



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

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

(11)



1-0034932

(51)^{2020.01} C01B 33/193; B60C 1/00

(13) B

(21) 1-2020-07131

(22) 21/06/2019

(86) PCT/JP2019/024672 21/06/2019

(87) WO2020/031523 13/02/2020

(30) 2018-151034 10/08/2018 JP

(45) 27/03/2023 420

(43) 25/05/2021 398

(73) TOSOH SILICA CORPORATION (JP)

2-5-10, Shiba, Minato-ku, Tokyo 1050014, Japan

(72) IMABEPPU Yuta (JP); KANEMITSU Hideo (JP).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) SILIC OXIT NGÂM NƯỚC DÙNG CHO CHẤT ĐỘN GIA CƯỜNG CAO SU

(57) Sáng chế đề cập đến silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su, có diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m²/g; đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laser sau khi phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngâm nước được điều chỉnh tới 4% trọng lượng bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W trong thời gian 10 phút là 3,0 μm hoặc nhỏ hơn; và 10% lượng hạt phía trên (D90) trong phân bố cỡ hạt là 10,0 μm hoặc nhỏ hơn. Sáng chế đề xuất silic oxit ngâm nước có khả năng cải thiện hơn nữa các đặc tính gia cường của cao su, đặc biệt là khả năng chống mài mòn bằng cách cải thiện khả năng phân tán của silic oxit ngâm nước trong cao su, ngoài các đặc tính gia cường cao su thu được nhờ diện tích bề mặt riêng BET cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su. Cụ thể, sáng chế đề cập đến silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su mà có thể đạt được mức độ phân tán cao và tạo ra đặc tính gia cường cao, (đặc biệt là khả năng chống mài mòn), khi được độn trong lốp xe và các sản phẩm cao su công nghiệp khác nhau.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Muội than từ lâu đã được sử dụng làm chất độn gia cường cho cao su. Mặt khác, trong những năm gần đây, silic oxit ngâm nước đã được sử dụng rộng rãi làm chất độn gia cường màu trắng với lý do có thể làm giảm lực cản lăn và để tạo màu cho cao su. Đặc biệt, trong trường hợp cao su đã được độn silic oxit ngâm nước được sử dụng cho gai lốp xe, lực cản lăn có thể bị giảm, và do đó, trong những năm gần đây, gai của lốp hơi chứa silic oxit ngâm nước đã thu hút sự chú ý. Ngoài ra, cần có silic oxit ngâm nước để cải thiện các đặc tính gia cường của cao su (đặc biệt là khả năng chống mài mòn), do sự quan tâm đến môi trường và nhu cầu về silic oxit ngâm nước ngày càng trở nên cao.

Silic oxit ngâm nước có nhóm silanol ($-\text{SiOH}$) trên bề mặt của nó và kết hợp với các phân tử cao su để góp phần cải thiện đặc tính gia cường. Số lượng các nhóm silanol của silic oxit ngâm nước tăng lên khi diện tích bề mặt riêng tăng lên (các hạt sơ cấp được mô tả sau càng nhỏ). Do đó, có thể nói rằng, silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng cao sẽ cải thiện đặc tính gia cường của cao su.

Các yếu tố chính để cải thiện đặc tính gia cường cao su của silic oxit ngâm nước là hai trong số (1) diện tích bề mặt riêng BET cao và (2) khả năng phân tán tốt. Silic oxit

ngậm nước có cấu trúc trong đó các hạt sơ cấp có kích thước khoảng 10 đến 60 nm được kết tụ lại thành kích thước hạt khoảng 2 đến 100 μ m, và diện tích bề mặt riêng của BET là khoảng 50 đến 250 m²/g. Cũng biết rằng, khi diện tích bề mặt riêng BET tăng lên, các hạt sơ cấp trở nên nhỏ hơn, và các nhóm silanol trên bề mặt được kết tụ dày đặc nhờ liên kết hydro, do đó làm tăng cường độ kết tụ. Mặt khác, trong trường hợp silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su, điều quan trọng là phải tăng diện tích bề mặt riêng, nhưng đồng thời, việc gia cường cao su được tăng lên khi khả năng phân tán được cải thiện. Từ quan điểm này, tốt hơn nếu sự kết tụ yếu.

Vì kỹ thuật tập trung vào diện tích bề mặt riêng BET, đã biết đến nỗ lực cải thiện đặc tính gia cường cao su bằng cách tăng diện tích bề mặt riêng BET và bổ sung chất phụ gia (tài liệu sáng chế 1, 2).

Tài liệu sáng chế 1 mô tả quy trình điều chế silic oxit ngậm nước dùng cho cao su. Axit polycarboxylic và nhôm được bổ sung để tăng cường độ bền liên kết giữa polyme và silic oxit ngậm nước để cải thiện đặc tính gia cường. Tuy nhiên, trong phương pháp sản xuất được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, vì các phản ứng có tính axit được sử dụng, nên silic oxit ngậm nước thu được có khả năng kết tụ mạnh và khó phân tán.

Tài liệu sáng chế 2 mô tả sáng chế liên quan đến silic oxit ngậm nước được bổ sung nhôm vào bề mặt của chúng. Silic oxit ngậm nước có diện tích bề mặt riêng cao (ở đây, diện tích bề mặt riêng CTAB là 160 m²/g hoặc lớn hơn) và sự phân bố lỗ nitơ xác định có xu hướng bị các phân tử cao su xâm nhập. Đã đề xuất tăng cường độ bền liên kết với các phân tử cao su bằng cách bổ sung nhôm vào bề mặt của silic oxit ngậm nước như vậy để cải thiện đặc tính gia cường.

Sự cải thiện về khả năng phân tán của silic oxit ngậm nước được bộc lộ trong tài liệu sáng chế 3. Tài liệu sáng chế 3 đánh giá khả năng phân tán trên cơ sở tỷ lệ wk, và silic oxit ngậm nước có tỷ lệ wk thấp và khả năng phân tán tốt đã được đề xuất. Trong

tài liệu sáng chế 3, đồng thời với việc cải thiện khả năng phân tán, Al_2O_3 được bổ sung vào silic oxit ngâm nước để tăng cường độ bền liên kết giữa polyme và silic oxit ngâm nước, do đó cải thiện đặc tính gia cường. Silic oxit ngâm nước (silic oxit kết tủa) được mô tả trong tài liệu sáng chế 3 có hàm lượng Al_2O_3 từ 2 đến 5,0% trọng lượng và tỷ lệ wk nhỏ hơn 3,4, diện tích bề mặt CTAB từ 80 đến 139 m^2/g và diện tích bề mặt riêng BET là 80 đến 180 m^2/g .

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2017-514773 (WO2015/121332)

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-2017-2210

Tài liệu sáng chế 3: JP-A-2000-72434

Toàn bộ phần mô tả của các tài liệu sáng chế từ 1 đến 3 được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Ngoài việc cải thiện hơn nữa đặc tính gia cường, đặc biệt là khả năng chống mài mòn, silic oxit ngâm nước có khả năng phân tán tốt trong cao su và khả năng gia công tốt tại thời điểm thao tác trộn đã được yêu cầu nhiều hơn so với trước đây. Tuy nhiên, trong silic oxit ngâm nước được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 hoặc 2, mặc dù diện tích bề mặt riêng được cải thiện, như mô tả ở trên, silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng cao có cấu trúc kết tụ mạnh do kích thước nhỏ của các hạt sơ cấp, và do đó không thể thu được độ phân tán thích hợp. Trong silic oxit ngâm nước được mô tả trong tài liệu sáng chế 3, khả năng phân tán có thể được cải thiện ở mức độ nào đó, nhưng diện tích bề mặt riêng là không đủ và đặc tính gia cường là không đủ.

Ngoài ra, khi silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng cao được tạo hạt để cải thiện hiệu suất xử lý, cấu trúc kết tụ sẽ trở nên mạnh hơn so với trong trường hợp diện tích bề mặt riêng thấp, dẫn đến khả năng phân tán bị suy giảm hơn nữa. Đặc biệt,

trong quy trình của tài liệu sáng chế 1, trong đó quy trình tổng hợp được thực hiện bằng cách trung hòa trong phản ứng axit, diện tích bề mặt riêng BET có thể dễ dàng tăng lên, và đồng thời, khi silic oxit ngậm nước được độn (được trộn) vào cao su, silic oxit ngậm nước được trộn nhanh ở giai đoạn trộn ban đầu, do đó hiệu suất xử lý là rất tuyệt vời. Tuy nhiên, mặt khác, ngay cả khi kết thúc quá trình độn cao su, silic oxit ngậm nước không được phân tán trong cao su và không thể thu được sự gia cường đủ. Có thể nói rằng, các nhược điểm về phân tán này không góp phần vào việc cải thiện đặc tính gia cường, và tốt hơn, các nhược điểm về phân tán này cần phải nhỏ theo quan điểm về sự ổn định chất lượng.

Nhu cầu cần phát triển silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su có diện tích bề mặt riêng BET tương đối cao như vậy (ví dụ, 230 m²/g hoặc lớn hơn), mà cải thiện khả năng phân tán trong cao su, cải thiện hơn nữa khả năng chống mài mòn và cải thiện hiệu suất xử lý.

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế là cần tạo ra silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su, nó có đặc tính xử lý được cải thiện khi được độn vào cao su, có khả năng phân tán tốt trong cao su, và có độ bền chống kéo đứt và khả năng chống mài mòn mong muốn làm chất gia cường cao su trong cao su hỗn hợp.

Đặc tính gia cường cao su thông thường thu được trong trường hợp silic oxit ngậm nước có diện tích bề mặt riêng BET tương đối cao (ví dụ, 230 m²/g hoặc lớn hơn) như được mô tả ở trên, nhưng mục đích của sáng chế là đề cập đến silic oxit ngậm nước có khả năng cải thiện hơn nữa đặc tính gia cường của cao su, đặc biệt là khả năng chống mài mòn, bằng cách cải thiện khả năng phân tán của silic oxit ngậm nước trong cao su ngoài các đặc tính gia cường cao su thu được nhờ diện tích bề mặt riêng BET cao.

Cách thức giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu khác nhau để phát triển silic

oxit ngậm nước có diện tích bề mặt riêng BET cao (ví dụ, 230 m²/g hoặc lớn hơn), nó có hiệu suất xử lý được cải thiện khi độn vào cao su và cũng có khả năng phân tán tốt trong cao su.

Đặc biệt, các tác giả sáng chế đã phân tích cách mà silic oxit ngậm nước được phân tán trong cao su khi giai đoạn trộn trôi qua khi silic oxit ngậm nước được độn vào cao su và được trộn. Dựa trên kết quả phân tích này, đã nghiên cứu thêm loại cấu trúc hạt và cấu trúc lỗ nào mà silic oxit ngậm nước có, sáng chế có thể giải quyết vấn đề nêu trên.

Các kết quả cho thấy rằng, silic oxit ngậm nước đáp ứng được:

diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m²/g;

đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze sau khi phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngậm nước được điều chỉnh tới 4% trọng lượng bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W trong thời gian 10 phút là 3,0 µm hoặc nhỏ hơn; và

10% lượng hạt phía trên (D90) trong phân bố cỡ hạt là 10,0 µm hoặc nhỏ hơn,

là silic oxit ngậm nước với đặc tính lý tưởng làm silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su, đáp ứng đồng thời ba đặc tính độc lập gồm diện tích bề mặt riêng BET cao, khả năng phân tán và hiệu suất xử lý cao. Sáng chế đã được hoàn thành dựa trên phát hiện này.

