



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

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

(11)



1-0049702

(51)^{2021.01} C08K 3/34; C08L 7/00; C08L 21/00;
C01B 33/193

(13) B

(21) 1-2022-03850

(22) 03/02/2021

(86) PCT/JP2021/003808 03/02/2021

(87) WO 2021/157582 12/08/2021

(30) 2020-017574 05/02/2020 JP

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/10/2022 415A

(73) TOSOH SILICA CORPORATION (JP)

4560, Kaisei-cho, Shunan-shi, Yamaguchi 746-0006, Japan

(72) DOJO Masakazu (JP); IMABEPPU Yuta (JP).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) SILIC OXIT NGÂM NƯỚC DÙNG CHO CHẤT ĐỘN GIA CƯỜNG CAO SU VÀ
CHẾ PHẨM CAO SU CHỨA SILIC OXIT NGÂM NƯỚC

(21) 1-2022-03850

(57) Sáng chế đề cập đến silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 220 đến 350 m²/g và thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm đo được bằng phương pháp nén thủy ngân là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0 cm³/g, trong đó đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngậm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm, và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngậm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%. Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm cao su chứa silic oxit ngậm nước nêu trên và thành phần cao su chứa cao su tự nhiên. Ngoài ra sáng chế còn đề xuất silic oxit ngậm nước mà so với các silic oxit ngậm nước thông thường nó có tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) tương đương hoặc tuyệt vời và cho phép giảm lượng lớn lực cản lăn khi nó được trộn vào cao su trên cơ sở cao su tự nhiên dùng cho TBR, mà thường được sử dụng trong điều kiện tải nặng, và đề xuất chế phẩm cao su chứa silic oxit ngậm nước này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến silic oxit ngậm nước dùng cho chất độn gia cường cao su và chế phẩm cao su chứa silic oxit ngậm nước.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dấu hiệu được biết rõ là việc bổ sung silic oxit ngậm nước vào các phần ta lông lốp xe cho phép giảm lực cản lăn đối với mặt đường trong suốt quá trình lái xe, và ở các lốp xe khách (passenger car tire - PCR), lốp xe được trộn với silic oxit ngậm nước đang trở nên phổ biến. Mặt khác, các lốp xe được sử dụng dưới tải trọng nặng, như đối với các xe tải và xe buýt (TBR), cần tập trung vào tính chất gia cường và độ bền khi chịu tải nặng hơn là giảm vào lực cản lăn. Do đó, nhiều loại trong số các TBR thông thường có muội cacbon được trộn vào cao su tự nhiên nhờ đó có thể thu được tính chất gia cường và độ bền tốt, và tỷ lệ trộn silic oxit ngậm nước là nhỏ.

Trong những năm gần đây, từ các vấn đề về môi trường, có nhu cầu gia tăng đối với việc giảm lực cản lăn không chỉ đối với các PCR mà cả đối với các TBR, và có nhu cầu để phát triển silic oxit ngậm nước thích hợp cho các TBR chứa cao su tự nhiên làm thành phần chính.

Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 bộc lộ silic oxit ngậm nước thích hợp dùng cho chất độn gia cường dùng cho polyme, đặc biệt là dùng cho lốp xe. Hơn nữa, ví dụ, tài liệu sáng chế 2 bộc lộ chế phẩm cao su dùng cho lốp chịu tải nặng có khả năng chống mòn tuyệt vời và lực cản lăn thấp.

Tài liệu sáng chế 1: Bản dịch tiếng Nhật Bản được công bố số 2017-514773 của công bố đơn quốc tế số WO2015/121332.

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 2019-56068.

Toàn bộ phần mô tả sáng chế của các tài liệu sáng chế 1 và 2 được kết hợp cụ thể ở đây bằng cách viện dẫn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Như được mô tả trên đây, các TBR thường được trộn với cao su tự nhiên dưới dạng thành phần chính vì tính chất gia cường và độ bền trong điều kiện tải nặng được nhấn mạnh. Khi các tác giả sáng chế sản xuất thử nghiệm chế phẩm cao su tự nhiên chứa silic oxit ngậm nước đã được trộn trong đó nhằm giảm lực cản lăn, họ đã phát hiện ra

các vấn đề dưới đây so với chế phẩm cao su dùng cho PCR được trộn với silic oxit ngâm nước.

(1) Khi silic oxit ngâm nước thông thường được trộn vào cao su tự nhiên, lực cản lăn có thể được giảm so với trường hợp trong đó chỉ có muối cacbon được trộn. Tuy nhiên, chế phẩm cao su tự nhiên được trộn với silic oxit ngâm nước có tính chất gia cường kém so với chế phẩm cao su tự nhiên được trộn chỉ với muối cacbon vì silic oxit ngâm nước có tính tương thích kém với cao su tự nhiên và gây ra sự phân tán kém trong cao su. Do đó, các tác giả sáng chế đã cho rằng khả năng phân tán của silic oxit ngâm nước trong cao su tự nhiên cần được cải thiện để thu được tính chất gia cường tốt.

(2) Khi sự phân tán trộn đủ được thực hiện bằng cách áp dụng lực cắt cao (sự cắt) tại thời điểm trộn và bằng cách thêm thời gian để trộn để phân tán silic oxit ngâm nước trong cao su tự nhiên, tác dụng làm giảm lực cản lăn bị giảm. Nguyên nhân khả dĩ của điều này là ở chỗ khi sự phân tán trộn đủ được thực hiện, hầu hết silic oxit ngâm nước được phân tán quá mức trong cao su tự nhiên, và các hạt sơ cấp hoặc các hạt kết tụ của silic oxit ngâm nước trở nên rất gần với nhau, dẫn đến tương tác lớn hơn giữa các hạt.

(3) Trong phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1, hợp chất nhôm được bổ sung trong quá trình sản xuất silic oxit ngâm nước. Silic oxit ngâm nước chứa nhôm có đặc điểm cấu trúc kết tụ mạnh và khả năng phân tán kém. Do đó, ngay cả khi lực cắt (sự cắt) mạnh được áp dụng vẫn không thấy có sự phân tán quá mức trong cao su tự nhiên, và tác dụng làm giảm lực cản lăn được thấy. Tuy nhiên, tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) và khả năng làm việc (độ nhót Mooney) có xu hướng giảm đi do các hạt dư mà khó để phân tán.

