâm nước với chất liên kết silan và độ phân tán của silic oxit ngâm nước trong các chế phẩm cao su đều được cải thiện và thu được hiệu suất gia cường cao su lớn hơn và cải thiện khả năng chống mài mòn.

Với silic oxit ngâm nước theo sáng chế, vì chất hoạt động bề mặt đã được hấp phụ lên bề mặt trước, nên hiệu quả ức chế kết tụ tối đa hoặc hiệu quả phân tán có thể được biểu hiện với lượng bổ sung ở giới hạn tối thiểu cần thiết khi silic oxit ngâm nước phân tán trong cao su. Do đó, các tính chất của chất hoạt động bề mặt (hiệu quả phân tán silic oxit ngâm nước) có thể được sử dụng hiệu quả hơn so với trong phương pháp đã được sử dụng cho đến nay để bổ sung chất hoạt động bề mặt trong quá trình trộn cao su.

Mật độ axit rắn bề mặt của silic oxit ngâm nước có thể được xác định cho sáng chế như sau từ lượng axit rắn bề mặt và diện tích bề mặt riêng CTAB.

Xác định lượng axit rắn bề mặt:

10 giọt dung dịch benzen chứa chất chỉ thị Methyl Red đã được điều chỉnh thành 0,5 m-mol/L được bổ sung từng giọt vào khoảng 0,1 g silic oxit ngâm nước đã được sấy khô trong 2 giờ ở 105°C, và 5 mL benzen cũng được bổ sung vào. Việc chuẩn độ được thực hiện bằng cách sử dụng dung dịch benzen chứa n-butylamin đã được điều chỉnh thành 50 m-mol/L, và lượng axit rắn bề mặt trên 1 g silic oxit ngâm nước được xác định từ lượng bổ sung n-butylamin tại thời điểm đổi màu sang màu vàng.

Lượng axit rắn trong silic oxit ngâm nước theo sáng chế để tạo ra mật độ axit rắn bề mặt định trước, trong khi cũng tùy thuộc vào diện tích bề mặt riêng CTAB, thích hợp là nằm trong khoảng từ 300 đến 500 m-mol/g chẳng hạn.

Xác định diện tích bề mặt riêng CTAB:

Việc xác định được thực hiện dựa trên JIS K 6430 (Các thành phần hợp chất cao su - Silic oxit - Các phương pháp thử nghiệm). Diện tích bề mặt riêng CTAB là giá trị (m^2/g) được xác định từ lượng hấp phụ đối với silic oxit ngâm nước bằng cách sử dụng $35 \text{ \AA}^2$ cho diện tích mặt cắt hấp phụ của phân tử CTAB.

Diện tích bề mặt riêng CTAB cho silic oxit ngâm nước theo sáng chế để tạo ra mật độ axit rắn bề mặt định trước, trong khi cũng tùy thuộc vào lượng axit rắn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 130 đến 300 m^2/g , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến 290 m^2/g , và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 170 đến 280 m^2/g .

Thường biết rằng một vị trí axit rắn bề mặt được hình thành khi một nguyên tử có hóa trị hoặc độ âm điện khác nhau có mặt trên bề mặt silic oxit ngâm nước. Các tác giả sáng chế cho rằng axit rắn này có trên bề mặt silic oxit ngâm nước có thể cải thiện hiệu suất gia cường thông qua liên kết hóa học giữa các phân tử cao su và bề mặt silic oxit ngâm nước thông qua chất liên kết silan.

Al, Ti và Mg là những ví dụ về các ion kim loại tạo ra các vị trí axit rắn thông qua việc kết hợp vào silic oxit ngâm nước, trong khi nhôm có lợi khi xem xét tính dễ thu được, độ ổn định, và v.v.. Ngoài ra, nguồn nhôm được sử dụng trong sản xuất silic oxit ngâm nước tốt hơn là kiềm do sự ăn mòn tương ứng của bề mặt silic oxit ngâm nước và sự kết hợp hiệu quả, trong khi muối aluminat được ưu tiên và việc sử dụng natri aluminat là lợi thế nhất.

Khi mật độ axit rắn bề mặt nhỏ hơn 1,8 m-mol/ m^2 theo sáng chế, hiệu quả thúc đẩy phản ứng với chất liên kết silan là không đủ và do đó, thu được hiệu quả cải thiện khả năng chống mài mòn là bằng hoặc tốt hơn so với giải pháp kỹ thuật đã biết. Trái lại, mật độ axit rắn bề mặt lớn hơn 2,4 m-mol/ m^2 là bất lợi vì khả năng phản ứng sau đó là quá cao và nguy cơ phát sinh là chất liên kết silan sẽ trải qua phản ứng tại chỗ. Mật độ axit rắn bề mặt tốt hơn là không nhỏ hơn 1,8 m-mol/ m^2 và không lớn hơn 2,35 m-mol/ m^2 .

Các loại chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào được mô tả trong phần sau, nhưng chúng chỉ giới hạn ở chất hoạt động bề mặt cation và/hoặc không ion được bổ sung vào silic oxit ngâm nước theo sáng chế. Chất hoạt động bề mặt cation và chất hoạt động bề mặt không ion mỗi loại có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc có thể được sử dụng kết hợp.

Chất hoạt động bề mặt cation nêu trên là chất hoạt động bề mặt có điện tích dương khi được hòa tan trong nước, và có thể được minh họa bằng muối amoni bậc bốn, muối amoni bậc ba, muối amoni bậc hai, muối amoni bậc nhất, muối pyridini, và muối amin. Các ví dụ về chất hoạt động bề mặt cation có sẵn trên thị trường là Quartamin (Kao Corporation) và Catiogen (DKS Co., Ltd.). Tuy nhiên, ví dụ này không được hiểu là giới hạn ở các chất hoạt động bề mặt cation trước đó.