Sáng chế đề cập đến các mục sau.

[1] Silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su, khác biệt ở chỗ

diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m²/g;

đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) được đo bằng phương pháp nhiễu xạ

laze sau khi phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngâm nước được điều chỉnh tới 4% trọng lượng bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W trong thời gian 10 phút là 3,0 μm hoặc nhỏ hơn; và

10% lượng hạt phía trên (D90) trong phân bố cỡ hạt là 10,0 μm hoặc nhỏ hơn.

[2] Silic oxit ngâm nước theo mục [1], trong đó thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 1,40 đến 2,00 cm^3/g .

[3] Silic oxit ngâm nước theo mục từ [1] đến [2], trong đó thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 100 nm đến 1000 nm khi được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 0,50 đến 1,00 cm^3/g .

[4] Silic oxit ngâm nước theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], trong đó thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,6 đến 62 μm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,80 cm^3/g , và sự chênh lệch thể tích lỗ do độ trễ nằm trong khoảng từ 10 đến 400 kPa được đo bằng phương pháp nén thủy ngân là 0,07 cm^3/g hoặc lớn hơn.

[5] Silic oxit ngâm nước theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó lượng còn lại khi được phân loại bằng rây có cỡ lỗ 200 μm là 70% trọng lượng hoặc lớn hơn so với tổng lượng và độ cứng viên kết nằm trong khoảng từ 5 đến 35 cN.

[6] Silic oxit ngâm nước theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó diện tích bề mặt riêng CATB nằm trong khoảng từ 200 đến 350 m^2/g .

[7] Silic oxit ngâm nước theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [6], trong đó độ pH của huyền phù đặc 4% trọng lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 8, độ dẫn điện của dịch lọc của huyền phù đặc nhỏ hơn 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, và hàm lượng ẩm nhỏ hơn 9%.

[8] Silic oxit ngâm nước theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [7], silic oxit ngâm

nước này là khối được nén.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, có thể tạo ra silic oxit ngậm nước có các đặc tính gia cường cao su tuyệt vời, đặc biệt là khả năng chống mài mòn, trong đó các đặc tính gia cường cao su được bổ sung bằng cách cải thiện hiệu suất xử lý khi được độn vào cao su, tạo ra diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng xác định trước, và cải thiện khả năng phân tán của silic oxit ngậm nước vào trong cao su.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 thể hiện giản đồ phân bố cỡ hạt bao gồm tỷ lệ thể tích tích lũy của huyền phù đặc silic oxit ngậm nước của silic oxit ngậm nước thu được trong ví dụ 1 được điều chỉnh tới 4% trọng lượng trước và sau khi phân tán trong thời gian 10 phút bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W.

FIG. 2 là biểu đồ phân bố cỡ hạt bao gồm thể tích tích lũy của phương pháp nén thủy ngân 1 (khoảng đo $r = 1,9$ đến 6400 nm).

FIG. 3 là biểu đồ phân bố cỡ hạt bao gồm thể tích tích lũy của phương pháp nén thủy ngân 2 (khoảng đo $r = 1,6$ đến 62 μm [1600 đến 62000 nm) thu được trong ví dụ 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Silic oxit ngậm nước

Sáng chế đề cập đến silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su có các đặc điểm sau:

diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m^2/g ,

đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laser sau khi phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngậm nước được điều chỉnh tới

4% trọng lượng bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W trong thời gian 10 phút là 3,0 μm hoặc nhỏ hơn; và

10% lượng hạt phía trên (D90) trong phân bố cỡ hạt là 10,0 μm hoặc nhỏ hơn.

Trong silic oxit ngâm nước theo sáng chế, khi diện tích bề mặt riêng BET nhỏ hơn 230 m^2/g , đặc tính gia cường là không đủ như theo cách thông thường. Khi diện tích bề mặt riêng BET tăng lên, việc tạo ra silic oxit ngâm nước có xu hướng khó khăn, và việc tạo ra silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn 350 m^2/g trên thực tế là khó. Khoảng diện tích bề mặt riêng BET tốt hơn là 230 m^2/g hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 240 m^2/g hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 250 m^2/g hoặc lớn hơn, tốt hơn là 340 m^2/g hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 330 m^2/g hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 325 m^2/g hoặc nhỏ hơn.

Silic oxit ngâm nước dùng trong độn gia cường cao su thường được trộn với cao su thô, muội than và các chất pha trộn khác sử dụng thiết bị trộn Banbury hoặc trục trộn, được trộn trong cao su và được trộn lẫn và phân tán. Tại thời điểm trộn lẫn và phân tán các thành phần này, silic oxit ngâm nước được phân tán đồng thời được nghiền bằng lực cắt cao. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, khi silic oxit ngâm nước được phân tán trong cao su, trạng thái phân tán có thể xấp xỉ bằng sự phân bố cỡ hạt theo thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze sau khi phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngâm nước được điều chỉnh tới 4% trọng lượng bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W trong thời gian 10 phút từ việc đo lường năng lượng cơ học tại thời điểm trộn lẫn và phân tán trong cao su và trạng thái phân tán của silic oxit ngâm nước khi được phân tán thực trong cao su, và các tác giả sáng chế còn phát hiện ra rằng, silic oxit ngâm nước có đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) bằng 3,0 μm hoặc nhỏ hơn được đo trong điều kiện này và có 10% lượng hạt phía trên (D90) bằng 10,0 μm hoặc nhỏ hơn trong phân bố cỡ hạt được đo trong điều kiện này, sẽ giải quyết được các

vấn đề của chế này.

Hai trị số này là sát gần với trạng thái phân tán khi silic oxit ngậm nước được phân tán trong cao su. Khi đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) lớn hơn 3,0 μm , điều này gợi ý rằng, silic oxit ngậm nước không được nghiền và trộn lẫn đầy đủ trong cao su. Đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) tốt hơn là 2,0 μm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1,0 μm hoặc nhỏ hơn. Khi 10% lượng hạt phía trên (D90) trong phân bố cỡ hạt lớn hơn 10,0 μm , sự có mặt của các khối kết tập không phân tán được gợi ý. Tức là, sự phân tán kém, điều này dẫn tới sự suy giảm khả năng phân tán và đặc tính gia cường. D90 tốt hơn là 5,0 μm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 3,0 μm hoặc nhỏ hơn.

Phương án được mô tả trong mục [2]

Trong silic oxit ngậm nước theo sáng chế, thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân ($V_{\text{HP-Hg}}$) tốt hơn nằm trong khoảng từ 1,40 đến 2,00 cm^3/g (phương án được mô tả trong mục [2]).

Bằng phương pháp nén thủy ngân, thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 1,9 nm đến 6400 nm có thể được đo bằng cách tăng áp suất tối đa từ 100 kPa lên 400 MPa. Silic oxit ngậm nước theo sáng chế tốt hơn có thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 1,40 đến 2,00 cm^3/g được đo trong khoảng từ 1,9 nm hoặc lớn hơn và 100nm hoặc nhỏ hơn bằng phương pháp nén thủy ngân ($V_{\text{HP-Hg}}$). Phép đo sự phân bố lỗ bằng phương pháp nén thủy ngân là phương pháp trong đó sự phân bố lỗ thu được từ lượng thủy ngân nén mà khó thấm ướt vào mẫu và xâm nhập vào mẫu. Sự phân bố lỗ theo phương pháp nén thủy ngân theo sáng chế là sự phân bố lỗ thu được khi tăng áp suất (đo được từ đường kính lỗ lớn hơn), trừ khi có quy định khác. Khi $V_{\text{HP-Hg}}$ là 1,40 cm^3/g hoặc lớn hơn, đặc tính gia cường cao su đầy đủ thu được, và khi trị số nêu trên là 2,00 cm^3/g hoặc nhỏ hơn, việc sản xuất silic oxit ngậm nước không trở nên khó khăn. $V_{\text{HP-Hg}}$ tốt hơn là 1,50 cm^3/g hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 1,60 cm^3/g hoặc lớn hơn, tốt hơn nhỏ hơn 1,95 cm^3/g , tốt

hơn nữa là $1,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn.

Phương án được mô tả trong mục [3]

Silic oxit ngậm nước theo sáng chế tốt hơn là có thể tích lỗ $V_{\text{MP-Hg}}$ trong khoảng từ 100 nm đến 1000 nm (khoảng áp suất trung bình) khi được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 0,50 đến $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$ (phương án được mô tả trong mục [3]).

Nếu thể tích lỗ $V_{\text{MP-Hg}}$ nhỏ hơn $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, thì cấu trúc kết tụ trong khu vực này (các lỗ lớn) có xu hướng quá mạnh (được hợp nhất ở các mức trong đó sự kết tụ không bị phá vỡ) hoặc cấu trúc kết tụ cực kỳ yếu, do đó các lỗ bị ép và hóa rắn bởi áp suất thủy ngân. Do đó, ngay cả khi được trộn và phân tán trong cao su, vẫn có xu hướng lớn tồn tại dưới dạng các khối kết tụ silic oxit ngậm nước trong cao su, và việc cải thiện đặc tính gia cường trở nên không đủ trong một số trường hợp. Ngoài ra, nếu như cấu trúc kết tụ là bền như được mô tả ở trên, khó có thể thiết lập D50 sau khi sự phân tán siêu âm tới mức nhỏ hơn $3,0 \mu\text{m}$.

Ngược lại, silic oxit ngậm nước có thể tích lỗ $V_{\text{MP-Hg}}$ lớn hơn $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$ thường có mặt ở dạng hạt mịn của silic oxit ngậm nước. Ngoài ra, tỷ trọng khối là thấp (nhẹ) và bụi được tạo ra ngay cả trong quá trình trộn, điều này có thể làm suy giảm môi trường làm việc, và việc thâm nhập vào cao su có thể trở nên khó khăn. Do đó, độ phân tán ở giai đoạn đầu của thời điểm trộn bị suy giảm, không thực hiện đủ việc phân tán và do đó, đặc tính gia cường có thể bị giảm xuống.

Phương án được mô tả trong mục [4]

Tốt hơn là silic oxit ngậm nước theo sáng chế có thể tích lỗ $V_{\text{LP-Hg}}$ từ 0,18 đến $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ trong phạm vi bán kính lỗ từ 1,6 đến $62 \mu\text{m}$ (khoảng áp suất thấp) khi được đo bằng phương pháp nén thủy ngân. Ngoài ra, silic oxit ngậm nước theo sáng chế tốt

hơn có thể tích lỗ (sự chênh lệch thể tích lỗ do độ trễ nằm trong khoảng từ 10 đến 400 kPa (khoảng áp suất thấp)) là $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc lớn hơn khi áp suất được tăng lên 400 kPa và sau đó giảm xuống 10 kPa bằng phương pháp nén thủy ngân (phương án được mô tả trong mục [4]).

Nếu thể tích lỗ $V_{\text{LP-Hg}}$ là $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc lớn hơn, tỷ trọng áp suất trở nên quá cao và không có nguyên nhân cho sự thất bại phân tán, nếu thể tích lỗ $V_{\text{LP-Hg}}$ là $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, thể tích này là đủ ở một hình dạng, và hiệu suất xử lý cũng tốt. Thể tích lỗ $V_{\text{LP-Hg}}$ tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $0,18$ đến $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Nếu chênh lệch về thể tích lỗ do độ trễ là $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc lớn hơn, thì nó không thể hiện trạng thái trong đó nó không phân tán ở giai đoạn đầu trộn vào cao su vì cấu trúc kết tụ quá mạnh (khả năng phân tán ban đầu tốt). Chênh lệch thể tích lỗ do độ trễ tốt hơn nữa là $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ hoặc lớn hơn.