(4) Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ phương pháp sản xuất lớp chịu tải có khả năng chống mòn tuyệt vời và lực cản lăn thấp (tang δ) bằng cách trộn 40 đến 60 phần khối lượng của silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng hấp thụ CTAB là từ 180 đến 300 m²/g, 3 đến 10 phần khối lượng của muối cacbon và chất liên kết silan với lượng từ 6 đến 15% khối lượng so với lượng silic oxit ngâm nước vào 100 phần khối lượng của thành phần cao su bao gồm 55 đến 70% khối lượng của cao su tự nhiên và 30 đến 45% khối lượng của cao su butadien và thực hiện bước trộn, bước cán và bước xử lý cuối cùng. Phương pháp này đề xuất chế phẩm cao su có khả năng chống mòn tuyệt vời và lực cản lăn thấp so với các sản phẩm thông thường. Tuy nhiên, phương pháp trên cần thực hiện nhiều bước bao gồm việc sử dụng các máy trộn đặc biệt và kiểm soát nhiệt độ.

Mục đích của sáng chế là đề xuất silic oxit ngâm nước mà so với các silic oxit ngâm nước thông thường, nó có tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo)

tương đương hoặc tuyệt vời và cho phép giảm lượng lớn lực cản lăn khi nó được trộn vào cao su trên cơ sở cao su tự nhiên dùng cho TBR, mà thường được sử dụng trong điều kiện tải nặng. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất silic oxit ngâm nước mà có tính chất gia cường tuyệt vời (khả năng chống mòn, độ bền kéo) và cho phép giảm lực cản lăn khi được trộn vào cao su trên cơ sở cao su tự nhiên dùng cho TBR, so với silic oxit ngâm nước được mô tả trong tài liệu sáng chế 1.

Để giải quyết các vấn đề trên và đạt được mục đích của sáng chế, các tác giả sáng chế đã nghiên cứu chuyên sâu để tạo ra silic oxit ngâm nước mà cho phép cải thiện tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) và cho phép giảm lực cản lăn ở thành phần cao su thu được bằng cách trộn silic oxit ngâm nước vào cao su trên cơ sở cao su tự nhiên dùng cho TBR, mà thường được sử dụng trong điều kiện tải nặng.

Kết quả là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng: silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 220 đến 350 m²/g và thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm đo được bằng phương pháp nén thủy ngân là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0 cm³/g, trong đó đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm, và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80% cho phép duy trì hoặc cải thiện tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) và cho phép giảm lực cản lăn vì sự phân tán thích hợp đạt được ngay cả khi silic oxit ngâm nước được trộn vào cao su chứa cao su tự nhiên làm thành phần chính. Hơn nữa, phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước như vậy cũng được thiết lập kiểu mới và sáng chế đã được hoàn thành.

Sáng chế là như sau.

[1] Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 220 đến 350 m²/g và thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm đo được bằng phương pháp nén thủy ngân là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0 cm³/g, trong đó đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm, và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%.

[2] Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm [1], trong đó D50 là từ 7,0 đến 12,0 μm và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 85%.

[3] Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm [1] hoặc [2], trong đó diện tích bề mặt riêng BET là nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m^2/g .

[4] Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [1] đến [3], trong đó độ pH của huyền phù 4% khối lượng là nằm trong khoảng từ 5 đến 8, độ dẫn điện của dịch lọc của huyền phù là bằng hoặc nhỏ hơn 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, và hàm lượng nước là bằng hoặc nhỏ hơn 9%.

[5] Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [1] đến [4], trong đó silic oxit ngâm nước này để gia cường và độn cho cao su của thành phần cao su chứa cao su tự nhiên.

[6] Chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ [1] đến [4] và thành phần cao su chứa cao su tự nhiên.

[7] Chế phẩm cao su theo điểm [6], trong đó thành phần cao su chứa cao su tự nhiên với lượng bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng.

[8] Chế phẩm cao su theo điểm [6] hoặc [7], trong đó chế phẩm này chứa silic oxit ngâm nước với lượng từ 5 đến 100 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng của thành phần cao su.

Hiệu quả của sáng chế

Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo sáng chế (sau đây được gọi là “silic oxit ngâm nước theo sáng chế”) có khoảng thể tích lỗ nhất định trong một diện tích trong đó diện tích bề mặt riêng CTAB là cao và có thể đạt được khả năng phân tán thích hợp trong cao su tự nhiên. Do đó, lực cản lăn có thể được giảm, và đồng thời tính chất gia cường (khả năng chống mòn và độ bền kéo) có thể được duy trì hoặc cải thiện so với silic oxit ngâm nước của sản phẩm thông thường. Hơn nữa, lực cản lăn có thể được giảm, và đồng thời tính chất gia cường (khả năng chống mòn và độ bền kéo) cũng có thể được cải thiện so với silic oxit ngâm nước được mô tả trong tài liệu sáng chế 1. Đặc biệt là, khi chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo sáng chế được sử dụng trong phần ta lông của TBR được sử dụng trong điều kiện tải nặng, tác dụng làm giảm lực cản lăn đạt được đến mức mà có thể sản xuất được lốp xe thân thiện với môi trường.

Mô tả chi tiết sáng chế

<Silic oxit được hydrat hóa dùng cho chất độn gia cường cao su>

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế là silic oxit ngâm nước có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 220 đến 350 m²/g và thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm đo được bằng phương pháp nén thủy ngân là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0 cm³/g, trong đó đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm, và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 220 đến 350 m²/g. Diện tích bề mặt riêng CTAB được đo dựa trên tiêu chuẩn JIS-K6430 (Các phương pháp thử nghiệm-silic oxit-chất kết hợp cao su). CTAB là chữ viết tắt của Xetyl Tri-metyl Amoni Bromua (Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide), là một loại chất hoạt động bề mặt, và diện tích bề mặt riêng CTAB có nghĩa là diện tích bề mặt riêng (m²/g) khi CTAB được hấp thụ. Diện tích bề mặt riêng CTAB trong silic oxit ngâm nước được xem như là chỉ số diện tích bề mặt riêng liên quan đến sự tương tác với các phân tử cao su. Tính chất gia cường cao su đủ (khả năng chống mòn và độ bền kéo) không thể đạt được khi diện tích bề mặt riêng CTAB của silic oxit ngâm nước là nhỏ hơn giới hạn dưới 220 m²/g theo sáng chế. Việc sản xuất silic oxit ngâm nước là khó khăn đáng kể khi diện tích bề mặt riêng CTAB của silic oxit ngâm nước vượt quá giới hạn trên 350 m²/g theo sáng chế. Diện tích bề mặt riêng CTAB của silic oxit ngâm nước theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 220 đến 300 m²/g, và thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 220 đến 270 m²/g xét về tính chất gia cường cao su (khả năng chống mòn, độ bền kéo).