Chất hoạt động bề mặt không ion nêu trên là chất hoạt động bề mặt có nhóm ưa nước không bị ion hóa khi hòa tan trong nước, và có thể được ví dụ bằng polyetylen glycol alkyl ete, este axit béo polyetylen glycol, alkyl glycosit, alkanolamit của axit béo, glyxerol/este axit béo, alkyl glyxeryl ete, sorbitan/este axit béo, polyetylen glycol sorbitan/este axit béo, este axit béo sucroza, polyoxyetylen tridexyl ete, polyoxyetylen oleyl ete, polyoxyetylen alkyl ete, polyvinylpyrrolidon, polyoxyalkylen lauryl ete, và polyoxyetylen phenyl ete. Các chất hoạt động bề mặt không ion có sẵn trên thị trường có thể được minh họa bởi Emulgen (Kao Corporation) và Noigen (DKS Co., Ltd.). Tuy nhiên, ví dụ này không được hiểu là giới hạn ở các chất hoạt động bề mặt không ion trước đó.

Lượng chất hoạt động bề mặt cho silic oxit ngâm nước theo sáng chế nên là lượng có thể đảm bảo độ phân tán mà không cản trở phản ứng qua trung gian axit rắn bề mặt với chất liên kết silan, nhưng về mặt khác thì không phải là điều cần cân nhắc. Tỷ lệ giữa lượng chất hoạt động bề mặt tính theo phần chất rắn trên 100 phần khối lượng silic oxit ngâm nước (phần khối lượng/100 phần khối lượng SiO_2) và diện tích bề mặt riêng CTAB (m^2/g) có thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,010 và thuận lợi là nằm trong khoảng từ 0,002 đến 0,009.

Trong một ví dụ về phương pháp tính toán lượng chất hoạt động bề mặt tính theo phần chất rắn, và, ví dụ, lấy trường hợp của silic oxit ngâm nước có bề mặt riêng CTAB là $250 \text{ m}^2/\text{g}$, lượng bổ sung (tính theo phần chất rắn) của chất hoạt động bề mặt trên 100

phần khối lượng của silic oxit ngâm nước có thể được tính toán nằm trong khoảng từ $250 \times 0,001$ đến $250 \times 0,01 = 0,25$ đến 2,5 (phần khối lượng).

Loại chất hoạt động bề mặt phải là chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion để hấp phụ hiệu quả lên bề mặt của silic oxit ngâm nước, và không thấy hiệu quả phân tán thỏa đáng với chất hoạt động bề mặt anion.

Việc xử lý ướt bằng chất hoạt động bề mặt theo phương pháp được mô tả dưới đây được ưu tiên để xử lý đồng nhất bề mặt silic oxit ngâm nước. Trong trường hợp xử lý khô trong đó chất hoạt động bề mặt được trộn trực tiếp với bột khô của silic oxit ngâm nước, không chỉ tác dụng ngăn ngừa sự kết tụ do sấy khô không tăng thêm, mà việc xử lý không đồng nhất sẽ được tạo điều kiện thuận lợi để xảy ra và không thu được hiệu quả tăng cường độ phân tán thỏa đáng.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế thể hiện hiệu quả đặc biệt xuất sắc khi được sử dụng để độn gia cường cho các chế phẩm cao su dien mà cũng sử dụng chất liên kết silan. Các ví dụ về chất liên kết silan và chế phẩm cao su dien được nêu dưới đây.

<Phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước>

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế được sản xuất bằng phương pháp bao gồm việc bổ sung, trong bất kỳ giai đoạn nào của quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước, muối aluminat và sau đó là chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion. Tốt hơn, nếu muối aluminat là natri aluminat, từ quan điểm dễ thu được.

Ví dụ, quy trình sản xuất silic oxit ngâm nước bao gồm giai đoạn bất kỳ trong số các giai đoạn sau đây: giai đoạn bổ sung axit sau khi hoàn thành việc bổ sung dung dịch nước kiềm silicat, giai đoạn lọc và rửa bằng nước, và giai đoạn sấy khô; và, trong giai đoạn bất kỳ trong số các giai đoạn này, muối aluminat, tốt hơn là natri aluminat, và sau đó là chất hoạt động bề mặt có thể được bổ sung vào. Natri aluminat tốt hơn là có tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nằm trong khoảng từ 1,8 đến 20,0; và nồng độ Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 1,0 đến 16,0% khối lượng. Chất hoạt động bề mặt tốt hơn là được bổ sung dưới dạng dung dịch nước nằm trong khoảng từ 20 đến 90% khối lượng tính theo phần chất rắn.

Bước tạo ra silic oxit ngâm nước trong dung dịch nước trong quy trình sản xuất nêu trên có thể bao gồm, ví dụ, tiến hành phản ứng trung hòa bằng cách bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 90°C

vào dung dịch nước kiềm silicat đã được gia nhiệt đến nhiệt độ 70°C đến 90°C và có nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 50 g/L và độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12, trong khi kiểm soát lượng bổ sung (tỷ lệ) của dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric để tạo ra độ pH cho dung dịch phản ứng nằm trong khoảng từ 10 đến 11, và tiến hành việc bổ sung nói trên cho đến khi nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 50 đến 80 g/L.

Thông thường, biết rằng phương pháp ướt để sản xuất silic oxit ngâm nước theo sáng chế được thực hiện bằng cách cho dung dịch nước kiềm silicat phản ứng với axit vô cơ (thường là axit sulfuric). Phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước theo sáng chế cũng chủ yếu dựa trên phương pháp này. Phương pháp axit sulfuric dư, mà làm giảm dần độ pH từ đầu đến cuối phản ứng, là phương án được đặc biệt ưu tiên vì nó dễ dàng tạo ra silic oxit ngâm nước có thể phân tán cao có diện tích bề mặt CTAB cao; tuy nhiên, không có sự giới hạn ở phương pháp này. Phương pháp bổ sung nhôm và phương pháp bổ sung chất hoạt động bề mặt cũng là quan trọng để thực hiện mục đích của sáng chế.

Các ví dụ cụ thể về mỗi bước được nêu sau đây.

(a) Bước tạo ra silic oxit trong dung dịch nước bằng cách tiến hành phản ứng trung hòa bằng cách bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 90°C vào dung dịch nước kiềm silicat đã được gia nhiệt đến nhiệt độ 70°C đến 90°C và có nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 50 g/L và độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12, trong khi kiểm soát lượng bổ sung (tỷ lệ) của dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric để tạo ra độ pH cho dung dịch phản ứng nằm trong khoảng từ 10 đến 11, và tiến hành việc bổ sung nói trên cho đến khi nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 50 đến 80 g/L.