Phương án được mô tả trong mục [5]

Tốt hơn là silic oxit ngâm nước theo sáng chế có hàm lượng còn lại không nhỏ hơn 70% trọng lượng so với tổng trọng lượng khi được phân loại bằng rây có cỡ lỗ 200 μm , và có độ cứng viên kết từ 5 đến 35 cN (phương án được mô tả trong mục [5]). Nếu lượng còn lại khi phân loại bằng rây có cỡ lỗ 200 μm là 70% trọng lượng hoặc lớn hơn so với toàn bộ, thì việc tạo ra bụi có thể được ngăn chặn trong khi hiệu suất xử lý tốt. Nếu độ cứng viên kết là 5 cN hoặc lớn hơn, có thể ngăn chặn sự tạo thành bụi, hiệu suất xử lý tốt và khả năng phân tán ở giai đoạn đầu tốt. Nếu độ cứng viên kết là 35 cN hoặc nhỏ hơn, hiệu suất phân tán cuối cùng cũng tốt.

Phương án được mô tả trong mục [6]

Tốt hơn là silic oxit ngâm nước theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 200 đến 350 m^2/g (phương án được mô tả trong mục [6]). Trong

trường hợp silic oxit ngâm nước thỏa mãn ít nhất điều kiện của sáng chế được mô tả trong mục [1], có thể thu được sự gia cường cao khi được độn trong cao su, và ngoài ra, chắc chắn có thể thu được sự gia cường cao khi diện tích bề mặt riêng của CTAB nằm trong phạm vi nêu trên. Khi diện tích bề mặt riêng CTAB lớn hơn $350 \text{ m}^2/\text{g}$, thực chất là có thể khó sản xuất silic oxit ngâm nước. Diện tích bề mặt riêng CTAB tốt hơn là $220 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là $240 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn.

Ngoài ra, trong silic oxit ngâm nước theo sáng chế, tỷ lệ BET/CTAB, là tỷ lệ của hai diện tích bề mặt riêng, diện tích bề mặt riêng BET và diện tích bề mặt riêng CTAB, tốt hơn nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,2. Khi tỷ lệ BET/CTAB là 1,2 hoặc nhỏ hơn, khối kết tụ dày đặc sẽ không được hình thành, và khả năng phân tán trong cao su là tốt. Silic oxit ngâm nước có tỷ lệ BET/CTAB là 1,0 hoặc lớn hơn có thể được tạo ra.

Phương án được mô tả trong mục [7]

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế tốt hơn có độ dẫn điện của dịch lọc chứa huyền phù đặc 4% trọng lượng nhỏ hơn $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, độ pH của huyền phù 4% trọng lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 8, hàm lượng ẩm nhỏ hơn 9% trọng lượng (phương án được mô tả trong mục [7]). Nếu độ dẫn điện nhỏ hơn $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, sự kết tụ ít có khả năng xảy ra theo thời gian, tốt hơn nữa là nhỏ hơn $800 \mu\text{S}/\text{cm}$, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn $500 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 8 của huyền phù đặc 4% trọng lượng là tương đương với độ pH của silic oxit ngâm nước thông thường. Nếu độ pH nằm trong khoảng này, có thể thu được các đặc tính lưu hóa và các đặc tính gia cường tốt.

Một cách thích hợp, nếu silic oxit ngâm nước theo sáng chế có độ ẩm nhỏ hơn 9%, và độ ẩm nhỏ hơn 9% là xấp xỉ tương đương với độ ẩm của silic oxit ngâm nước thông thường. Nếu độ ẩm nằm trong khoảng này, có thể thu được các đặc tính lưu hóa và các đặc tính gia cường tốt. Độ dẫn điện và độ pH có thể được kiểm soát bằng bước

rửa bằng nước trong quy trình sản xuất, và độ ẩm có thể được kiểm soát bằng bước sấy khô.

Quy trình điều chế

Silic oxit ngậm nước theo sáng chế là silic oxit ngậm nước mới có cấu trúc kết tụ khác với silic oxit ngậm nước thông thường, như được mô tả ở trên. Quy trình điều chế silic oxit ngậm nước này sẽ được giải thích bằng ví dụ (quy trình theo sáng chế sẽ được gọi là quy trình nhiều giai đoạn).

Phương pháp điều chế bằng các phản ứng nhiều giai đoạn sau đây có thể được đưa ra làm ví dụ, và silic oxit ngậm nước theo sáng chế có thể thu được bằng phương pháp điều chế bao gồm các bước từ i) đến vii). Tuy nhiên, bước hợp nhất vii) có thể được bỏ qua nếu quá trình tạo hạt silic oxit ngậm nước có thể được thực hiện ở một mức độ nào đó trong bước vi).

- i) Nạp trước dung dịch kiềm silicat được điều chỉnh đến độ pH xác định (độ pH = 9,5 đến 12) vào thiết bị phản ứng,
- ii) Bước phản ứng trung hòa bao gồm bước bổ sung từng giọt dung dịch nước kiềm silicat và axit vô cơ đồng thời, và bước bổ sung từng giọt chỉ duy nhất axit vô cơ mà không bổ sung dung dịch nước kiềm silicat,
- iii) Bước bổ sung từng giọt dung dịch kiềm silicat và axit vô cơ đồng thời, với điều kiện là tốc độ dòng chảy tương ứng độc lập nằm trong khoảng từ 20 đến 80% tốc độ dòng chảy trong bước bổ sung từng giọt dung dịch kiềm silicat và axit vô cơ đồng thời ở bước ii),
- iv) Bước trong đó chỉ bổ sung từng giọt axit vô cơ mà không bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và phản ứng trung hòa được dừng ở độ pH < 7.

Tuy nhiên, các bước từ i) đến iv) được thực hiện trong khi huyền phù đặc phản

ứng được khuấy và/hoặc tuần hoàn trong khi duy trì ở khoảng nhiệt độ 70 đến 90°C, và các bước từ ii) đến iii) được thực hiện trong khi duy trì ở khoảng pH = 9,5 đến 12.

v) Lọc huyền phù đặc silic oxit ngâm nước thu được và rửa bằng nước với lượng bằng hoặc nhiều hơn bánh silic oxit ngâm nước thu được,

vi) Bước sấy khô để điều chỉnh độ ẩm của silic oxit ngâm nước,

vii) Bước thực hiện đúc hợp nhất silic oxit ngâm nước thu được.

Dung dịch nước kiềm silicat không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ, có thể sử dụng natri silicat có bán sẵn trên thị trường. Axit vô cơ không bị giới hạn cụ thể, nhưng axit sulfuric là được ưu tiên, và bất kỳ loại nào trong số axit sulfuric loãng đến axit sulfuric đặc đều có thể được sử dụng làm nồng ở dạng đậm đặc.

Các bước từ i) đến ii) là bước điều chế để tạo ra diện tích bề mặt riêng BET 230 m²/g hoặc lớn hơn và bước điều chế để tạo ra silic oxit ngâm nước thể hiện đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) là 3,0 µm hoặc nhỏ hơn và 10% lượng hạt phía trên (D90) là 10,0 µm hoặc nhỏ hơn. Trong bước i), ví dụ, dung dịch nước kiềm silicat có bán sẵn trên thị trường được pha loãng với nước và điều chỉnh đến độ pH xác định trước. Miễn là độ pH có thể được duy trì trong khoảng pH xác định trước, nó có thể được bổ sung hoặc không được bổ sung với hợp chất khác như muối.

Thứ tự của bước bổ sung từng giọt dung dịch nước kiềm silicat và axit vô cơ đồng thời và chỉ bổ sung từng giọt axit vô cơ mà không bổ sung dung dịch nước kiềm silicat ở bước ii) là ngẫu nhiên. Ví dụ, bước chỉ bổ sung từng giọt axit vô cơ mà không bổ sung dung dịch nước kiềm silicat có thể được thực hiện vào thời điểm bất kỳ trong số nửa đầu, nửa giữa và nửa cuối của bước ii).

Bước iii) là bước mới được bổ sung theo sáng chế mà không có trong quy trình thông thường. Bằng cách bổ sung bước này, có thể thu được silic oxit ngâm nước thể

hiện đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) là 3,0 μm hoặc nhỏ hơn và 10% lượng hạt phía trên (D90) là 10,0 μm hoặc nhỏ hơn. Bước iii) có thể được thực hiện, ví dụ, ở tốc độ dòng chảy không đổi trong khoảng từ 20% đến 80% đối với bước bổ sung từng giọt đồng thời trong bước ii), hoặc có thể được thực hiện bằng cách thay đổi tốc độ dòng chảy ít nhất một lần trong khoảng nêu trên ở giữa bước này. Tốc độ dòng chảy của dung dịch nước kiềm silicat và axit vô cơ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 60% tốc độ dòng chảy của dung dịch nước kiềm silicat và axit vô cơ trong bước ii) từ quan điểm thu được silicat ngậm nước có cấu trúc mong muốn.

Khuyến cáo rằng, các bước ii) và iii) được hoàn thành trong tổng thời gian khoảng 80 đến 140 phút, tốt hơn là khoảng 100 đến 130 phút. Các bước ii) và iii) có thể được lặp lại hai hoặc nhiều lần. Tức là, ví dụ, đầu tiên bước ii) và bước iii) có thể được thực hiện, và sau đó bước iv) có thể không được thực hiện, nhưng các bước ii) và iii) có thể được thực hiện một lần nữa, và sau đó bước iv) có thể được thực hiện. Việc lặp lại các bước ii) và iii) có thể được thực hiện, ví dụ, hai lần, ba lần hoặc bốn lần. Việc lặp lại các bước ii) và iii) tạo điều kiện thuận lợi để thu được silic oxit ngậm nước có đặc tính cấu trúc mong muốn.

Silic oxit ngậm nước theo sáng chế được duy trì trong bước phản ứng trung hòa ít nhất ở độ pH = 7, tốt hơn là độ pH = 10,0 đến 12,0, tốt hơn nữa là độ pH = 11,0 đến 12,0, mọi lúc cho đến khi phản ứng được dừng lại (bước iii) nêu trên). Hơn nữa, trong quá trình phản ứng trung hòa, thích hợp là thực hiện một hoặc cả hai quá trình khuấy và tuần hoàn huyền phù đặc. Đặc biệt, tốc độ khuấy và tốc độ tuần hoàn càng cao, thì sự kết tụ của silic oxit ngậm nước càng có thể được ngăn chặn, điều này là thuận lợi cho việc sản xuất silic oxit ngậm nước theo sáng chế.

Bước làm dừng phản ứng trung hòa trong bước iv) được thực hiện bằng cách dừng việc bổ sung dung dịch nước kiềm silicat và tiếp tục bổ sung từng giọt chỉ axit vô

cơ. Tốt hơn tiếp tục bổ sung từng giọt axit vô cơ duy nhất cho tới khi độ pH của dung dịch phản ứng (huyền phù đặc) nhỏ hơn 7.

Quá trình lọc và rửa bằng nước đối với silic oxit ngâm nước ở bước v) có thể được thực hiện bằng, ví dụ, máy ép lọc hoặc loại tương tự, hoặc máy ép lọc có chức năng ép có thể được sử dụng để thực hiện việc rửa bằng nước và sau đó có thể bổ sung máy ép.