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0 cm³/g. Các lỗ có bán kính lỗ nằm trong khoảng từ 1,9 đến 100 nm, như được đo bằng phương pháp nén thủy ngân, là các lỗ có kích thước cho phép các phân tử cao su xâm nhập dễ dàng. Nếu thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân là nhỏ hơn giới hạn dưới 1,7 cm³/g theo sáng chế, thì silic oxit ngâm nước theo sáng chế không thể đạt được tính chất gia cường đủ. Nếu thể tích lỗ của silic oxit ngâm nước vượt quá giới hạn trên 2,0 cm³/g theo sáng chế thì việc sản xuất silic oxit ngâm nước là khó khăn đáng kể. Thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân tốt hơn là nằm trong

khoảng từ 1,75 đến 1,95 cm³/g.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm . Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su thường được trộn và phân tán với cao su thô, muối cacbon, hoặc các chất phụ gia khác bằng cách sử dụng máy trộn Banbury hoặc con lăn trộn. Các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng trạng thái phân tán của silic oxit ngâm nước khi được phân tán trong cao su tự nhiên có thể gần đúng với sự phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng máy đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút, dựa trên các số đo của lượng năng lượng cơ học khi được trộn và phân tán vào cao su tự nhiên và số đo trạng thái phân tán của silic oxit ngâm nước khi được phân tán thực tế vào cao su tự nhiên. Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khi đường kính hạt trung bình thể tích D50 được đo trong điều kiện này là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%, thì silic oxit ngâm nước có thể giải quyết vấn đề và đạt được mục đích của sáng chế. Dưới đây, trừ khi có quy định khác, "phân bố cỡ hạt thể tích" trong bản mô tả để chỉ phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với silic oxit ngâm nước trong huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút.

Nếu đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm , thì silic oxit ngâm nước có thể được phân tán vừa phải trong cao su tự nhiên. Nếu D50 là nhỏ hơn 5,0 μm , silic oxit ngâm nước sẽ phân tán quá mức trong cao su tự nhiên, các hạt sơ cấp hoặc các hạt đã kết tụ là rất gần nhau, và do đó tương tác giữa các hạt trở nên lớn (gây ra sự sinh nhiệt), và tác dụng làm giảm lực cản lăn trở nên nhỏ. Nếu D50 vượt quá 12,0 μm , tính chất gia cường sẽ bị giảm vì silic oxit ngâm nước gây ra sự phân tán kém trong cao su tự nhiên. Đường kính hạt trung bình thể tích D50 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6,0 đến 12,0 μm , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,0 đến 12,0 μm .

Giá trị tích lũy bằng hoặc lớn hơn 80% của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích biểu thị sự phân bố cỡ hạt thể

tích nhọn hơn. Nói cách khác, thực tế là lượng các hạt mịn và các hạt thô là nhỏ được biểu thị. Vì D50 là trung bình thể tích của cỡ hạt và biểu thị điểm tại đó sự tích lũy đạt đến 50%, nên không thể xác định liệu phân bố cỡ hạt thể tích của hạt là nhọn hay dàn trải bằng việc mô tả đơn giản giá trị là nằm trong khoảng 5,0 đến 12,0 μm . Do đó, sáng chế kết hợp dấu hiệu là D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích là từ 5,0 đến 12,0 μm và dấu hiệu là giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích này là bằng hoặc lớn hơn 80%, nhờ đó xác định rằng phân bố cỡ hạt thể tích là nhọn trong khi thu được đường kính hạt trung bình thể tích đích.

Nếu giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là nhỏ hơn 80%, thì tỷ phần các hạt mịn hoặc các hạt thô gia tăng, điều này dẫn đến các tính chất vật lý bị giảm giá trị khi kết hợp vào cao su tự nhiên. Khi có mặt quá nhiều hạt mịn, lực cản lăn có xu hướng trở nên tệ hơn. Khi có mặt quá nhiều hạt thô, có xu hướng phân tán kém và tính chất gia cường bị giảm (đặc biệt là giảm khả năng chống mòn). Từ khía cạnh này, giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 80%, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 85%.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế tốt hơn là có diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m^2/g . Nếu đạt được mức bằng hoặc lớn hơn 230 m^2/g , sẽ thu được tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) đủ. Nếu diện tích bề mặt riêng BET gia tăng, việc sản xuất silic oxit ngâm nước có xu hướng trở nên khó khăn, nhưng việc sản xuất silic oxit ngâm nước là đủ khả thi miễn là diện tích bề mặt riêng BET là bằng hoặc nhỏ hơn 350 m^2/g . Khoảng diện tích bề mặt riêng BET tốt hơn là từ 230 đến 330 m^2/g , tốt hơn nữa là từ 230 đến 320 m^2/g .

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế tốt hơn là có độ pH của huyền phù 4% khối lượng là nằm trong khoảng từ 5 đến 8, độ dẫn điện của dịch lọc của huyền phù là bằng hoặc nhỏ hơn 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, và hàm lượng nước là nhỏ hơn 9%. Nếu độ dẫn điện là nhỏ hơn 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, thì sự kết tụ theo thời gian hầu như không diễn ra, tốt hơn nữa là độ dẫn điện là nhỏ hơn 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, và thậm chí tốt hơn nữa là nhỏ hơn 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế tốt hơn là có độ pH của huyền phù 4% khối lượng là nằm trong khoảng từ 5 đến 8, đây là độ pH 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 tính chất gia cường tốt.