(b) Bước thu được kết tủa bằng cách dùng bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và tiếp tục bổ sung axit sulfuric cho đến khi pH của dung dịch phản ứng đạt 5 hoặc thấp hơn.

(c) Bước thu được bánh lọc bằng cách lọc và rửa kết tủa thu được.

(d) Bước tùy ý khác là nhũ tương hóa bánh lọc thu được trong bước (c).

(e) Bước thu được bột silic oxit ngâm nước bằng cách sấy khô bánh lọc thu được hoặc huyền phù đặc dạng nhũ tương và nghiền.

Nhôm và chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào trong bước bất kỳ trong số các bước (b) đến bước (d). Bước sau khi hoàn thành bước (a), nghĩa là, từ bước (b) trở đi, được ưu tiên vì trong trường hợp bổ sung vào bước (a), là giai đoạn phản ứng, cấu trúc kết tụ của silic oxit ngâm nước có thể bị thay đổi và độ phân tán của silic oxit ngâm nước có thể bị suy giảm.

Tốt hơn là chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào ít nhất là trước khi sấy trong bước (e) vì sau đó nó cũng có thể ngăn ngừa sự kết tụ trong quá trình sấy.

Muối aluminat được ưu tiên vì nguồn nhôm, và natri aluminat là tối ưu. Silic oxit ngâm nước hòa tan với lượng vết trong các dung dịch kiềm yếu, và do đó, việc bổ sung dung dịch Al_2O_3 kiềm yếu như natri aluminat dẫn đến sự hòa tan chỉ bề mặt của silic oxit ngâm nước và tạo điều kiện cho sự hấp thu của nhôm.

Ngoài ra, việc bổ sung natri aluminat được điều chỉnh theo tỷ lệ mol từ 1,8 đến 20,0 và nồng độ Al_2O_3 từ 1,0 đến 16,0% khối lượng được ưu tiên nhất vì các lý do được đưa ra dưới đây, và, để xử lý đồng nhất bề mặt silic oxit ngâm nước, sự hấp thu của bề mặt silic oxit ngâm nước được thực hiện theo mong muốn bằng cách tiến hành bổ sung ướt và khuấy trong ít nhất 5 phút sau khi bổ sung.

Sự hợp nhất nhôm bởi bề mặt silic oxit ngâm nước là thỏa đáng khi nồng độ Al_2O_3 của natri aluminat ít nhất là 1,0% khối lượng, trong khi sự kết tụ của silic oxit ngâm nước khi bổ sung cũng không được tạo ra với mức không lớn hơn 16,0% khối lượng. Mặc dù đã biết đối với natri aluminat rằng quá trình thủy phân và/hoặc kết tinh có thể xảy ra tùy thuộc vào nồng độ Al_2O_3 và tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong dung dịch nước, dung dịch nước natri aluminat ổn định thu được khi tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ít nhất là 1,8 ở nồng độ Al_2O_3 từ 1,0 đến 16,0% khối lượng. Tỷ lệ mol cao hơn không tạo điều kiện thu được dung dịch ổn định, nhưng tỷ lệ mol cao hơn cũng tạo ra độ kiềm mạnh hơn. Việc xảy ra sự kết tụ silic oxit ngâm nước không phải là vấn đề đáng lo ngại khi tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ không lớn hơn 20,0. Tỷ lệ mol thấp hơn được ưu tiên trong khoảng mà thu được natri aluminat ổn định.

Chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào sau khi muối aluminat đã được bổ sung vào. Ưu tiên bổ sung chất hoạt động bề mặt trong đó nồng độ tính theo phần chất rắn đã được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 20 đến 90% khối lượng. Để xử lý đồng nhất bề mặt của silic oxit ngâm nước, chất hoạt động bề mặt phải được bổ sung vào huyền phù

đặc (xử lý ướt) và việc xử lý đồng nhất bề mặt silic oxit ngâm nước được thực hiện theo mong muốn bằng cách khuấy trong ít nhất 5 phút sau khi thêm.

Chất hoạt động bề mặt trải qua quá trình hấp phụ tốt vào bề mặt của silic oxit ngâm nước khi nồng độ của chất hoạt động bề mặt tính theo phần chất rắn ít nhất là 20% khối lượng, trong khi không quá 90% khối lượng bề mặt của silic oxit ngâm nước được xử lý đồng nhất và tác dụng ức chế sự kết tụ có thể được thể hiện thỏa đáng. Ngay cả trong trường hợp bổ sung vào huyền phù đặc trong bước (d) nêu trên, việc bổ sung có thể được thực hiện mà không xảy ra hiện tượng như gelatin hóa khi sử dụng khoảng nồng độ được chỉ định. Sau khi bổ sung, việc khuấy trộn được thực hiện theo mong muốn trong ít nhất 5 phút để chất hoạt động bề mặt được phân bố đồng đều trên bề mặt silic oxit ngâm nước và ức chế sự kết tụ của silic oxit ngâm nước.

Thứ tự bổ sung và phương pháp bổ sung muối aluminat (ví dụ, muối natri) và chất hoạt động bề mặt là quan trọng đối với sáng chế. Khi trình tự bổ sung muối aluminat và bổ sung chất hoạt động bề mặt bị đảo ngược trong phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước theo sáng chế, sự hình thành axit rắn nhờ sự hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước bị ức chế bởi chất hoạt động bề mặt và do đó không thu được silic oxit ngâm nước có hiệu quả tăng cường khả năng chống mài mòn mong muốn.

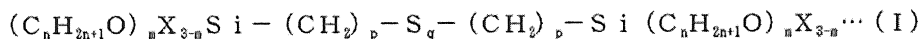
Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể được sử dụng để độn gia cường nhiều chế phẩm cao su, nhưng tốt hơn là được sử dụng để độn gia cường cao su diên. Đối với các ứng dụng của chế phẩm cao su, nó có thể được sử dụng rộng rãi trong các ngành cao su công nghiệp, trong đó yêu cầu khả năng chống mài mòn, ví dụ, lốp xe, dây curoa, v.v..