Bước vi) là bước sấy khô trong đó độ ẩm được kiểm soát đến một trị số xác định trước. Phương pháp trong bước sấy khô không bị giới hạn cụ thể, và cụ thể, có thể sử dụng phương pháp sấy tĩnh, và phương pháp điều khiển bằng máy sấy có bán sẵn trên thị trường như máy sấy quay nhanh, ngoài máy sấy phun nêu trên, có thể được đưa ra làm ví dụ. Nếu việc tạo hạt cũng được thực hiện, ngoài việc sấy khô bằng phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp sấy khô này, thì có thể bỏ qua việc nén chặt ở bước vii). Việc tạo hạt có thể được thực hiện bằng cách thiết lập một cách thích hợp các điều kiện theo phương pháp sấy khô.

Sử dụng chất phụ gia

Sau khi rửa bằng nước, có thể bổ sung chất phụ gia (nhôm, chất hoạt động bề mặt, chất kết nối silan, hoặc các chất tương tự) vào trước để cải thiện đặc tính gia cường cao su. Tuy nhiên, vì silic oxit ngâm nước theo sáng chế dễ dàng đạt được đặc tính gia cường cao ngay cả khi các chất phụ gia này không được bổ sung vào, nên tốt hơn là bổ sung các chất phụ gia vào thời điểm độn cao su được mô tả sau. Khi chất phụ gia chắc chắn được bổ sung vào, ví dụ, phương pháp trong đó nước được bổ sung vào bánh silic oxit ngâm nước thu được trong bước v) để tái tạo huyền phù đặc và sau đó chất phụ gia được bổ sung vào và sấy khô bằng máy sấy phun hoặc tương tự có thể được đưa ra làm ví dụ.

Bước vii) là bước nén chặt silic oxit ngâm nước thu được trong bước sấy khô. Bằng cách nén chặt, thể tích lỗ và cấu trúc của nó có bán kính từ 1,6 μm đến 62 μm

(1600 đến 62000 nm) có thể được kiểm soát. Như mô tả ở trên, mặc dù có thể được kiểm soát chỉ duy nhất bằng bước vi) nêu trên, tốt hơn là nén chặt silic oxit ngâm nước đã sấy khô theo quan điểm về kiểm soát ổn định đặc tính cấu trúc. Hơn nữa, việc nén chặt được ưu tiên theo quan điểm ở chỗ, lượng còn lại khi phân loại bằng rây có cỡ lỗ là 200 μm hoặc lớn hơn có thể bằng 70% trọng lượng hoặc lớn hơn và độ cứng viên kết có thể từ 5 đến 35 cN.

Đối với phương pháp nén cụ thể, có thể sử dụng máy đúc bằng phương pháp làm khô có bán sẵn trên thị trường, nhưng không bị giới hạn cụ thể. Có khoảng ba loại phương pháp nén chặt, cụ thể là đúc trộn, đúc cưỡng bức và sử dụng nhiệt để đúc. Theo sáng chế, đặc biệt ưu tiên sử dụng phương pháp đúc cưỡng bức.

Phương pháp đúc cưỡng bức còn bao gồm phương pháp nén chặt như trực nén, trực đóng bánh và tạo viên nén, phương pháp đúc ép đùn sử dụng vít, và các phương pháp tương tự, và theo sáng chế, đặc biệt ưu tiên sử dụng phương pháp đúc hợp nhất. Mặt khác, máy nén chặt quá mạnh như máy dập viên không được ưu tiên vì cấu trúc lỗ của silic oxit ngâm nước có thể bị nén quá mức, do đó có thể không đạt được mục đích của sáng chế.

Trong trường hợp máy đúc kiểu trực có bán sẵn trên thị trường, bột silic oxit ngâm nước được ép và nén giữa các trục ép quay trong khi được tạo áp suất bằng cách quay vít cấp liệu, và nén thành dạng tấm hoặc dạng hạt. Các trục ép có thể nhẵn, có rãnh, gợn sóng, v.v., và trục bất kỳ có thể được sử dụng theo sáng chế. Trong trường hợp bất kỳ, hình dạng trục, tốc độ, áp suất và tương tự được điều chỉnh để đạt được kích thước lỗ, kích thước hạt và độ cứng viên thích hợp như mô tả ở trên.

Các phương pháp như tạo hạt và nén chặt thường được sử dụng trong silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su nhằm cải thiện hơn nữa sự tạo bụi và hiệu suất xử lý của silic oxit ngâm nước.

Mặc dù diện tích bề mặt riêng BET của silic oxit ngâm nước theo sáng chế là 230 m²/g hoặc lớn hơn, thể tích lỗ là 1000 nm hoặc nhỏ hơn (từ vi lỗ đến lỗ lớn) ít có khả năng thay đổi ngay cả khi silic oxit ngâm nước được tạo hạt hoặc nén chặt dưới các điều kiện nhất định để có thể duy trì sự gia cường cao su tốt. Do đó, ngay cả khi nén hoặc tạo hạt trong điều kiện ổn định vừa phải, chỉ có tác dụng cải thiện hiệu suất xử lý và ngăn ngừa tạo ra bụi, đặc tính gia cường cao su không bị giảm xuống.

Độn cao su

Silicat ngâm nước theo sáng chế có thể được sử dụng làm chất độn gia cường cho các chế phẩm cao su khác nhau, và việc sử dụng chế phẩm cao su không chỉ bao gồm lốp xe mà còn các bộ phận công nghiệp như dây đai. Chế phẩm cao su có thể sử dụng (bao gồm) silicat ngâm nước theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và có thể là chế phẩm cao su bao gồm cao su tự nhiên (natural rubber - NR) hoặc duy nhất cao su tổng hợp có gốc dien hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ về cao su tổng hợp bao gồm cao su polyisopren tổng hợp (polyisoprene rubber - IR), cao su butadien (butadiene rubber - BR), cao su styren butadien (styrene butadiene rubber - SBR), cao su acrylonitril butadien (acrylonitrile butadiene rubber - NBR), cao su butyl (butyl rubber - IIR) và các loại tương tự.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể được độn với một lượng, ví dụ, từ 5 đến 100 phần trọng lượng so với 100 phần trọng lượng của cao su tự nhiên và/hoặc cao su tổng hợp có gốc dien. Tuy nhiên, khoảng này không nhằm để giới hạn.

Các chất phụ gia để độn cao su

Trong chế phẩm cao su nêu trên, các chất phụ gia khác nhau được sử dụng trong chế phẩm cao su như hợp chất nhôm, chất kết nối silan, chất hoạt động bề mặt và các chất tương tự có thể được bổ sung vào (ngoài việc được bổ sung vào silic oxit ngâm nước) theo yêu cầu tại thời điểm độn cao su.

Khi silic oxit ngâm nước theo sáng chế được sử dụng trong các chế phẩm cao su, ngoài (chất phụ gia) cao su nêu trên, các thành phần độn thường được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su như muội than, chất làm mềm (sáp, dầu), chất ức chế lão hóa, chất lưu hóa, chất tăng tốc lưu hóa, và chất tương tự có thể được trộn thích hợp khi cần thiết. Chế phẩm cao su có thể được điều chế bằng máy trộn thương mại như trục trộn hoặc máy trộn Banbury bằng cách sử dụng thành phần cao su, silic oxit ngâm nước, chất kết nối silan nêu trên, và muội than, chất trộn cao su nêu trên, hoặc các chất tương tự được độn, nếu cần.

Chế phẩm cao su trộn được đúc thành hình dạng mong muốn và sau đó được lưu hóa thành các sản phẩm cao su khác nhau.

Các chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể được ứng dụng thích hợp cho các sản phẩm cao su như lốp xe, băng tải, ống mềm, và các sản phẩm tương tự, và các sản phẩm cao su như lốp xe, băng tải, ống mềm, và các sản phẩm tương tự sẽ là các sản phẩm tuyệt vời về các đặc tính gia cường, khả năng chống mài mòn cao, và các đặc tính tương tự. Ngoài ra, có thể thu được lớp hơi sử dụng chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo sáng chế bằng cách sử dụng chế phẩm cao su nêu trên cho phần gai lốp, và có thể thu được lớp hơi tuyệt vời về đặc tính gia cường và khả năng chống mài mòn cao của phần gai lốp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả cụ thể hơn trên cơ sở các ví dụ. Tuy nhiên, các ví dụ này nhằm minh họa cho sáng chế, và sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

■ Xác định các tính chất vật lý của silic oxit ngâm nước

- Diện tích bề mặt riêng BET (diện tích bề mặt riêng N₂)

Thiết bị đo diện tích bề mặt riêng hoàn toàn tự động (Kiểu: Macsorb (R) HM

model-1201; sản xuất bởi Mountec Corporation) được sử dụng để đo bằng phương pháp một điểm.

- Diện tích bề mặt riêng CTAB

Việc đo được dựa theo tiêu chuẩn JIS K 6430 (các phương pháp thử nghiệm silic oxit các thành phần độn cao su). Tuy nhiên, diện tích mặt cắt ngang hấp phụ của các phân tử CTAB được tính là $35 \text{ \AA}^2$.

- Sự phân bố lỗ bằng phương pháp nén thủy ngân 1 [bán kính lỗ 1,9 đến 1000 nm]

Dụng cụ đo độ rỗng bằng thủy ngân (kiểu: PASCAL 440; sản xuất bởi ThermoQuest) được sử dụng để đo sự phân bố lỗ bằng thủy ngân và thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 100 kPa đến áp suất tối đa 400 MPa và bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,9 đến 6400 nm. Các kết quả đo được phân tích bằng phần mềm kèm theo, và thể tích lỗ từ 1,9 đến 100 nm ($V_{\text{HP-Hg}}$) được tính toán.

- Sự phân bố lỗ bằng phương pháp nén thủy ngân 2 [bán kính lỗ 1,6 đến 62 μm (1600 đến 62000 nm)]

Dụng cụ đo độ rỗng bằng thủy ngân (kiểu: PASCAL 140; sản xuất bởi ThermoQuest) được sử dụng để đo sự phân bố lỗ bằng thủy ngân và thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 10 kPa đến 400 kPa và bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1600 đến 62000 nm (hoặc 1,6 đến 62 μm). Thể tích lỗ (chênh lệch thể tích lỗ do độ trễ) cũng được đo khi áp suất được tăng thêm tới 400 kPa và sau đó được giảm xuống 10kPa. Silic oxit ngâm nước đúc khuôn khoảng 1,5mm được đo.

- Cỡ hạt

Sử dụng thiết bị đo sự phân bố cỡ hạt kiểu nhiễu xạ laze (kiểu: Microtrac MT-3000II; được sản xuất bởi Microtrac Bell), 50% trị số tích hợp thể tích (trị số D50) và 90% trị số từ đáy (trị số D90) trong phân bố cỡ hạt được tính toán. Mẫu được điều chế

bằng cách phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngâm nước được điều chỉnh tới 4% trọng lượng bằng nước tinh khiết bằng thiết bị đồng hóa siêu âm (kiểu: Sonfier 250D; được sản xuất bởi BRANSON) có công suất 140 W trong thời gian 10 phút (năng lượng tương đương khi được phân tán trong cao su). (Ví dụ 1 cũng đo cỡ hạt trước khi phân tán bằng thiết bị đồng hóa siêu âm làm tham chiếu)

- Đo độ pH

Dựa vào tiêu chuẩn JIS K 5101-17-2 (phương pháp thử nghiệm chất màu), độ pH của huyền phù đặc được điều chỉnh đến 4% bằng nước tinh khiết được đo ở trị số ổn định của trị số được chỉ định bằng cách sử dụng máy đo pH điện cực thủy tinh thương mại (kiểu: F-53; sản xuất bởi HORIBA, LTD., Ltd.).