Hàm lượng nước nhỏ hơn 9% là thích hợp đối với silic oxit ngâm nước theo sáng chế, mức này hầu như là tương đương với hàm lượng nước của silic oxit ngâm

nước thông thường. Nếu hàm lượng nước là nằm trong khoảng này, thì có thể thu được các đặc tính lưu hóa và tính chất gia cường tốt. Độ dẫn điện và độ pH có thể được kiểm soát trong bước rửa bằng nước trong quy trình sản xuất, và hàm lượng nước có thể được kiểm soát trong bước làm khô.

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế là thích hợp dùng cho chất độn gia cường được sử dụng cho thành phần cao su chứa cao su tự nhiên. Thành phần cao su chứa cao su tự nhiên có thể là, ví dụ, thành phần cao su chứa cao su tự nhiên với lượng bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng. Tuy nhiên, không nên hiểu là chỉ giới hạn ở tỷ lệ đó. Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể chứa, ví dụ, từ 5 đến 100 phần khối lượng của silic oxit ngâm nước trên 100 phần khối lượng của thành phần cao su chứa cao su tự nhiên để làm gia cường và độn cho thành phần cao su.

<Các thành phần bổ sung cho silic oxit ngâm nước>

Nếu silic oxit ngâm nước theo sáng chế thỏa mãn các điều kiện trên, các chất phụ gia (ví dụ, chất hoạt động bề mặt, chất liên kết silan, hoặc các chất tương tự) cũng có thể được bổ sung. Các chất phụ gia có thể được bổ sung vào silic oxit ngâm nước nhằm mục đích đạt được khả năng xử lý tốt (giảm độ nhớt Mooney) và đặc tính lưu hóa tốt của chế phẩm cao su. Khi các chất phụ gia được bổ sung, việc bổ sung có thể được thực hiện ở mức độ mà tác dụng của việc trộn axit silicic ngâm nước theo sáng chế không bị suy giảm.

<Phương pháp sản xuất silic oxit ngâm nước>

Silic oxit ngâm nước theo sáng chế là silic oxit ngâm nước mới được phát triển bởi các tác giả sáng chế để thích hợp cho việc trộn vào thành phần cao su chứa cao su tự nhiên làm thành phần chính. Silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể sản xuất, ví dụ, thông qua các bước i) đến v) được minh họa dưới đây. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở đó:

i) bước nạp nước điều chỉnh và dung dịch silicat kiềm được kiểm soát để đạt đến nhiệt độ đã định (ví dụ, 40 đến 80°C; nhiệt độ phản ứng của phản ứng trung hòa bắt đầu ngay sau đó) để có độ pH đã định (ví dụ, độ pH bằng 10,5 đến 12,0; độ pH trong quá trình phản ứng của phản ứng trung hòa bắt đầu ngay sau đó);

ii-1) bước phản ứng trung hòa trong đó chỉ axit vô cơ được bổ sung từng giọt trong khi giữ nhiệt độ phản ứng (ví dụ, 40 đến 80°C hoặc 60 đến 95°C) để kiểm soát độ pH đến, ví dụ, từ 9,5 đến 11,0 [với điều kiện là độ pH trong bước i) > độ pH trong bước ii-1)];

ii-2) bước tăng nhiệt độ lên, ví dụ, 60 đến 95°C mà không bổ sung bất kỳ trong số dung dịch silicat kiềm và axit vô cơ [với điều kiện là nhiệt độ trong bước i) < nhiệt độ trong

bước ii-2)];

ii-3) bước phản ứng trung hòa trong đó dung dịch silicat kiềm và axit vô cơ được bổ sung từng giọt đồng thời trong khi giữ nhiệt độ phản ứng (ví dụ, từ 40 đến 80°C hoặc từ 60 đến 95°C) và độ pH (ví dụ, độ pH bằng từ 10,5 đến 12,0 hoặc từ 9,5 đến 11,0).

Tuy nhiên, thứ tự của các bước ii-1) đến ii-3) là theo thứ tự ngẫu nhiên. Ví dụ, bước phản ứng trung hòa, trong đó dung dịch silicat kiềm không được bổ sung và chỉ axit vô cơ được bổ sung từng giọt, có thể được thực hiện ở bất kỳ trong số nửa đầu tiên, nửa giữa, và nửa cuối cùng của bước ii-1) đến ii-3).

iii) bước bổ sung từng giọt chỉ mỗi axit vô cơ mà không bổ sung từng giọt dung dịch silicat kiềm cho đến khi, ví dụ, độ pH < 7 để chấm dứt phản ứng trung hòa.

Trong đó các bước i) đến iii) tốt hơn là được thực hiện trong khi huyền phù phản ứng trung hòa (huyền phù silic oxit ngâm nước) được khuấy và/hoặc được tuần hoàn.

iv) bước lọc huyền phù silic oxit ngâm nước thu được và rửa nó bằng nước để thu được bánh silic oxit ngâm nước.

v) bước làm khô để điều chỉnh hàm lượng nước của silic oxit ngâm nước.

Loại dung dịch silicat kiềm không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ, dung dịch silicat kiềm có sẵn trên thị trường có thể được sử dụng. Axit vô cơ không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là axit sulfuric, và bất kỳ trong số axit sulfuric loãng và axit sulfuric đặc đều có thể sử dụng được.

Bước i) là bước điều chế để làm cho diện tích bề mặt riêng CTAB bằng hoặc lớn hơn 220 m²/g, bước điều chế để tạo thành thể tích lỗ với bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm, và bước điều chế để tạo thành silic oxit ngâm nước có đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%. Trong bước i), ví dụ, dung dịch silicat kiềm có bán trên thị trường được pha loãng bằng nước để điều chỉnh đến độ pH đã định. Nếu độ pH có thể được duy trì trong khoảng đã định thì các hợp chất khác như các muối có thể được bổ sung hoặc không.

Các bước ii-1) đến ii-3) là các bước chính để nhận silic oxit ngâm nước mong muốn, trong đó nhiệt độ phản ứng, lưu lượng của dung dịch silicat kiềm, và lưu lượng của axit vô cơ được kiểm soát trong khoảng đã định. Liên quan đến lưu lượng của axit vô cơ trong các bước ii-1) và ii-3), tốt hơn là lưu lượng trong bước ii-1) > lưu lượng trong bước ii-3).