Không có giới hạn cụ thể về chế phẩm cao su có thể sử dụng silic oxit ngâm nước theo sáng chế, và cao su có thể là chế phẩm cao su chứa cao su tự nhiên (natural rubber-NR) hoặc cao su tổng hợp diên hoặc hỗn hợp của chúng. Cao su tổng hợp có thể được minh họa bằng cao su tổng hợp polyisopren (IR), cao su polybutadien (BR), cao su styren-butadien (SBR) và cao su acrylonitril-butadien (NBR). Hiệu quả tăng cường khả năng chống mài mòn của silic oxit ngâm nước theo sáng chế là đặc biệt đáng kể với các chế phẩm cao su có chứa cao su tổng hợp diên và cũng sử dụng chất liên kết silan. Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể được pha trộn với, ví dụ, 5 đến 100 phần khối

lượng trên 100 phần khối lượng của cao su tự nhiên và/hoặc cao su tổng hợp dien. Tuy nhiên, ví dụ này không được hiểu là giới hạn ở tỷ lệ đó.

Chế phẩm cao su này có thể có chất liên kết silan được bổ sung vào đó. Chất liên kết silan có thể được minh họa bằng các chất liên kết silan được sử dụng trong các chế phẩm cao su, và có thể, ví dụ, ít nhất là một trong các chất liên kết silan được thể hiện bằng các công thức (I) đến (III) sau đây.

[C1]



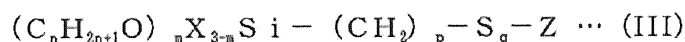
(Trong công thức này, X là nguyên tử clo hoặc nhóm alkyl có 1 đến 3 nguyên tử cacbon; n là số nguyên từ 1 đến 3; m là số nguyên từ 1 đến 3; p là số nguyên từ 1 đến 9; và q là số nguyên bằng hoặc lớn hơn 1 và có thể có phân phối.)

[C2]



(Trong công thức này, X là nguyên tử clo hoặc nhóm alkyl có 1 đến 3 nguyên tử cacbon; Y là nhóm mercapto, nhóm vinyl, nhóm amin, nhóm imit, nhóm glycidoxo, nhóm metacryloxy, hoặc nhóm epoxy; n là số nguyên từ 1 đến 3; m là số nguyên từ 1 đến 3; và p là số nguyên từ 1 đến 9.)

[C3]



(Trong công thức này, X là nguyên tử clo hoặc nhóm alkyl có 1 đến 3 nguyên tử cacbon; Z là nhóm benzothiazolyl, nhóm N,N-dimethylthiocarbamoyl, hoặc nhóm metacrylat; n là số nguyên từ 1 đến 3; m là số nguyên từ 1 đến 3; p là số nguyên từ 1 đến 9; và q là số nguyên bằng hoặc lớn hơn 1 và có thể có phân phối.)

Chất liên kết silan có thể được minh họa cụ thể bằng bis(3-trietoxysilylpropyl)polysulfua, γ -mercaptopropyltrimetoxysilan, γ -mercaptopropyltrietoxysilan, γ -aminopropyltrimetoxysilan, γ -aminopropyltrietoxysilan, vinyltrimetoxysilan, vinyltrietoxysilan, γ -glycidoxypropyltrimetoxysilan, γ -glycidoxypropylmetyldietoxysilan, 3-

trimetoxysilylpropyl-N,N-dimethylcarbamoyltetrasulfua, 3-trimetoxysilylpropylbenzothiazolyltetrasulfua, và 3-trimetoxysilylpropyl metacrylat monosulfua. Lượng pha trộn cho chất liên kết silan, được biểu thị liên quan đến khối lượng của silic oxit ngậm nước, ví dụ, từ 1 đến 20% khối lượng và tốt hơn là 2 đến 15% khối lượng. Tuy nhiên, ví dụ này không được hiểu là giới hạn ở lượng đó.

Khi silic oxit ngậm nước theo sáng chế được sử dụng trong chế phẩm cao su, các thành phần hỗn hợp thường được sử dụng trong ngành cao su, ví dụ, muội than, chất làm mềm (sáp, dầu), chất chống oxy hóa, chất lưu hóa, chất tăng tốc lưu hóa, chất cùng tăng tốc lưu hóa, và v.v., cũng có thể được pha trộn trên cơ sở tùy ý nếu thích hợp, ngoài cao su và chất liên kết silan đã được mô tả ở trên. Chế phẩm cao su có thể được điều chế, bằng cách sử dụng máy trộn như máy trộn Banbury, từ thành phần cao su nêu trên, silic oxit ngậm nước theo sáng chế, và chất liên kết silan và các thành phần hỗn hợp cao su, muội than nêu trên, và v.v. được pha trộn trên cơ sở tùy ý.

Các chế phẩm cao su mà hợp nhất silic oxit ngậm nước theo sáng chế có thể được sử dụng một cách thuận lợi cho các sản phẩm cao su như lốp xe, băng tải, và v.v., và các sản phẩm cao su, ví dụ, lốp xe, băng tải, và v.v., sau đó sẽ thể hiện sự gia cường, khả năng chống mài mòn tuyệt vời, và v.v..

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ và các ví dụ so sánh được mô tả trong phần sau đây để mô tả cụ thể sáng chế, nhưng tất nhiên là không có sự giới hạn ở hoặc bởi các ví dụ này. Các giá trị vật lý khác nhau của silic oxit ngậm nước được xác định bằng cách sử dụng các phương pháp sau đây.

- **Lượng/mật độ của axit rắn bề mặt**

10 giọt dung dịch benzen chứa chất chỉ thị Methyl Red đã được điều chỉnh thành 0,5 m-mol/L được bổ sung nhỏ giọt vào khoảng 0,1 g silic oxit ngậm nước đã được sấy khô trong 2 giờ ở 105°C, và 5 mL benzen cũng được bổ sung vào. Việc chuẩn độ được tiến hành bằng cách sử dụng dung dịch benzen chứa n-butylamin đã được điều chỉnh thành 50 m-mol/L, và lượng axit rắn bề mặt được xác định từ lượng bổ sung n-butylamin tại thời điểm đổi màu thành màu vàng. Mật độ axit rắn bề mặt được tính toán bằng cách chia lượng axit rắn bề mặt cho diện tích bề mặt riêng CTAB.