- Độ dẫn điện

4g silic oxit ngâm nước (105°C, nhiệt thất thoát sau khi sấy khô trong 2 giờ là 6% hoặc nhỏ hơn) được bổ sung vào 50 ml nước cất, trộn kỹ, và đun sôi trong 5 phút. Sau đó, tổng thể tích được điều chỉnh thành 100ml bằng cách sử dụng nước cất, lọc ra, và dịch lọc được đo bằng máy đo độ dẫn điện (kiểu: CM30R; sản xuất bởi Toa DKK).

- Độ ẩm

Sự giảm trọng lượng sau khi sấy khô ở 105°C trong 2 giờ được xác định dựa trên tiêu chuẩn JIS K 5101-15-1 (Phương pháp thử nghiệm chất màu).

- Độ cứng viên kết

Độ cứng viên kết theo tiêu chuẩn JIS K 6219-3 (muội than cho ngành công nghiệp cao su - các đặc tính của muội than dạng viên kết) dựa trên phương pháp B, các rây được xếp chồng lên nhau theo thứ tự cỡ lỗ 1,4 mm và cỡ lỗ 1,7 mm, các mẫu được đặt trên rây 1,7 mm, và lắc. Sau đó, 20 hạt được tạo viên trên rây 1,4 mm được đo, và trị số trung bình thu được là độ cứng của các hạt được tạo viên.

- Phần còn lại trên rây

Dựa trên việc rây thủ công của phương pháp thử nghiệm bằng cách rây khô JIS K 0069, rây được nghiêng 20 độ sử dụng rây cỡ 200 micron, và rây được vỗ nhẹ bằng tay với tốc độ 120 lần/phút và được tính toán từ trọng lượng còn lại trên rây.

■ Phương pháp điều chế chế phẩm phối chế cao su và các phương pháp liên quan để xác định các tính chất vật lý

- Phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1

Mẫu để thử nghiệm cao su được điều chế theo quy trình trộn sau đây theo công thức phối trộn được nêu trong bảng 1. 100 phần theo trọng lượng của NBR (cao su acrylonitril butadien) có sẵn trên thị trường được bọc xung quanh một trục hờ cỡ 8 inơ, quá trình nghiền được tiến hành trong thời gian 3 phút, và sau đó, chế phẩm phối trộn A được bổ sung liên tiếp vào trong thời gian 35 phút. Sau khi mẻ chính được làm nguội ở nhiệt độ trong phòng, 30 phần theo trọng lượng của silic oxit ngâm nước của chế phẩm phối trộn B lại được trộn vừa đủ bằng trục hờ 8 inơ (20,32 cm) để thu được chế phẩm cao su không lưu hóa.

- Xác định nồng độ bụi

Khi silic oxit ngâm được trộn vào mẻ chính, máy đo bụi kỹ thuật số (loại: LD-5D; do Shibata Scientific Co. sản xuất) được lắp đặt ở vị trí 30 cm ngay trên trục hờ 8 inơ, và bụi được đo khi 30 phần trọng lượng của silic oxit ngâm nước được đưa vào mẻ chính. Hệ số chuyển đổi nồng độ khối lượng (trị số K, nồng độ bụi = trị số K $\times$ CPM) được tính toán từ nồng độ bụi tương đối (CPM) được đo bằng máy đo bụi kỹ thuật số và được chuyển đổi thành nồng độ bụi (g/m^3).

Bảng 1

Chế phẩm phối trộn	Lượng độn	Lưu ý
--------------------	-----------	-------

Polyme	NBR	100	Cao su acrylonitril butadien (Nipol 1042, do Zeon Corporation sản xuất)
Chế phẩm phối trộn A	Axit stearic	1,5	(Tsubaki, do NOF Corporation sản xuất)
	Kẽm oxit	5,0	Kẽm oxit (nhóm 2, do Sakai Chemical Industry Co. sản xuất)
	Chất tăng tốc cao su 1	1,5	N-xyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid (SANCELER CZ, do Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất)
	Chất tăng tốc cao su 2	1,5	Tetrametylthiuram disulfua (NOCCELER TT-P, do Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất)
	Lưu huỳnh	0,7	Bột lưu huỳnh cỡ 200 mesh (Tsurumi Chemical Co., Ltd.)
	Chất ức chế lão hóa	1,5	N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin (NOCRAC 810-NA, do Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất)
Chế phẩm phối trộn B	Silic oxit ngậm nước	30	

※ Các đơn vị trong bảng là phr (phần theo khối lượng dựa trên 100 phần theo khối lượng của polyme).

● Phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 2

Mẫu để thử nghiệm cao su được điều chế theo quy trình trộn sau đây theo công thức phối trộn được nêu trong bảng 2.

(i) Thiết bị trộn Banbury thể tích 1,7L (được sản xuất bởi Kobe Steel), 700g

polyme được làm nhuyễn trong thời gian 30 giây, và chế phẩm phối trộn A trong bảng 2 được bổ sung vào đó. Nhiệt độ trộn tại thời điểm lấy ra được điều chỉnh bằng áp suất động và tốc độ quay sao cho nhiệt độ là 140 đến 150°C, và được lấy ra sau khi trộn trong 5 phút.

(ii) Sau khi hợp chất được làm nguội ở nhiệt độ trong phòng, chế phẩm phối trộn B của bảng 2 được bổ sung vào máy trộn Banbury 1,7L và trộn trong 50 giây (nhiệt độ tại thời điểm lấy ra được hiệu chỉnh ở 100°C hoặc thấp hơn), và quá trình tạo lớp được thực hiện trong trục hở 8 inơ (20,32 cm) để thu được chế phẩm cao su không lưu hóa.

Bảng 2

Chế phẩm phối trộn		Lượng độn	Lưu ý
Polyme	SBR	80	Cao su styren-butadien (SL-552, do JSR Corporation sản xuất)
	IR	20	Cao su isopren (IR2200, do JSR Corporation sản xuất)
Chế phẩm phối trộn A	Silic oxit ngậm nước	45	
	Axit stearic	2,0	(Tsubaki, do NOF Corporation sản xuất)
	Chất kết nối silan	Có thể thay đổi	Bis(trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (KBE-846, do Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. sản xuất)
Chế phẩm phối trộn B	Kẽm oxit	3,0	Kẽm oxit (nhóm 2, do Sakai Chemical Industry Co. sản xuất)
	Chất ức chế lão hóa	1,0	N-phenyl-N'-isopropyl-p- phenylendiamin

			(NOCRAC 810-NA, do Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất)
	Chất tăng tốc cao su 1	1,2	1,3-diphenylguanidin (SANCELER D, do Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất)
	Chất tăng tốc cao su 2	1,5	N-xyclohexyl-2- benzothiazolylsulfenamid (NOCCELER CZ, do Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất)
	Lưu huỳnh	1,5	Bột lưu huỳnh cỡ 200 mesh (do Tsurumi Chemical Co., Ltd. sản xuất)

※ Các đơn vị trong bảng là phr (phần theo khối lượng dựa trên 100 phần theo khối lượng của polyme).

※ Lượng chất kết nối silan được trộn (có thể thay đổi) = diện tích bề mặt riêng CTAB $\times 0,029 - 0,185$

- Các phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1 và 2

Mặc dù phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1 và 2 nói chung không thể so sánh được, nhưng độ bền cơ học (phần chung của chế phẩm phối chế) tại thời điểm độn là yếu hơn trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1 và sự khác biệt là dễ dàng phân biệt. Phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1 tương đối gần với chế phẩm phối trộn được sử dụng trong cao su công nghiệp và các loại tương tự, và phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 2 gần với chế phẩm phối trộn được sử dụng trong phân gai của lốp xe. Vì các tính chất vật lý của cao su khác nhau tùy thuộc vào chế phẩm phối trộn, nên sáng chế đã tiến hành các thử nghiệm trộn tương ứng để xác nhận sự thay đổi về tính chất vật lý do sự khác biệt về loại chế phẩm phối trộn.

- Sự lưu hóa

Chế phẩm cao su chưa lưu hóa được đặt trong khuôn đúc mẫu thử và được lưu hóa trong máy ép lưu hóa hơi (do Suetsugu Iron Works sản xuất) ở nhiệt độ 150°C dưới áp suất 4,0 đến 18 MPa trong 10 đến 20 phút để thu được các mẫu thử.

Khuôn mẫu thử được sử dụng để lưu hóa là như sau.

- Khuôn đo độ bền kéo (kiểu: MP-124NJKAC; do Dumbell sản xuất)
- Khuôn đo khả năng phân tán (kiểu: MPA-609AK; do Dumbell sản xuất)
- Khuôn thử nghiệm sự mài mòn (kiểu: MPL-309LAKC; do Dumbell sản xuất)

- Đánh giá khả năng phân tán

Dựa vào tiêu chuẩn ISO 11345, mặt cắt ngang của mẫu thử sau khi lưu hóa được đo bằng máy Dispergrader 1000 (do OPTIGRADE Co. sản xuất). Mức độ phân tán được đánh giá là trị số X. Trị số này càng lớn thì độ phân tán càng tốt, và việc đánh giá được thực hiện theo bốn giai đoạn A, B, C và D. Trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1, các trị số $X > 8,5$ được xác định là A, 8,0 đến 8,5 là B, 7,5 đến 8,0 là C, và nhỏ hơn 7,5 là D. Trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 2, các trị số $X > 8,0$ được xác định là A, 7,5 đến 8,0 là B, 7,0 đến 7,5 là C, và nhỏ hơn 7,0 là D. Trong cả hai trường hợp, trị số B hoặc cao hơn được coi là chấp nhận được.

- Độ bền kéo

JIS K 6252-1 (cao su được lưu hóa và cao su dẻo nhiệt - cách xác định độ bền kéo) dựa vào phương pháp thử B, tấm cao su được lưu hóa, được đục lỗ thành kiểu góc (mà không có khía) bằng máy cắt, máy thử độ bền kéo loại thương mại (do Shimadzu Corporation sản xuất) kéo cho đến khi mẫu thử bị đứt, mức đó được xác định là độ bền kéo. Kết quả đo thu được bằng chỉ số trong trường hợp ví dụ tham chiếu 1 là 100 (tham

chiều). Chỉ số càng cao thì độ bền kéo càng cao, được đánh giá theo 4 giai đoạn A, B, C và D. Trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1, khi độ bền kéo được cải thiện 15% hoặc lớn hơn so với tiêu chuẩn (chỉ số 115 hoặc lớn hơn), độ bền kéo là A, khi độ bền kéo được cải thiện 5 đến 10% (chỉ số 105 đến 110) là B, khi độ bền kéo tương đương với tiêu chuẩn (chỉ số 95 đến 105) là C, và khi độ bền kéo bị kém đi so với tiêu chuẩn (chỉ số nhỏ hơn 95) là D. Trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 2, độ bền kéo tăng 10% hoặc lớn hơn so với tiêu chuẩn (chỉ số 110 hoặc lớn hơn) được xác định là A, mà tăng 5 đến 10% (chỉ số 105 đến 110) được xác định là B, so với tiêu chuẩn (chỉ số 95 đến 105) được xác định là C, và bị kém đi so với tiêu chuẩn (chỉ số 95 hoặc nhỏ hơn) được xác định là D. Trong cả hai trường hợp, mức B hoặc cao hơn được coi là chấp nhận được.