Hơn nữa, mỗi bước trong số các bước ii-1) đến ii-3) có thể được thực hiện hai hoặc nhiều lần. Tức là, ví dụ, bước bất kỳ trong số các bước ii-1) đến ii-3) có thể được thực hiện đầu tiên, và sau đó, một trong số các bước ii-1) đến ii-3) có thể được thực hiện lại lần nữa mà không tiến hành đến bước iii), và sau đó quy trình có thể tiến hành đến bước iii). Mỗi bước trong số các bước ii-1) đến ii-3) có thể được thực hiện, ví dụ, hai, ba, hoặc bốn lần.

Trong các bước i) đến iii), silic oxit ngâm nước được giữ ở độ pH bằng hoặc lớn hơn 7, tốt hơn là độ pH từ 9,5 đến 12,0, tốt hơn nữa là độ pH từ 9,5 đến 11,5 trong toàn bộ thời gian cho đến khi phản ứng trung hòa được kết thúc [cho đến bước ii) trên đây]. Ngoài ra, trong các bước i) đến iii), thích hợp là thực hiện một hoặc cả hai việc khuấy và tuần hoàn huyền phù phản ứng trung hòa.

Bước chấm dứt phản ứng trung hòa trong bước iii) được thực hiện bằng cách chỉ bổ sung từng giọt axit vô cơ cho đến khi độ pH < 7.

Việc lọc và rửa bằng nước đối với huyền phù silic oxit ngâm nước trong bước iv) có thể được thực hiện, ví dụ, bằng thiết bị lọc ép hoặc thiết bị tương tự. Thiết bị lọc ép có chức năng ép có thể được sử dụng để áp dụng việc ép vắt sau khi rửa bằng nước.

Bước v) trong bước làm khô để kiểm soát hàm lượng nước đến giá trị đã định. Phương pháp của bước làm khô không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ cụ thể có thể là các phương pháp làm khô tĩnh hoặc các phương pháp được kiểm soát bằng các máy sấy có bán trên thị trường như các máy sấy phun và máy sấy xả quay.

Bất ngờ là, silicat ngâm nước thu được trong bước làm khô của bước v) có thể được áp dụng đúc lên chặt nếu cần. Trong quá trình đúc lên chặt, máy đúc bằng phương pháp làm khô có bán trên thị trường có thể được sử dụng, và phương pháp đúc lên chặt cụ thể không bị giới hạn đặc biệt.

<Sử dụng chất phụ gia>

Các chất phụ gia (chất hoạt động bề mặt, chất liên kết silan, hoặc các chất tương tự) để cải thiện tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) của chế phẩm cao su có thể được bổ sung ở bước bất kỳ trong số các bước i) đến v). Phương pháp ví dụ về việc bổ sung các chất phụ gia có thể là phương pháp bổ sung nước vào bánh silic oxit ngâm nước thu được trong bước iv) để tái huyền phù hóa nó, bổ sung các chất phụ gia, và sau đó làm khô nó bằng máy sấy phun hoặc thiết bị tương tự.

<Chế phẩm cao su>

Sáng chế bao hàm chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo sáng chế và

thành phần cao su chứa cao su tự nhiên. Thành phần cao su chứa cao su tự nhiên có thể là, ví dụ, thành phần cao su chứa cao su tự nhiên với lượng bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng. Nếu hàm lượng của cao su tự nhiên là bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng thì có xu hướng thể hiện tính chất gia cường trong điều kiện tải nặng. Miễn là hàm lượng cao su tự nhiên là bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng, loại thành phần cao su trong phần còn lại không bị giới hạn. Một hoặc nhiều loại (hoặc nhiều trong số) cao su khác nhau được mô tả dưới đây có thể được trộn.

Chế phẩm cao su theo sáng chế có thể là chế phẩm cao su chứa từ 5 đến 100 phần khối lượng của silic oxit ngậm nước theo sáng chế trên 100 phần khối lượng của thành phần cao su chứa cao su tự nhiên với lượng bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng. Nếu silic oxit ngậm nước theo sáng chế chiếm 5 phần khối lượng hoặc nhiều hơn thì đặc tính đủ (tính chất gia cường và lực cản lăn) có thể được thể hiện. Mặt khác, nếu silic oxit ngậm nước theo sáng chế vượt quá 100 phần khối lượng thì việc trộn vào cao su tự nhiên trở nên khó khăn và lực cản lăn có thể suy giảm, do đó tốt hơn là nó chiếm lượng bằng hoặc nhỏ hơn 100 phần khối lượng. Hàm lượng silic oxit ngậm nước theo sáng chế tốt hơn là từ 10 đến 70 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 15 đến 60 phần khối lượng, trên 100 phần khối lượng của thành phần cao su.

Ứng dụng của chế phẩm cao su chứa silic oxit ngậm nước theo sáng chế có thể bao gồm ta lông và các phần bên của lốp xe và các vật phẩm công nghiệp. Tốt hơn là sử dụng một mình silic oxit ngậm nước theo sáng chế, mặc dù các silic oxit ngậm nước khác có thể được trộn miễn là thành phần chính của silic oxit ngậm nước là silic oxit ngậm nước theo sáng chế.

Các cao su khác có thể được trộn vào thành phần cao su miễn là cao su tự nhiên chiếm lượng bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng. Ví dụ về các cao su khác mà có thể được trộn vào cao su tự nhiên bao gồm một hoặc nhiều loại từ cao su butadien (butadiene rubber - BR), cao su styren-butadien (styrene-butadiene rubber - SBR), cao su isopren tổng hợp (isoprene rubber - IR), cao su etylen-propylen dien (ethylene-propylene diene rubber - EPDM), hoặc các chất tương tự. Cao su butadien (BR) và cao su styren-butadien (SBR) là được ưu tiên hơn. Hơn nữa, các cao su này cũng có thể được cải biến cuối cùng.

Các chất phụ gia khác có thể được trộn một cách thích hợp vào chế phẩm cao su, và không có giới hạn cụ thể về loại chất phụ gia này.

Ngoài silic oxit ngậm nước, chế phẩm cao su theo sáng chế có thể được trộn một cách thích hợp với muối cacbon, chất liên kết silan, nhựa nhiệt dẻo, chất làm mềm, chất chống lão hóa, chất lưu hóa, chất gia tốc lưu hóa, chất hỗ trợ gia tốc lưu hóa, chất

hoạt hóa, và các chất tương tự thường được sử dụng, nếu cần.