- Diện tích bề mặt riêng CTAB

Phương pháp này được tiến hành dựa vào JIS K 6430 (Các thành phần hỗn hợp cao su – Silic oxit – Phương pháp thử nghiệm). Tuy nhiên, các tính toán được thực hiện bằng cách sử dụng $35 \text{ \AA}^2$ cho diện tích mặt cắt hấp phụ của phân tử CTAB.

- Điều chế các hỗn hợp

Các mẫu để thử nghiệm cao su được điều chế bằng cách sử dụng quy trình trộn sau đây và các hỗn hợp được nêu trong bảng 1.

(i) 700 g polyme được nghiền (30 giây) bằng máy trộn Banbury 1.7-L (Kobe Steel, Ltd.), vật liệu hỗn hợp A trong bảng 1 được bổ sung vào, áp suất động và tốc độ quay được điều chỉnh để cung cấp nhiệt độ hỗn hợp khi xả từ 140°C đến 150°C , và việc trộn được thực hiện trong khoảng 5 phút rồi xả.

(ii) Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, vật liệu hỗn hợp B trong bảng 1 được bổ sung vào và việc trộn được thực hiện trong khoảng 1 phút rồi xả (nhiệt độ khi xả được thực hiện không quá 100°C), việc tạo tấm được thực hiện với máy cán trần 8 inso, và các tính chất của vật liệu chưa lưu hóa và cao su lưu hóa được xác định.

[Bảng 1]

Hỗn hợp		Lượng trộn
Polyme	SBR ^{*1}	80
	IR ^{*2}	20
Vật liệu hỗn hợp A	Silic oxit ngâm nước	45
	Axit stearic	2
	Chất liên kết silan ^{*3}	các lượng khác nhau
Vật liệu hỗn hợp B	Oxit kẽm	3
	Chất chống oxy hóa ^{*4}	1
	Chất tăng tốc lưu hóa 1 ^{*5}	1,2
	Chất tăng tốc lưu hóa 2 ^{*6}	1,5
	Lưu huỳnh	1,5

Đơn vị trong bảng là phr (phần khối lượng trên 100 phần khối lượng polyme).

*1 SBR: SL-552 từ JSR Corporation

*2 IR: IR2200 từ JSR Corporation

*3 Chất liên kết silan: KBE-846 (bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulfua) từ Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

*4 Chất chống oxy hóa: Nocrac 810NA (N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin) từ Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

*5 Chất tăng tốc lưu hóa 1: chất tăng tốc lưu hóa Nocceler D (1,3-diphenylguanidin) từ Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

*6 Chất tăng tốc lưu hóa 2: Nocceler CZ (N-xyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid) từ Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

- Các tính chất của cao su chưa lưu hóa (Thời gian lưu hóa sớm t5)

Tính chất này được xác định bằng rôto L ở 125°C bằng cách sử dụng nhớt kế VR-1132 Mooney (Ueshima Seisakusho Co., Ltd.).

- Các tính chất của cao su lưu hóa (độ bền kéo đứt)

Việc xác định được thực hiện dựa vào phương pháp thử nghiệm JIS.

Thử nghiệm độ phân tán

Việc xác định được thực hiện bằng cách sử dụng DisperGrader từ OptiGrade AB. Độ phóng đại gấp trăm lần và thang đo E được sử dụng.

Điều này được xác định là chỉ số phân tán so với 100 cho giá trị X của ví dụ so sánh 1. Giá trị cao hơn của chỉ số cho thấy độ phân tán tốt hơn.

- Thử nghiệm ăn mòn

Việc xác định được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm mài mòn Akron. Tổn thất do mài mòn được đo ở góc nghiêng 15° và tải trọng 6 pao tại 1000 vòng quay cho số lần quay thử nghiệm. Các kết quả đo được xác định là chỉ số chống mài mòn bằng cách sử dụng ví dụ so sánh 1 là 100. Chỉ số cao hơn cho thấy khả năng chống mài mòn tốt hơn.

Các đánh giá trong sáng chế tập trung vào độ phân tán và khả năng chống mài mòn, và chỉ số phân tán ít nhất 100 và chỉ số chống mài mòn ít nhất 150 được ghi bằng A, trong khi chỉ số phân tán ít nhất là 100 và chỉ số chống mài mòn ít nhất 180 được ghi bằng S. Chỉ số phân tán ít nhất là 100 và chỉ số chống mài mòn ít nhất 100 nhưng dưới 140 được coi là có hiệu lực cải thiện không đầy đủ và được ghi bằng B. Khi chỉ số phân tán hoặc chỉ số chống mài mòn nhỏ hơn 100, hiệu ứng cải thiện không được thấy và điều này được ghi bằng C.

(Ví dụ 1)

80 L nước và 14 L dung dịch nước natri silicat (SiO_2 150 g/L, tỷ lệ khối lượng $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$) được đưa vào bình bằng thép không gỉ có vỏ bọc 240 L có lắp cánh khuấy và việc gia nhiệt được thực hiện và nhiệt độ được đưa đến 82°C . Tại thời điểm này, nồng độ SiO_2 là 22 g/L và độ pH là 11,5.

Trong khi duy trì nhiệt độ $82^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, dung dịch này được bổ sung dung dịch nước natri silicat cùng loại như mô tả ở trên và axit sulfuric (18,4 mol/L), và axit sulfuric được bổ sung vào với lượng dư để tại thời điểm 100 phút, nồng độ SiO_2 là 65 g/L và độ pH là 10,9. Sau 100 phút, dừng bổ sung natri silicat.