- Thử nghiệm khả năng chống mài mòn

Dựa trên tiêu chuẩn JIS K 6264-2 (cao su được lưu hóa và cao su dẻo nhiệt - cách xác định khả năng chống mài mòn), các kết quả được đo bằng máy thử mài mòn kiểu Akron. Mẫu thử có đường kính $\phi 63,5\text{mm}$, độ dày 12,7mm và lỗ tâm 12,7mm được thiết đặt, sau khi vận hành chạy 1000 vòng ở góc nghiêng 15° , tải trọng 27N, và tốc độ quay 75 vòng/phút của mẫu thử nghiệm, thử nghiệm 1000 vòng quay trong cùng điều kiện được tiến hành và sau đó, đo độ giảm thể tích do mài mòn. Kết quả đo thu được bằng chỉ số trong trường hợp ví dụ tham chiếu 1 là 100 (tham chiếu). Chỉ số càng cao thì khả năng chống mài mòn càng cao, và việc đánh giá được thực hiện theo 4 giai đoạn A, B, C và D. Trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 1, khi khả năng chống mài mòn được cải thiện 20% hoặc lớn hơn so với tiêu chuẩn (chỉ số 120 hoặc lớn hơn), khả năng chống mài mòn là A, khi khả năng chống mài mòn được cải thiện 10 đến 20% (chỉ số 110 đến 120), khả năng chống mài mòn là B, khi khả năng chống mài mòn tương đương với tiêu chuẩn (chỉ số 90 đến 110), khả năng chống mài mòn là C và khi khả năng

chống mài mòn bị kém đi so với tiêu chuẩn (chỉ số 90 hoặc nhỏ hơn) khả năng chống mài mòn là D. Trong phương pháp điều chế chế phẩm phối trộn 2, trường hợp mà khả năng chống mài mòn được cải thiện 30% hoặc lớn hơn so với tiêu chuẩn (chỉ số 130 hoặc lớn hơn) được xác định là A, trường hợp mà khả năng chống mài mòn được cải thiện 10 đến 30% (chỉ số 110 đến 130) được xác định là B, trường hợp mà khả năng chống mài mòn tương đương với tiêu chuẩn (chỉ số 90 đến 110) được xác định là C, và trường hợp mà khả năng chống mài mòn bị kém đi so với tiêu chuẩn (chỉ số 90 hoặc nhỏ hơn) được xác định là D. Trong cả hai trường hợp, B hoặc cao hơn được coi là chấp nhận được.

Ví dụ 1

Silic oxit ngậm nước được tạo ra và được đánh giá thông qua các bước từ i) đến vii) sau. Các bước từ i) đến iv) dưới đây được thực hiện trong dụng cụ chứa bằng thép không gỉ 240 lít được trang bị máy khuấy và bơm tuần hoàn đồng thời duy trì nhiệt độ ở 76°C trong khi liên tục khuấy và tuần hoàn. Đối với dung dịch nước natri silicat được mô tả dưới đây, sử dụng natri silicat số 3 có nồng độ SiO_2 là 12,8% khối lượng, nồng độ Na_2O là 4,0% khối lượng, và tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ là 3,2, và axit sulfuric đậm đặc 95% khối lượng được sử dụng làm axit sulfuric.

i) Dung dịch nước natri silicat được bổ sung vào 80 lít nước ấm cho đến khi độ pH đạt 11,5.

ii-1) 1,06 lít axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 35 phút với dung dịch nước natri silicat có tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để duy trì độ pH = 11,5.

ii-2) Sau đó, việc bổ sung dung dịch nước natri silicat được dừng lại và chỉ duy nhất axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt cho đến khi độ pH đạt 11,0.

ii-3) Dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 15 phút với cùng tốc độ dòng chảy như trong bước ii-1) trong khi duy trì độ pH ở 11,0.

iii) Tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được điều chỉnh để tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric là 43% đối với các bước ii-1) và ii-3), và được bổ sung đồng thời từng giọt trong vòng 60 phút trong khi duy trì độ pH = 11,0.

iv) Việc bổ sung từng giọt dung dịch nước natri silicat được dừng lại, và chỉ duy nhất axit sulfuric được bổ sung từng giọt vào để làm giảm độ pH, và khi độ pH đạt đến 3,0, việc bổ sung từng giọt axit sulfuric cũng được dừng lại để chấm dứt hoàn toàn phản ứng trung hòa, và thu được huyền phù đặc silic oxit ngâm nước.

v) Huyền phù đặc silic oxit ngâm nước thu được được lọc bằng máy ép lọc và rửa bằng nước để thu được bánh silic oxit ngâm nước.

vi) Bánh silic oxit ngâm nước được tạo huyền phù đặc bằng cách bổ sung nước để có hàm lượng SiO_2 là 120 g/lít, và sau đó được sấy khô bằng máy sấy phun (loại: loại AN-40R: do Ashizawa Niloatomizer chế tạo) sao cho độ ẩm nhỏ hơn 9%.

vii) Bột khô thu được được trộn và nén chặt bằng máy nén trục lăn (máy nén trục lăn, kiểu: Model FR125×40 được sản xuất bởi Turbo Industry Co., Ltd.) và bộ cấp liệu trục vít kèm theo để đạt được sự nén chặt silic oxit ngâm nước. Lưu ý rằng các điều kiện để trộn và nén chặt là tốc độ cấp liệu 11,3 kg/giờ, khoảng cách trục 1,05 mm, áp suất nén 0,3 tấn/cm, và tốc độ trục 8 vòng/phút.

Ví dụ 2

Silic oxit ngâm nước được tạo ra và được đánh giá thông qua các bước từ i) đến vii) sau. Thiết bị, dung dịch nước natri silicat, axit sulfuric, và nhiệt độ đến bước i) được

thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

i) Dung dịch nước natri silicat được bổ sung vào 80 lít nước ấm cho đến khi độ pH đạt 11,5.

ii-1) Sau đó, duy nhất axit sulfuric được bổ sung từng giọt vào để làm giảm độ pH xuống 11,0.

ii-2) 0,76 lít axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 25 phút với dung dịch nước natri silicat có tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để duy trì độ pH = 11,0.

iii-1) Đối với bước ii-2), tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và tốc độ dòng chảy của axit sulfuric trở thành 43%, và đồng thời bổ sung từng giọt trong 25 phút trong khi duy trì độ pH = 11,0.

ii-3) Dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 20 phút với cùng tốc độ dòng chảy như trong bước ii-2) trong khi duy trì độ pH ở 11,0.

ii-2) Tiếp theo, trong khi duy trì độ pH ở 11,0, dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 40 phút với cùng tốc độ dòng chảy như trong bước ii-1).

Sau đó, các bước từ iv) đến vi) được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

vii) Ngoại trừ việc lượng cấp nguyên liệu bột khô thu được trong bước vi) được tăng lên 11,5kg/giờ, silic oxit ngâm nước được nén chặt thu được bằng cách nén trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

Ví dụ 3

Silic oxit ngâm nước được tạo ra và được đánh giá thông qua các bước từ i) đến vii) sau. Thiết bị, dung dịch nước natri silicat, axit sulfuric, và các bước đến bước i) được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc nhiệt độ được hiệu chỉnh ở 81°C.

i) Dung dịch nước natri silicat được bổ sung vào 80 lít nước ấm cho đến khi độ pH đạt 11,5.

ii-1) 0,61 lít axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 20 phút với dung dịch nước natri silicat có tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để duy trì độ pH = 11,5,

ii-2) Sau đó, việc bổ sung dung dịch nước natri silicat được dừng lại và chỉ duy nhất axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt cho đến khi độ pH đạt 11,0.

ii-3) Dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 30 phút với cùng tốc độ dòng chảy như trong bước ii-1) trong khi duy trì độ pH ở 11,0.

iii) Tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được điều chỉnh để tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric là 43% đối với các bước ii-1) và ii-3), và được bổ sung đồng thời từng giọt trong vòng 60 phút trong khi duy trì độ pH = 11,0.

Sau đó, các bước từ iv) đến vi) được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

vii) Ngoại trừ việc lượng cấp nguyên liệu bột khô thu được trong bước vi) được tăng lên 13,2kg/giờ, silic oxit ngâm nước được nén chặt thu được bằng cách nén trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

Ví dụ 4

Silic oxit ngâm nước được tạo ra và được đánh giá thông qua các bước từ i) đến vii) sau. Thiết bị, dung dịch nước natri silicat, và axit sulfuric được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc nhiệt độ được hiệu chỉnh ở 85°C.

i) Dung dịch nước natri silicat được bổ sung vào 80 lít nước ấm cho đến khi độ pH đạt 11,7.

ii-1) Sau đó, duy nhất axit sulfuric được bổ sung từng giọt vào để làm giảm độ pH xuống 11,0.

ii-2) 1,52 lít axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 50 phút với dung dịch nước natri silicat có tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để duy trì độ pH = 11,0.

iii) Tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và tốc độ dòng chảy của axit sulfuric trở thành 43% đối với bước ii-2), và đồng thời bổ sung từng giọt trong 60 phút trong khi duy trì độ pH = 11,0.

Sau đó, các bước từ iv) đến vi) được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

vii) Ngoại trừ việc lượng cấp nguyên liệu bột khô thu được trong bước vi) được tăng lên 11,6kg/giờ, silic oxit ngâm nước được nén chặt thu được bằng cách nén trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

Ví dụ 5

Silic oxit ngâm nước được tạo ra và được đánh giá thông qua các bước từ i) đến vii) sau. Ngoại trừ việc nhiệt độ được hiệu chỉnh ở 87°C, thiết bị, dung dịch nước natri silicat, và axit sulfuric được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

i) Dung dịch nước natri silicat được bổ sung vào 80 lít nước ấm cho đến khi độ pH đạt 11,6.

ii-1) 1,06 lít axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 35 phút với dung dịch nước natri silicat có tốc độ dòng chảy được điều chỉnh để duy trì độ pH = 11,5.

ii-2) Sau đó, việc bổ sung dung dịch nước natri silicat được dừng lại và chỉ duy nhất axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt cho đến khi độ pH đạt 11,0.

ii-3) Dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được bổ sung vào từng giọt đồng thời trong 15 phút với cùng tốc độ dòng chảy như trong bước ii-1) trong khi duy trì độ pH ở 11,0.

iii) Tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric được điều chỉnh để tốc độ dòng chảy của dung dịch nước natri silicat và axit sulfuric là 43% đối với các bước ii-1) và ii-3), và được bổ sung đồng thời từng giọt trong vòng 60 phút trong khi duy trì độ pH = 11,0.

Sau đó, các bước từ iv) đến vi) được thực hiện trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

vii) Ngoại trừ việc lượng cấp nguyên liệu bột khô thu được trong bước vi) được tăng lên 11,7kg/giờ, silic oxit ngâm nước được nén chặt thu được bằng cách nén trong các điều kiện tương tự như trong ví dụ 1.

Ví dụ tham chiếu 1

Nipsil KQ (do Tosoh-Silica sản xuất) được sử dụng làm ví dụ về silic oxit ngâm nước, có diện tích bề mặt riêng BET là 220 m²/g hoặc lớn hơn và có bán sẵn trên thị trường dưới dạng silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su. Các tính chất vật lý của hợp chất cao su, như độ bền chống mài mòn và độ bền kéo, được đánh

giá bằng chỉ số sử dụng các tính chất vật lý của Nipsil KQ làm tham chiếu (100).