Muối cacbon có thể được sử dụng như thông thường, trong đó nó được sử dụng để gia cường chất độn trong các chế phẩm cao su thông thường. Lượng trộn muối cacbon là, ví dụ, nằm trong khoảng từ 20 đến 100 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng của thành phần cao su.

Đối với các chất liên kết silan, chất trên cơ sở sulfua, trên cơ sở mercapto, trên cơ sở amin, trên cơ sở vinyl, trên cơ sở đứng yên, trên cơ sở epoxy, và trên cơ sở isoxyanat có thể được sử dụng. Lượng trộn tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 25 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 20 phần khối lượng, tính trên khối lượng của silic oxit ngậm nước được trộn. Chất kết hợp chứa lưu huỳnh, như trên cơ sở mercapto hoặc sulfua, tốt hơn là được sử dụng xét về khả năng cải thiện tính chất gia cường đối với chế phẩm cao su và tương tự.

Chất làm mềm trên cơ sở dầu khoáng, chất làm mềm trên cơ sở dầu thực vật, và chất làm mềm tổng hợp có thể được sử dụng làm chất làm mềm nhằm mục đích cải thiện khả năng xử lý (độ nhớt Mooney) của chế phẩm cao su. Lượng chất làm mềm được trộn tốt hơn là từ 1 đến 50 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 30 phần khối lượng.

Đối với chất lưu hóa, chất lưu hóa trên cơ sở lưu huỳnh, trên cơ sở peroxit và các chất tương tự có thể được sử dụng, và tốt hơn là chất lưu hóa trên cơ sở lưu huỳnh được sử dụng xét về khả năng cải thiện tính chất gia cường đối với chế phẩm cao su.

Đối với chất gia tốc lưu hóa, ví dụ, chất gia tốc lưu hóa trên cơ sở thiazol, trên cơ sở sulfenamid, trên cơ sở guanidin, trên cơ sở thioure, thiraum, trên cơ sở dithiocarbamat, trên cơ sở xantat, và trên cơ sở amin aldehyt và các chất tương tự có thể được sử dụng. Tốt hơn là hai hoặc nhiều trong số các chất gia tốc lưu hóa này được trộn. Đối với chất hỗ trợ gia tốc lưu hóa, kẽm oxit và các axit béo như axit stearic có thể được sử dụng.

Đối với nhựa nhiệt dẻo, ví dụ, nhựa thông, nhựa terpen, nhựa dầu mỏ trên cơ sở C5, nhựa dầu mỏ trên cơ sở C9, nhựa dầu mỏ trên cơ sở C5/C9, nhựa cumaron inden, nhựa inden, nhựa phenol, nhựa α -metylstyren và các chất tương tự có thể được sử dụng.

Đối với chất chống lão hóa, các chất chống lão hóa thứ cấp như các chất trên cơ sở lưu huỳnh và trên cơ sở phosphat, sáp và các chất tương tự có thể được sử dụng ngoài các chất chống lão hóa như các chất trên cơ sở amin và trên cơ sở phenol.

Chế phẩm cao su chứa silic oxit ngậm nước theo sáng chế có thể được sử dụng một cách thích hợp cho các sản phẩm cao su như lốp xe (cụ thể là TBR), băng chuyền, con lăn cao su, và các sản phẩm tương tự, và các sản phẩm cao su như lốp xe, băng

chuyên, con lăn cao su, và các sản phẩm tương tự này, mà đã trở thành sản phẩm, có tính chất gia cường tuyệt vời và lực cản lăn tuyệt vời. Hơn nữa, lớp hơi được làm từ chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo sáng chế có thể là lớp thu được bằng cách sử dụng chế phẩm cao su nêu trên cho phần ta lông lớp, và có thể thu được lớp hơi có tính chất gia cường và lực cản lăn của phần ta lông lớp tuyệt vời.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dựa trên các ví dụ. Tuy nhiên, các ví dụ này để minh họa sáng chế, và sáng chế không được dự định bị giới hạn ở các ví dụ này.

Phương pháp đo các tính chất vật lý của silic oxit ngâm nước

<Diện tích bề mặt riêng BET (diện tích bề mặt riêng theo phương pháp N₂)>

Phép đo được thực hiện bằng phương pháp một điểm sử dụng thiết bị đo diện tích bề mặt riêng tự động hoàn toàn (model: Macsorb (R) HM model-1201; được sản xuất bởi Mountec Co.).

<Diện tích bề mặt riêng CTAB >

Việc đo được thực hiện trên cơ sở JIS-K6430 (Các phương pháp thử nghiệm silic oxit-chất kết hợp cao su).

Trong đó, diện tích mặt cắt ngang hấp phụ của các phân tử CTAB được xem như là 35 Å² trong các phép tính.

<Thể tích lỗ được đo bằng phương pháp nén thủy ngân [đường kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm]>

Áp suất được tăng từ áp suất thông thường đến áp suất tối đa 400 MPa sử dụng máy đo độ xốp thủy ngân (model: PASCAL 440 sản xuất bởi ThermoQuest Co.), và sự phân bố lỗ thủy ngân trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 nm đến 6.400 nm và thể tích lỗ được đo. Kết quả đo là sự phân bố lỗ và thể tích lỗ được đo tại thời điểm tăng áp suất (từ thể tích lỗ lớn hơn). Kết quả đo thu được được phân tích bằng phần mềm kèm theo, và thể tích lỗ từ 1,9 đến 100 nm được tính.

<Đường kính hạt trung bình thể tích D50 và giá trị tích lũy của phân bố thể tích đối với huyền phù được phân tán 10 phút>

Phân bố cỡ hạt thể tích của mẫu dưới đây thu được bằng cách sử dụng thiết bị đo phân bố cỡ hạt nhiễu xạ (model: Microtrack MT-3000 II; được sản xuất bởi

Microtrack-Bell Co.), và thu được giá trị 50% của giá trị tích phân thể tích trong phân bố cỡ hạt thể tích (D50) thu được và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm . Lưu ý rằng mẫu là huyền phù thu được bằng cách phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng nước tinh khiết, bằng thiết bị đồng nhất siêu âm (Model: Sonfier 250D; được sản xuất bởi BRANSON Co.) ở công suất 140 W trong 10 phút.