Sau khi hoàn thành phản ứng trung hòa đã định trước, axit sulfuric giống như trên được bổ sung vào để đưa pH về 3,0 và thu được kết tủa. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được được lọc và rửa bằng nước để thu được bánh lọc. Bánh lọc thu được được nhũ tương hóa. Để xử lý đồng nhất bề mặt của silic oxit ngâm nước, huyền phù đặc đã nhũ tương hóa được bổ sung dung dịch nước natri aluminat được điều chế với tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 5,9 và nồng độ Al_2O_3 là 5,0% khối lượng, trong khoảng thời gian đủ để tạo ra 0,8% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Bằng cách bổ sung natri aluminat có nồng độ Al_2O_3 đủ thấp như vậy, bề mặt của silic oxit ngâm nước có thể được xử lý đồng nhất, và lượng lớn nhôm được hợp nhất vào bề mặt silic oxit ngâm nước. Sau khi khuấy trong 10 phút và hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước, cation A (chất hoạt động bề mặt cation: polydiallyldimethylamonium clorua), được điều chế với nồng độ phần chất rắn 20% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 1,4% cho tỷ lệ chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc khuấy được thực hiện trong 10 phút. Sau đó, sấy khô để tạo ra silic oxit ngâm nước, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ 2)

80 L nước và 3,5 L dung dịch nước natri silicat (SiO_2 150 g/L, tỷ lệ khối lượng $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$) được đưa vào bình bằng thép không gỉ có vỏ bọc 240 L có lắp cánh khuấy và việc gia nhiệt được thực hiện và nhiệt độ được đưa đến 72°C . Tại thời điểm này, nồng độ SiO_2 là 6,0 g/L và độ pH là 10,9.

Trong khi duy trì nhiệt độ $72^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ và độ pH là 10,9, dung dịch này được bổ sung dung dịch nước natri silicat thuộc loại giống như mô tả ở trên và axit sulfuric (18,4 mol/L) để tại thời điểm 100 phút nồng độ SiO_2 là 65 g/L. Sau 100 phút, chỉ dừng việc bổ sung natri silicat.

Sau khi hoàn thành phản ứng trung hòa định trước, axit sulfuric cùng loại được bổ sung vào để đưa pH về 3,0 và thu được kết tủa. Sản phẩm phản ứng thu được sau đó được lọc và rửa bằng nước để thu được bánh lọc. Bánh lọc thu được được nhũ tương hóa. Huyền phù đặc đã nhũ tương hóa được bổ sung dung dịch nước natri aluminat được điều chế với tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 3,0 và nồng độ Al_2O_3 là 10,0% khối lượng, trong khoảng thời gian đủ để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Sau khi khuấy trong 5 phút và hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước, cation B (chất hoạt động bề mặt cation: stearylamin axetat), được điều chế với phần chất rắn là 40% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc khuấy được thực hiện trong 5 phút. Sau đó, sấy khô để tạo ra silic oxit ngâm nước, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ 3)

Phản ứng được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp giống như trong ví dụ 2, và chỉ dừng việc bổ sung natri silicat ở 100 phút. Trong khi bổ sung axit sulfuric cùng loại, dung dịch nước natri aluminat được điều chế với tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 3,0 và nồng độ Al_2O_3 là 10,0% khối lượng được bổ sung vào để tạo ra 0,8% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Sau khi khuấy trong 5 phút và hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước, cation A, được điều chế với phần chất rắn là 50% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 0,5% cho tỷ lệ khối lượng chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc khuấy được thực hiện trong 5 phút hoặc lâu hơn.

Việc bổ sung axit sulfuric cùng loại cũng được tiếp tục sau khi hoàn thành việc bổ sung chất hoạt động bề mặt để đưa độ pH đến 3,0 và thu được chất kết tủa. Sau đó,

sản phẩm phản ứng được lọc và rửa bằng nước để thu được bánh lọc. Bánh lọc thu được được sấy khô để tạo ra silic oxit ngâm nước, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ 4)

85 L nước và 6,0 L dung dịch nước natri silicat (SiO_2 150 g/L, tỷ lệ khối lượng $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$) được đưa vào bình bằng thép không gỉ có vỏ bọc 240 L có lắp cánh khuấy và việc gia nhiệt được thực hiện và nhiệt độ được đưa đến 90°C . Tại thời điểm này, nồng độ SiO_2 là 10,0 g/L và độ pH là 11,2.

Trong khi duy trì nhiệt độ $90^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ và độ pH là 10,9, dung dịch này được bổ sung dung dịch nước natri silicat thuộc loại giống như mô tả ở trên và axit sulfuric (18,4 mol/L) để tại thời điểm 100 phút nồng độ SiO_2 là 60 g/L. Sau 100 phút, chỉ dừng việc bổ sung natri silicat.

Trong khi bổ sung axit sulfuric cùng loại, dung dịch nước natri aluminat được điều chế với tỷ lệ khối lượng $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 19,7 và nồng độ Al_2O_3 là 1,0% khối lượng được bổ sung vào để tạo ra 0,8% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Sau khi khuấy trong 5 phút và hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước, cation A, được điều chỉnh đến phần chất rắn là 80% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 1,3% cho tỷ lệ khối lượng chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc khuấy được thực hiện trong 5 phút.

Việc bổ sung axit sulfuric cùng loại cũng được tiếp tục sau khi hoàn thành việc bổ sung chất hoạt động bề mặt để đưa độ pH đến 3,0 và thu được chất kết tủa. Sau đó, sản phẩm phản ứng được lọc và rửa bằng nước để thu được bánh lọc. Bánh lọc thu được được sấy khô để tạo ra silic oxit ngâm nước, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ 5)

Bánh lọc thu được được nhũ tương hóa và huyền phù đặc đã nhũ tương hóa được bổ sung dung dịch nước natri aluminat được điều chế với tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 2,2 và nồng độ Al_2O_3 là 15,0% khối lượng, trong khoảng thời gian đủ để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Sau khi khuấy trong 5 phút và hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước, cation C (chất hoạt động bề mặt cation: distearyl dimethylamoni clorua), được điều chế với phần chất rắn là 75% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc

khuấy được thực hiện trong 5 phút. Khác với quy trình này, silic oxit ngâm nước được tạo ra bằng phương pháp giống như trong ví dụ 3, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ 6)

Bánh lọc thu được được nhũ tương hóa và huyền phù đặc đã nhũ tương hóa được bổ sung dung dịch nước natri aluminat được điều chế với tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 2,2 và nồng độ Al_2O_3 là 15,0% khối lượng, trong khoảng thời gian đủ để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Sau khi khuấy trong 5 phút và hợp nhất nhôm vào bề mặt silic oxit ngâm nước, không ion (chất hoạt động bề mặt không ion: polyoxyetylen oleyl ete), được điều chế với phần chất rắn là 80% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc khuấy được thực hiện trong 5 phút. Khác với quy trình này, silic oxit ngâm nước được tạo ra bằng phương pháp giống như trong ví dụ 3, và các đánh giá được thực hiện.