Ví dụ so sánh 1

Bánh silic oxit được sản xuất theo công thức phối trộn tương tự như phương pháp được mô tả trong ví dụ 5 của JP-A-2017-514773 (tài liệu sáng chế 1), để thu được silic oxit ngậm nước ở dạng hạt gần như hình cầu có diện tích bề mặt riêng BET là 250 m²/g.

Thiết bị tương tự (thiết bị phản ứng) như trong ví dụ 1 được sử dụng để sản xuất, và việc trung hòa silic oxit ngậm nước được điều chế với lượng bằng 1/11 của lượng trong ví dụ 5 trong JP-A-2017-514773, và sau khi bánh silic oxit thu được bằng cách lọc bằng máy ép lọc, dung dịch được sấy khô sao cho độ ẩm nhỏ hơn 9% theo quy trình trong bước vi) của ví dụ 1, ngoại trừ một lượng xác định trước của dung dịch natri aluminat và dung dịch trung hòa được bổ sung vào. Tuy nhiên, thao tác trong bước vii) của ví dụ 1 không được thực hiện theo phương pháp trong tài liệu đã biết 1.

Ví dụ so sánh 2

Sử dụng cùng một bình phản ứng như trong ví dụ 1, silic oxit ngậm nước được sản xuất theo công thức phối trộn tương tự như trong ví dụ 2 của JP-A-2012-17440, sau đó nén silic oxit ngậm nước trong các điều kiện tương tự như trong bước vii) của ví dụ 4 để thu được silic oxit ngậm nước được nén chặt. Quá trình sản xuất được thực hiện với lượng gấp 1,3 lần so với lượng trong ví dụ sản xuất 2 của JP-A-2012-17440.

Trong các phương pháp sản xuất của các ví dụ so sánh 1 và 2, không có bước nào tương ứng với bước iii) của các ví dụ từ 1 đến 5. Ngoài ra, trong các phương pháp sản xuất của ví dụ so sánh 1, không có bước nào tương ứng với bước vii) của các ví dụ từ 1 đến 5.

■ Mô tả các kết quả

FIG. 1 thể hiện giản đồ phân bố cỡ hạt bao gồm tỷ lệ thể tích tích lũy của silic

oxit ngậm nước thu được trong ví dụ 1 và được điều chỉnh tới huyền phù đặc silic oxit ngậm nước 4% trọng lượng, trước và sau khi phân tán trong thời gian 10 phút bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W.

Các FIG. 2 và 3 thể hiện các giản đồ phân bố lỗ bao gồm thể tích lỗ tích lũy của phương pháp nén thủy ngân 1 (khoảng đo $r = 1,9$ đến 6400 nm) và phương pháp nén thủy ngân 2 (khoảng đo $r = 1,6$ đến 62 μm [1600 đến 62000 nm]) thu được trong ví dụ 1.

Từ các hình vẽ và dữ liệu đo được này, thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 nm theo phương pháp nén thủy ngân, thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 1,6 đến 62 μm (1600 đến 62000 nm) theo phương pháp nén thủy ngân và sự chênh lệch thể tích lỗ do độ trễ, tức là, thể tích lỗ khi áp suất được gia tăng và sau đó được giảm áp lực, thu được.

■ Mô tả các kết quả (bảng)

Các tính chất vật lý của silic oxit ngậm nước trong các ví dụ 1 đến 5 và các ví dụ so sánh 1 đến 2 được thể hiện trong bảng 3, và các kết quả thử nghiệm độ cao su được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 3-1

Các đặc tính silic oxit ngậm nước trong các ví dụ

			Tốt hơn là	Ví dụ				
				1	2	3	4	5
Các tính chất vật lý của silic oxit ngâm nước	Hàm lượng ẩm	%	Nhỏ hơn 9%	4,0	3,5	4,1	3,6	4,3
	Độ pH (huyền phù 4%)		5-8	6,0	5,6	6,2	6,0	6,4
	Độ dẫn điện	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1000 Nhỏ hơn	45	82	64	45	40
	Diện tích bề mặt riêng BET	m^2/g	230-350	322	293	277	256	241
	Thể tích lỗ xốp thủy ngân Thể tích phía áp lực cao [V _{HP-Hg}] r:1,9 - 100 nm	cm^3/g	1,40-2,00	1,64	1,74	1,71	1,82	1,69
	Thể tích lỗ xốp thủy ngân Thể tích phía áp lực trung bình r:100 - 1000 nm	cm^3/g	0,50-1,00	0,51	0,66	0,62	0,74	0,87
	Đường kính hạt được phân tán bằng thiết bị	D50	3,0 μm hoặc nhỏ hơn	0,18	0,43	0,25	2,80	0,26

	đồng hóa siêu âm sau thời gian 10 phút	D90	10,0 μm hoặc nhỏ hơn	2,96	8,98	2,81	6,92	8,34
	Thể tích lỗ xốp thủy ngân	cm^3/g	0,18-0,80	0,31	0,26	0,18	0,43	0,24
	Thể tích phía áp lực thấp r: 1,6-62 μm (1600 - 62000 nm)	Độ trễ cm^3/g	0,07 hoặc lớn hơn	0,11	0,11	0,10	0,18	0,12
	Diện tích bề mặt riêng CTAB	m^2/g	200-350	273	247	238	243	205
	Độ ứng của viên kết	cN	5-35	11	19	32	18	20
	Phần còn lại trên rây	%	70 hoặc lớn hơn	80	85	90	90	85

Bảng 3-2

Các tính chất vật lý của silic oxit ngâm nước trong các ví dụ tham chiếu và ví dụ so sánh

CNM: Không thể đo được

		Tốt hơn là	Ví dụ tham	Ví dụ so sánh
--	--	------------	------------	---------------

				chiều		
				1	1	2
Các tính chất vật lý của silic oxit ngâm nước	Hàm lượng ẩm	%	Nhỏ hơn 9%	6,0	4,6	5,8
	Độ pH		5-8	6,1	6,6	5,9
	Độ dẫn điện	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1000 Nhỏ hơn	146	408	217
	Diện tích bề mặt riêng BET	m^2/g	230-350	222	250	262
	Thể tích lỗ xốp thủy ngân					
	Thể tích phía áp suất cao [$V_{\text{HP-Hg}}$] r:1,9 -100 nm	cm^3/g	1,40-2,00	1,65	1,59	1,44
	Thể tích lỗ xốp thủy ngân Thể tích phía áp suất trung bình r:100 - 1000 nm	cm^3/g	0,50-1,00	0,55	0,34	0,41
	Đường kính hạt được phân tán bằng thiết bị đồng hóa siêu	D50	3,0 μm hoặc nhỏ hơn	7,89	13,8	3,25
		D90	10,0 μm	25,9	24,6	11,6

	âm sau thời gian 10 phút		hoặc nhỏ hơn			
	Thể tích lỗ xốp thủy ngân	cm ³ /g	0,18-0,80	1,63	1,53	1,06
	Thể tích phía áp lực thấp r:1,6 - 62 µm (1600 - 62000) nm)	Độ trễ cm ³ /g	0,07 hoặc lớn hơn	0,40	0,44	0,31
	Diện tích bề mặt riêng CTAB	m ² /g	200-350	205	250	191
	Độ ứng của viên kết	cN	5-35	CNM	CNM	24
	Phần còn lại trên rây	%	70 hoặc lớn hơn	0	0	95

Bảng 4

Các kết quả của thử nghiệm hỗn hợp cao su bằng phương pháp điều chế chế phẩm phối chế 1 (phương pháp FP 1) và phương pháp điều chế chế phẩm phối chế 2 (phương pháp FP 2)

			Ví dụ				
			1	2	3	4	5
Phương pháp FP 1	Nồng độ bụi mg/m ³	A: nhỏ hơn 1,5 B: 1,5-3,0 C: 3,0-4,5 D: 4,5 hoặc lớn hơn	1,0 A	1,3 A	1,6 B	1,2 A	1,5 B
	Đánh giá khả năng phân tán Trị số X	A: 8,5 hoặc lớn hơn B: 8,0-8,5 C: 7,5-8,0 D: nhỏ hơn 7,5	8,7 A	8,3 B	8,4 B	8,5 A	8,7 A
	Độ bền chống xé rách Chỉ số	A: 115 hoặc lớn hơn B: 105-115 C: 95-105 D: nhỏ hơn 95	121 A	121 A	119 A	116 A	112 B
	Độ bền chống mài mòn Chỉ số	A: 120 hoặc lớn hơn B: 110-120 C: 90-110 D: nhỏ hơn 90	129 A	124 A	114 B	119 B	116 B
Phương pháp	Đánh giá khả năng phân tán Trị số X	A: 8,0 hoặc lớn hơn B: 7,5-8,0	8,3 A	8,0 A	7,9 B	8,1 A	8,3 A

		C: 7,0-7,5 D: nhỏ hơn 7,0					
	Độ bền chống xé rách	Chỉ số A: 110 hoặc lớn hơn B: 105-110 C: 95-105 D: nhỏ hơn 95	110 A	109 B	109 B	113 A	106 B
	Độ bền chống mài mòn	Chỉ số A: 130 hoặc lớn hơn B: 110-130 C: 90-110 D: nhỏ hơn 90	169 A	145 A	135 A	128 B	119 B

			Ví dụ tham chiếu	Ví dụ so sánh	
			1	1	2
Phương pháp FP 1	Nồng độ bụi mg/m ³	A: nhỏ hơn 1,5 B: 1,5-3,0 C: 3,0-4,5 D: 4,5 hoặc lớn hơn	1,2 A	4,4 C	0,8 A
	Đánh giá khả năng phân tán Trị số X	A: 8,5 hoặc lớn hơn B: 8,0-8,5 C: 7,5-8,0 D: nhỏ hơn 7,5	7,7 C	6,7 D	7,8 C
	Độ bền chống xé rách Chỉ số	A: 115 hoặc lớn hơn B: 105-115 C: 95-105 D: nhỏ hơn 95	100 C	107 B	93 D
	Độ bền chống mài mòn Chỉ số	A: 120 hoặc lớn hơn B: 110-120 C: 90-110 D: nhỏ hơn 90	100 C	45 D	65 D

Phương pháp FP 2	Đánh giá khả năng phân tán	Trị số X	A: 8,0 hoặc lớn hơn B: 7,5-8,0 C: 7,0-7,5 D: nhỏ hơn 7,0	7,4 C	7,4 C	7,4 C
	Độ bền chống xé rách	Chỉ số	A: 110 hoặc lớn hơn B: 105-110 C: 95-105 D: nhỏ hơn 95	100 C	98 C	94 D
	Độ bền chống mài mòn	Chỉ số	A: 130 hoặc lớn hơn B: 110-130 C: 90-110 D: nhỏ hơn 90	100 C	77 D	76 D

■ Thảo luận (mô tả)

Silic oxit ngậm nước của các ví dụ trong bảng 3-1 tất cả đều có D50 bằng 3,0 μm hoặc nhỏ hơn và D90 bằng 10,0 μm hoặc nhỏ hơn.

Khi đánh giá khả năng chống mài mòn và độ bền kéo trong bảng 4, cả hai phương pháp điều chế hợp chất 1 và 2 đều cho thấy hiệu quả cải thiện đáng kể so với ví dụ so sánh.

Đặc biệt, hiệu quả cải thiện của khả năng chống mài mòn là đáng chú ý, và đồng thời, ngoài việc cải thiện đặc tính gia cường, bột ít lắng đọng hơn và hiệu suất xử lý

cũng được giữ.