<pH>

Dựa trên JIS K 5101-17-2 (phương pháp thử nghiệm chất màu), độ pH của huyền phù được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng nước tinh khiết được đo bằng máy đo pH điện cực thủy tinh có bán trên thị trường (Model: F-53; được sản xuất bởi Horiba Co.) dưới dạng giá trị ổn định của giá trị được thể hiện.

<Độ dẫn điện>

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

<Hàm lượng nước>

Dựa trên JIS K 5101-15-1 (Phương pháp thử nghiệm chất màu), hàm lượng nước được đo từ giá trị thất thoát khối lượng sau khi làm khô ở 105°C trong 2 giờ.

Phương pháp điều chế chế phẩm cao su và phương pháp đo các tính chất vật lý liên quan

<Phương pháp điều chế chế phẩm >

Mẫu để thử nghiệm cao su được điều chế bằng quy trình trộn dưới đây theo thành phần được thể hiện trên bảng 1.

(i) Cao su tự nhiên có bán trên thị trường (NR#1 được sản xuất bởi JSR Co.) được làm nhuyễn bằng cách sử dụng con lăn hở 8 inơ.

(ii) 700g cao su tự nhiên được chuẩn bị trong mục (i) được đem làm nhuyễn trong 30 giây trong máy trộn Banbury dung tích 1,7 lít (được sản xuất bởi Kobe Steel Co.), và chất phụ gia A được thể hiện trên bảng 1 được bổ sung, và áp suất động và số vòng quay được điều chỉnh sao cho nhiệt độ của chế phẩm cao su tại thời điểm lấy ra là từ 140 đến 150°C, và hỗn hợp được lấy ra sau khi trộn trong 5 phút.

(iii) Sau khi làm nguội chế phẩm cao su ở nhiệt độ trong phòng, chất phụ gia B được thể hiện trong bảng 1 được bổ sung vào máy trộn Banbury dung tích 1,7 lít lần nữa, và hỗn hợp được lấy ra sau khi trộn trong 50 giây (nhiệt độ của chế phẩm cao su tại thời điểm lấy ra được thiết đặt đến 120°C hoặc nhỏ hơn), và việc tạo tấm được thực hiện trên con lăn hờ 8 inơ để thu được chế phẩm cao su.

[Bảng 1]

Chế phẩm		Lượng trộn ^{*1}	Lưu ý
Thành phần cao su	Cao su tự nhiên	100	NR#1 (được sản xuất bởi JSR Co.)
Chất phụ gia A	Silic oxit ngâm nước	50	
	Axit stearic	3,0	Tsubaki (được sản xuất bởi Nippon Oil Co.)
	Chất liên kết silan	Thay đổi ^{*2}	Bis-3-(etoxysilyl)-propyl-tetrasulfua (Si-69 được sản xuất bởi Evonic Co.)
	Dầu thơm	10	Dầu xử lý Diana AH-16 (được sản xuất bởi Idemitsu Kosan Co.)
Chất phụ gia B	Kẽm hoa (kẽm oxit)	5,0	Hai loại kẽm oxit (được sản xuất bởi Sakai Chemical Co.)
	Chất chống lão hóa	1,0	N-(1,3-diethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Ozonone 6C được sản xuất bởi Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.)
	Chất gia tốc lưu hóa 1	2,0	1,3-diphenylguanidin (Sanceler D được sản xuất bởi Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.)

	Chất gia tốc lưu hóa 2	2,0	N-xyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid (Nocceler CZ được sản xuất bởi Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.)
	Lưu huỳnh	2,0	Lưu huỳnh nghiền mịn cỡ 200 mesh (được sản xuất bởi Tsurumi Chemical Industry Co.)

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

*2 Lượng trộn của chất liên kết silan = diện tích bề mặt riêng CTAB của silic oxit ngâm nước $\times 0,031 - 1,958$

<Lưu hóa>

Chế phẩm cao su được đặt trong khuôn đúc mẫu thử, và việc lưu hóa được thực hiện trong máy nén lưu hóa hơi (được sản xuất bởi Suetsugu Iron Works Co.) ở nhiệt độ 150°C dưới áp suất từ 4,0 đến 18,0 MPa trong 10 phút hoặc 20 phút để thu được mẫu thử.

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

- Khuôn để đo độ bền kéo và lực cản lăn (Model: MP-124NJKAC; được sản xuất bởi Dumbbell Co.)
- Khuôn để đo khả năng phân tán (Model: MPA-609AK; được sản xuất bởi Dumbbell Co.)
- Khuôn để thử nghiệm mài mòn (Model: MPL-309LAKC; được sản xuất bởi Dumbbell Co.)

<Độ nhót Mooney>

Độ nhót Mooney được đo đối với chế phẩm cao su được trộn với các chất phụ gia A và B ở tốc độ quay rôto hình chữ L là 2 vòng/phút và nhiệt độ đo 125°C với nhót kế Mooney MODELVR-1130 (được sản xuất bởi Ueshima Seisakusho Co.) theo JIS6300-1 (Rubber, unvulcanized-Physical property- Part 1: Xác định độ nhót Mooney và thời gian lưu hóa sớm với nhót kế Mooney). Độ nhót Mooney là giá trị đọc được ở 4 phút sau khi chế phẩm cao su được gia nhiệt sơ bộ ở nhiệt độ thử nghiệm trong 1 phút và ngay sau khi rôto quay. Kết quả đo là chỉ số liên quan đến ví dụ tham chiếu 1 được đặt là 100 (chuẩn), và các chỉ số nhỏ hơn biểu thị độ nhót nhỏ hơn và khả năng xử lý tốt hơn.

<Khả năng phân tán>

Trạng thái phân tán của silic oxit ngậm nước trong cao su được đo ở phần cắt ngang của mẫu thử nghiệm sau khi lưu hóa với Dispergrader-1000 (được sản xuất bởi OptiGrate Co.) theo tiêu chuẩn ISO11345. Mức độ phân tán được đánh giá là giá trị X. Giá trị X nhỏ biểu thị khả năng phân tán kém của silic oxit ngậm nước trong cao su, và tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) có xu hướng giảm. Giá trị X bằng hoặc lớn hơn 8,0 được đánh giá là Tốt, và giá trị X nhỏ hơn 8,0 được đánh giá là Xấu.