Ví dụ so sánh 1 là Nipsil AQ (Tosoh Silica Corporation). Nipsil AQ là silic oxit ngâm nước thường được sử dụng làm chất độn gia cường cao su. Như được thể hiện trong bảng 2, silic oxit ngâm nước trong các ví dụ 1 đến 6 có độ phân tán bằng hoặc tốt hơn so với ví dụ so sánh 1, và tác dụng cải thiện khả năng mài mòn đáng kể cũng được chứng minh.

(Ví dụ so sánh 2)

Phản ứng được thực hiện bằng phương pháp giống như trong ví dụ 2, và tại thời điểm 100 phút, chỉ dừng việc bổ sung natri silicat. Trong khi bổ sung axit sulfuric cùng loại, cation A, được điều chế với phần chất rắn là 40% khối lượng, được bổ sung vào để tạo ra 1,5% cho tỷ lệ khối lượng chất hoạt động bề mặt/ SiO_2 (tính theo phần chất rắn) và việc khuấy được thực hiện trong 5 phút hoặc lâu hơn.

Sau khi hoàn thành việc bổ sung chất hoạt động bề mặt, việc bổ sung axit sulfuric cùng loại được tiếp tục để đưa độ pH đến 3,0 và thu được chất kết tủa. Sau đó, sản phẩm phản ứng được lọc và rửa bằng nước để thu được bánh lọc. Bánh lọc thu được được sấy khô để tạo ra silic oxit ngâm nước, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ tham chiếu 1)

Phản ứng được thực hiện bằng phương pháp giống như trong ví dụ 2, và tại thời điểm 100 phút, chỉ dừng việc bổ sung natri silicat. Trong khi bổ sung axit sulfuric cùng

loại, dung dịch nước natri aluminat được điều chỉnh đến tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ là 3,0 và nồng độ Al_2O_3 là 10,0% khối lượng được bổ sung vào để tạo ra 0,8% cho tỷ lệ khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ và việc khuấy được thực hiện trong 5 phút hoặc lâu hơn. Sau đó, sản phẩm phản ứng được lọc và rửa bằng nước để thu được bánh lọc. Bánh lọc thu được được sấy khô để tạo ra silic oxit ngậm nước, và các đánh giá được thực hiện.

(Ví dụ tham chiếu 2)

Trong ví dụ tham chiếu 1, 1,69 phr (1,5% ở dạng tỷ lệ khối lượng thành phần hữu hiệu của chất hoạt động bề mặt/ SiO_2) cation A có 40% thành phần hữu hiệu cũng được bổ sung trong quá trình trộn cao su.

[Bảng 2]

	Các ví dụ					
	1	2	3	4	5	6
(A) mật độ axit rắn bề mặt m-mol/m ²	1,84	2,27	2,1	2,24	2,33	2,36
Diện tích bề mặt riêng CTAB m ² /g	244	198	181	138	193	195
axit rắn bề mặt m-mol/g	450	450	380	310	450	460
(B) Chất hoạt động bề mặt	cation A	cation B	cation A	cation A	cation C	không ion
Lượng chất hoạt động bề mặt Phần khối lượng/100 phần khối lượng SiO ₂	1,4	1,5	0,5	1,3	1,5	1,5
Lượng chất hoạt động bề mặt/Diện tích bề mặt riêng CTAB	0,006	0,008	0,003	0,009	0,008	0,008
Thời gian lưu hóa sớm t ₅	12,6	20,1	16,2	11,5	22,3	25,4
Độ bền kéo đứt MPa	19,4	22,5	22,7	18,8	22,1	21,7
Độ phân tán Chỉ số	108	109	103	106	105	103
Khả năng chống mài mòn Chỉ số	199	181	177	151	174	177
Đánh giá	S	S	A	A	A	A

		Ví dụ so sánh		Các ví dụ tham chiếu	
		1	2	1	2
(A) mật độ axit rắn bề mặt	m-mol/m ²	1,69	1,23	2,14	2,14
Diện tích bề mặt riêng CTAB	m ² /g	159	179	187	187
axit rắn bề mặt	m-mol/g	270	220	400	400
(B) Chất hoạt động bề mặt		không	cation A	không	cation A được bổ sung trong quá trình trộn
Lượng chất hoạt động bề mặt	Phần khối lượng/100 phần khối lượng SiO ₂	0	1,5	0	0 (0,5)
Lượng chất hoạt động bề mặt/Diện tích bề mặt riêng CTAB		--	0	0,008	0
Thời gian lưu hóa sớm	t ₅	18,5	10,5	26,3	15,2
Độ bền kéo đứt	MPa	18,2	20,4	18,9	20,7
Độ phân tán	Chỉ số	100	108	90	93
Khả năng chống mài mòn	Chỉ số	100	138	127	132
Đánh giá		B	B	C	C

Độ phân tán và khả năng chống mài mòn được xác định là chỉ số tương ứng với 100 đối với ví dụ so sánh 1. Chỉ số cao hơn cho thấy độ phân tán tốt hơn hoặc khả năng chống mài mòn tốt hơn.

Điểm S được chỉ định khi chỉ số độ phân tán ít nhất là 100 và chỉ số khả năng chống mài mòn ít nhất là 180 và điểm A được chỉ định khi chỉ số độ phân tán ít nhất là 100 và chỉ số khả năng chống mài mòn ít nhất là 150.