Ví dụ tham khảo 1 là silic oxit ngậm nước có bán trên thị trường có nồng độ bụi thấp và khả năng gia công tốt, mặc dù độ cứng viên kết không thể đo được do trạng thái hạt của các hạt mịn. (Tiêu chuẩn đánh giá các tính chất vật lý của cao su)

Trong ví dụ so sánh 1, diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn hoặc bằng 230 m²/g nhưng D50 là 13,8 µm và D90 là 24,6 µm. Mặc dù có khả năng nồng độ bụi và các tính chất tương tự có thể được cải thiện bằng cách thực hiện việc nén chặt, nhưng khả năng phân tán trong cao su và đặc tính gia cường được dự kiến là sẽ giảm hơn nữa, và do đó, các tính chất vật lý của cao su được đánh giá mà không cần thực hiện việc nén chặt.

Ví dụ so sánh 2 có D50 là 3,25 µm và D90 là 11,6 µm, do đó, không chắc rằng, sự gia cường cao su (đặc biệt là khả năng chống mài mòn) có thể được cải thiện một cách đáng kể.

Tóm lại, vì silic oxit ngậm nước trong các ví dụ từ 1 đến 5 có diện tích bề mặt riêng cao và D50 là 3,0 µm hoặc nhỏ hơn và D90 là 10,0 µm hoặc nhỏ hơn, nên khả năng chống mài mòn cao và độ bền chống xé rách cao có thể đạt được khi được trộn vào trong cao su. Ngoài ra, nó có đặc điểm là dễ phân tán ngay cả khi nó được nén chặt, và cần phải hiểu rằng, nó là một loại silic oxit ngậm nước tuyệt vời có khả năng gia công được cải thiện. Cụ thể, ví dụ 1, trước khi phân tán bằng thiết bị đồng hóa siêu âm, D50 là 50 µm hoặc lớn hơn và D90 là 80 µm hoặc lớn hơn, nhưng khi phân tán bằng thiết bị đồng hóa siêu âm (tương ứng với năng lượng trong khi trộn cao su), nó được phân tán nhỏ tới mức D50 là 0,18 µm và D90 là 2,96 µm và hiệu quả của sự cải thiện khả năng chống mài mòn là đáng kể.

Như đã giải thích ở trên, silic oxit ngậm nước theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m²/g nhưng D50 là 3,0 µm hoặc nhỏ hơn và D90 là 10,0 µm hoặc nhỏ hơn. Do đó, nó có thể được trộn vào cao su với hiệu suất

xử lý được cải thiện, và khi được độn vào, nó có thể được phân tán tốt và có thể thu được các đặc tính gia cường cao (đặc biệt là khả năng chống mài mòn).

Do đó, có thể tạo ra silic oxit ngâm nước có các đặc tính gia cường cao su tuyệt vời, đặc biệt là khả năng chống mài mòn, trong đó các đặc tính gia cường cao su được bổ sung bằng cách cải thiện hiệu suất xử lý khi được độn vào cao su, tạo ra diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng xác định trước, và cải thiện khả năng phân tán của silic oxit ngâm nước vào cao su.

Khả năng áp dụng công nghiệp

Sáng chế là hữu ích trong lĩnh vực kỹ thuật liên quan đến silic oxit ngâm nước.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su khác biệt ở chỗ,

diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m²/g;

đường kính hạt trung bình theo thể tích (D50) được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze sau khi phân tán 50 ml huyền phù đặc silic oxit ngâm nước được điều chỉnh tới 4% trọng lượng bằng thiết bị đồng hóa siêu âm có công suất 140 W trong thời gian 10 phút là 3,0 μm hoặc nhỏ hơn; và

10% lượng hạt phía trên (D90) trong phân bố cỡ hạt là 10,0 μm hoặc nhỏ hơn.

2. Silic oxit ngâm nước theo điểm 1, trong đó thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 1,40 đến 2,00 cm³/g.

3. Silic oxit ngâm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 100 nm đến 1000 nm khi được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 0,50 đến 1,00 cm³/g.

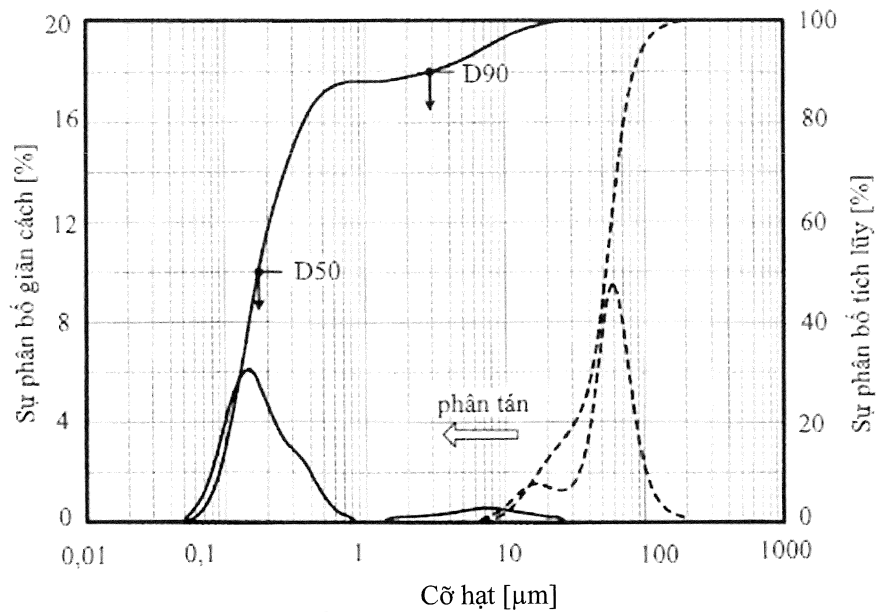
4. Silic oxit ngâm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó thể tích lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,6 đến 62 μm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,80 cm³/g, và sự chênh lệch thể tích lỗ do độ trễ nằm trong khoảng từ 10 đến 400 kPa được đo bằng phương pháp nén thủy ngân là 0,07 cm³/g hoặc lớn hơn.

5. Silic oxit ngâm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó lượng còn lại khi được phân loại bằng rây có cỡ lỗ 200 μm là 70% theo khối lượng hoặc lớn hơn so với tổng số và độ cứng viên kết nằm trong khoảng từ 5 đến 35 cN.

6. Silic oxit ngâm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó diện tích bề mặt riêng CATB nằm trong khoảng từ 200 đến 350 m²/g.

7. Silic oxit ngậm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó độ pH của huyền phù đặc 4% trọng lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 8, độ dẫn điện của dịch lọc của huyền phù đặc là nhỏ hơn 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, và hàm lượng ẩm là nhỏ hơn 9%.
8. Silic oxit ngậm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó silic oxit ngậm nước là khối được nén.

Fig. 1



Sự phân bố cỡ hạt của ví dụ 1

Hệ thống nhiễu xạ lazer: Microtrac MT-3300II)

----- : silic oxit ngâm nước tạo hạt

———— : Sau khi phân tán (nồng độ 4%, 140 w. 10 phút)

Fig. 2

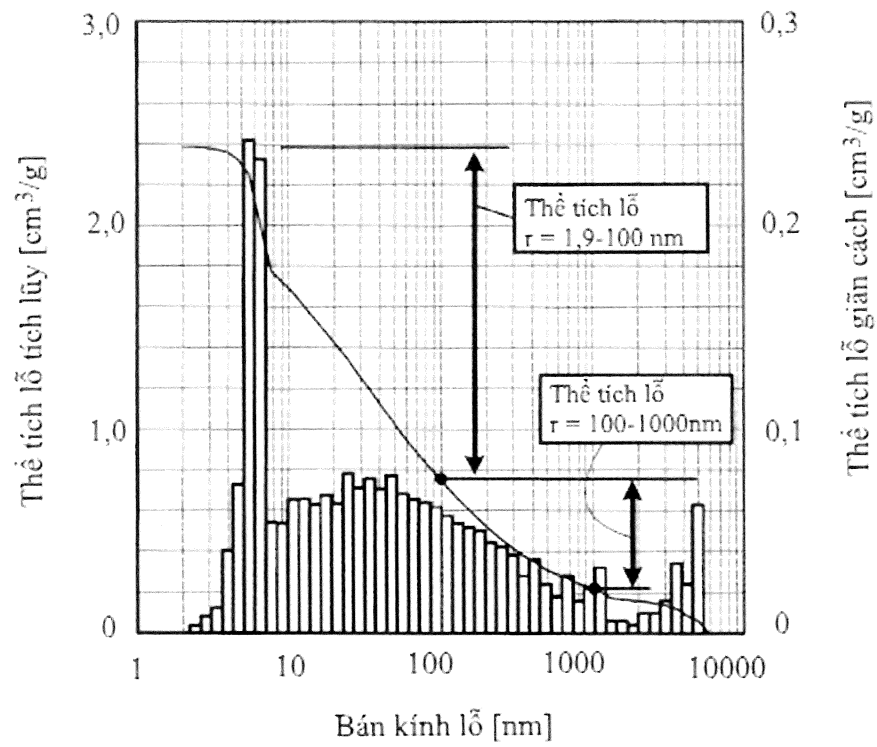


Fig. Sự phân bố cỡ lỗ của ví dụ 1 tại 10kPa-400MPa (Hg)

Fig. 3

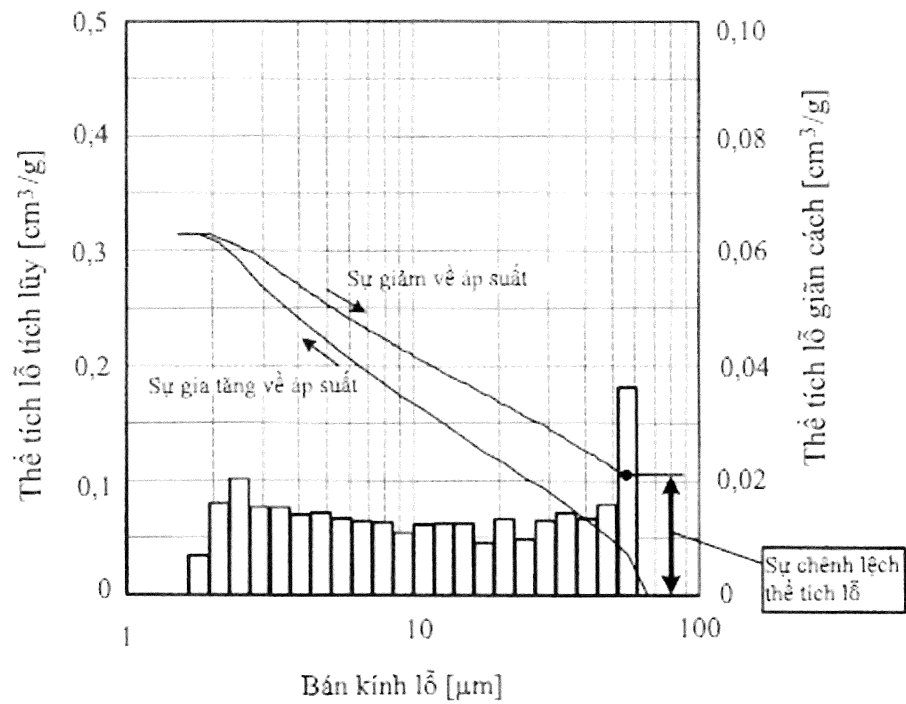


Fig. Sự phân bố cỡ lỗ của ví dụ 1 tại 10-400kPa (Hg)