Điểm C được chỉ định khi chỉ số độ phân tán hoặc chỉ số khả năng chống mài mòn nhỏ hơn 100, trong khi chỉ số độ phân tán ít nhất là 100 và chỉ số khả năng chống mài mòn từ 100 đến 140 được coi là sự cải thiện không thích đáng về khả năng chống mài mòn và được ghi điểm B.

Như được thể hiện trên bảng 2, tác dụng cải thiện khả năng chống mài mòn trong các ví dụ 1 đến 6 gần như tương ứng với ví dụ so sánh 1.

Ví dụ tham chiếu 1, có mật độ axit rắn bề mặt nằm trong khoảng của sáng chế, đem lại sự gia tăng về khả năng chống mài mòn so với ví dụ so sánh 1, nhưng có độ phân tán giảm và hiệu quả tăng cường khả năng chống mài mòn đáng kể như thu được trong các ví dụ từ 1 đến 6 không thể đạt được bằng cách chỉ điều chỉnh mật độ axit rắn bề mặt. Ngoài ra, như được thể hiện trong ví dụ tham chiếu 2, khả năng chống mài mòn và độ phân tán gần như không thay đổi so với ví dụ tham chiếu 1 khi, với cùng mật độ axit rắn bề mặt như trong ví dụ tham chiếu 1, cùng cation A như được sử dụng trong các ví dụ 1, 3 và 4 cũng được trộn lẫn với silic oxit ngâm nước trong khi trộn với cao su. Silic oxit ngâm nước trong ví dụ so sánh 2 là cùng một sản phẩm như trong các ví dụ 10 và 16 của tài liệu sáng chế 4 và chứa cùng một cation A như được sử dụng trong các ví dụ 1, 3 và 4. Tuy nhiên, mật độ axit rắn bề mặt nằm ngoài khoảng theo sáng chế và hiệu quả tăng cường đáng kể khả năng chống mài mòn, như đối với silic oxit ngâm nước trong các ví dụ từ 1 đến 6, không được quan sát thấy. Về độ phân tán, silic oxit ngâm nước trong các ví dụ 1 đến 6 là bằng với silic oxit ngâm nước trong ví dụ so sánh 2, mặc dù silic oxit ngâm nước trong các ví dụ 3 và 6 có phần thua kém silic oxit ngâm nước trong ví dụ so sánh 2. Tuy nhiên, mặc dù vậy, hiệu quả tăng cường khả năng chống mài mòn của silic oxit ngâm nước trong các ví dụ 1 đến 6 về cơ bản là cao hơn so với silic oxit ngâm nước trong ví dụ so sánh 2.

Dựa trên những kết quả này, hiệu quả tăng cường khả năng chống mài mòn được đem lại bởi silic oxit ngâm nước theo sáng chế cho các chế phẩm cao su dien mà cũng sử dụng chất liên kết silan là tác dụng hiệp đồng thu được do mật độ axit rắn bề mặt nằm trong khoảng định trước và chất hoạt động bề mặt định trước được giữ lại trên silic oxit ngâm nước. Đó là tác dụng bất ngờ mà không thể đạt được bằng cách điều chỉnh đơn giản mật độ axit rắn bề mặt trong khoảng định trước hoặc chỉ điều chỉnh mật độ axit rắn

bề mặt trong khoảng định trước và trộn chất hoạt động bề mặt định trước vào chế phẩm cao su cùng với silic oxit ngâm nước.

[Khả năng ứng dụng trong công nghiệp]

Silic oxit ngâm nước để độ gia cường cao su theo sáng chế có thể cung cấp chế phẩm cao su hữu ích cụ thể là trong các lĩnh vực cao su công nghiệp trong đó yêu cầu khả năng chống mài mòn, ví dụ, lốp xe, dây curoa, v.v..

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su để độn gia cường chế phẩm cao su dien mà sử dụng kết hợp với chất liên kết silan, có mật độ axit rắn trên bề mặt nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,4 m-mol/m² và bao gồm chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion.
2. Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo điểm 1, trong đó diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 130 đến 300 m²/g.
3. Silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo điểm 2, trong đó tỷ lệ giữa hàm lượng chất hoạt động bề mặt (phần khối lượng/100 phần khối lượng SiO₂ (tính theo phần chất rắn)) và diện tích bề mặt riêng CTAB (m²/g) nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,01.
4. Phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước dùng để độn gia cường cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, phương pháp này bao gồm việc bổ sung muối aluminat trong giai đoạn bất kỳ của quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước, và sau đó bổ sung chất hoạt động bề mặt cation hoặc không ion.
5. Phương pháp sản xuất theo điểm 4, trong đó quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước bao gồm giai đoạn bất kỳ trong số các giai đoạn sau đây: giai đoạn bổ sung axit sau khi hoàn thành việc bổ sung dung dịch nước kiềm silicat, giai đoạn lọc và rửa bằng nước, và giai đoạn sấy khô; và, trong giai đoạn bất kỳ trong số các giai đoạn này, muối aluminat được bổ sung vào và sau đó chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào.
6. Phương pháp sản xuất theo điểm 4 hoặc 5, trong đó muối aluminat là natri aluminat; natri aluminat có tỷ lệ mol Na₂O/Al₂O₃ nằm trong khoảng từ 1,8 đến 20,0; và nồng độ Al₂O₃ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 16,0% khối lượng.

7. Phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 6, trong đó chất hoạt động bề mặt được bổ sung ở dạng dung dịch chứa nước nằm trong khoảng từ 20 đến 90% khối lượng tính theo phần chất rắn.

8. Phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 7, trong đó bước tạo silic oxit ngâm nước trong dung dịch chứa nước bao gồm việc tiến hành phản ứng trung hòa bằng cách bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 90°C vào dung dịch nước kiềm silicat đã được gia nhiệt đến nhiệt độ 70°C đến 90°C và có nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 50 g/L và độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12, trong khi kiểm soát lượng bổ sung (tỷ lệ) của dung dịch nước kiềm silicat và axit sulfuric để tạo ra độ pH cho dung dịch phản ứng nằm trong khoảng từ 10 đến 11, và tiến hành việc bổ sung nói trên cho đến khi nồng độ SiO_2 nằm trong khoảng từ 50 đến 80 g/L.