<Độ bền kéo>

Độ bền kéo tại điểm rách được đo bằng thiết bị Tensilon Universal Tester RTG-1210 (được sản xuất bởi A&D Co.) theo tiêu chuẩn JIS K 6251 (Rubber, vulcanized or thermoplastic- Determination of tensile stress-strain properties). Mẫu thử nghiệm được chuẩn bị bằng cách đột lấy từ chế phẩm cao su lưu hóa dạng tấm một mẫu có hình dạng đích bằng cách sử dụng loại hình quả tạ số 3. Kết quả đo là chỉ số liên quan đến ví dụ tham chiếu 1 được đặt là 100 (chuẩn), và các chỉ số cao hơn biểu thị độ bền kéo mạnh hơn tại điểm rách.

<Khả năng chống mòn>

Việc đo được thực hiện bằng thiết bị thử độ mài mòn loại Akron theo tiêu chuẩn JIS K 6264-2 (Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of abrasion resistance). Mẫu thử có đường kính ϕ là 63,5 mm, độ dày là 12,7 mm, và lỗ ở tâm là 12,7 mm được tạo ra, và việc chạy làm quen được thực hiện ở góc nghiêng 15° , tải trọng 27N, và tốc độ quay của mẫu thử nghiệm là 75 vòng/phút đối với trường hợp 1000 vòng/phút, sau đó là thử nghiệm chính ở cùng điều kiện với tốc độ quay 1000 vòng/phút để đo tổn thất do mài mòn. Kết quả đo thu được dưới dạng chỉ số liên quan đến ví dụ tham chiếu 1 được đặt là 100 (chuẩn). Chỉ số cao hơn biểu thị khả năng chống mòn tốt hơn.

<Lực cản lăn>

Mẫu thử nghiệm được chuẩn bị bằng cách đột lấy dải có độ rộng 1 mm hoặc 2 mm và độ dài 40 mm từ chế phẩm cao su lưu hóa dạng tấm. Độ nhớt đàn hồi của các chế phẩm cao su lưu hóa được đo bằng Rheograph-Solid L-1R (được sản xuất bởi Toyo Seiki Seisaku-sho Co.) để xác định tang số tổn thất (tang δ) tại biên độ biến dạng động lực 1%, tần suất 50Hz, và nhiệt độ 60°C . Giá trị tang số tổn thất (tang δ) được biểu thị dưới dạng chỉ số liên quan đến ví dụ tham chiếu 1 được đặt là 100 (chuẩn). Giá trị nhỏ hơn biểu thị lực cản lăn nhỏ hơn.

Ví dụ 1

Silic oxit ngâm nước được sản xuất thông qua các bước i) đến v) sau đây và được đánh giá.

Các bước i) đến iii) dưới đây được thực hiện trong thiết bị chứa bằng thép không gỉ dung tích 240 lít được trang bị máy khuấy và bơm tuần hoàn.

Ngoài ra, 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 được sử dụng làm dung dịch silicat kiềm được mô tả dưới đây, và axit sulfuric đặc có nồng độ 98% khối lượng được sử dụng làm axit sulfuric.

i) dung dịch silicat kiềm được bổ sung vào 60 lít nước nóng được điều chỉnh đến 70°C cho đến khi độ pH bằng 11,5.

ii-1) chỉ bổ sung từng giọt axit sulfuric cho đến khi độ pH bằng 10,5 trong khi giữ nhiệt độ phản ứng bằng 70°C .

ii-2) chấm dứt việc bổ sung từng giọt axit sulfuric, và nhiệt độ phản ứng được tăng từ 70°C lên đến 90°C .

ii-3) 2,29 lít axit sulfuric và dung dịch silicat kiềm có lưu lượng được điều chỉnh được bổ sung từng giọt đồng thời trong khoảng thời gian 120 phút trong khi giữ độ pH ở 10,5.

iii) việc bổ sung từng giọt dung dịch silicat kiềm được chấm dứt, và chỉ bổ sung từng giọt axit sulfuric để giảm độ pH, và việc bổ sung từng giọt axit sulfuric cũng được chấm dứt ở pha trong đó độ pH bằng 3,0 để thu được huyền phù silic oxit ngâm nước trong khi nhiệt độ phản ứng được giữ ở 90°C .

iv) huyền phù silic oxit ngâm nước thu được được lọc bằng máy ép lọc và rửa bằng nước để thu được bánh silic oxit ngâm nước.

v) bánh silic oxit ngâm nước được đem tái tạo huyền phù bằng cách bổ sung nước lần nữa sao cho nồng độ SiO_2 bằng 120 g/lít, và sau đó được làm khô bằng máy sấy phun (Model: loại AN-40R được sản xuất bởi Ashizawa Niroatomizer Co.) sao cho hàm lượng nước bằng mức nhỏ hơn 9%, để thu được silic oxit ngâm nước.

Ví dụ 2

Silic oxit ngâm nước được sản xuất thông qua các bước i) đến v) sau đây và được đánh giá. Lưu ý rằng các điều kiện giống như trong ví dụ 1 được sử dụng đối với các thiết bị, dung dịch silicat, và axit sulfuric.

i) dung dịch silicat kiềm được bổ sung vào 60 lít nước nóng được điều chỉnh đến 75°C cho đến khi độ pH bằng 11,5.

ii-1) chỉ bổ sung từng giọt axit sulfuric cho đến khi độ pH bằng 10,5 trong khi giữ nhiệt độ phản ứng bằng 75°C.

ii-2) chấm dứt việc bổ sung từng giọt axit sulfuric, và nhiệt độ phản ứng được tăng từ 75°C lên đến 95°C.

ii-3) 2,29 lít axit sulfuric và dung dịch silicat kiềm có lưu lượng được điều chỉnh được bổ sung từng giọt đồng thời trong khoảng thời gian 120 phút trong khi giữ độ pH ở 10,5.

Sau đó, trong các bước iii) đến v), silic oxit ngâm nước được sản xuất trong điều kiện giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng là 95°C.

Ví dụ 3

Silic oxit ngâm nước được sản xuất thông qua các bước i) đến v) sau đây và được đánh giá.

Lưu ý rằng các điều kiện giống như trong ví dụ 1 được sử dụng đối với các thiết bị, dung dịch silicat kiềm, và axit sulfuric.

i) dung dịch silicat kiềm được bổ sung vào 80 lít nước nóng được điều chỉnh đến 75°C cho đến khi độ pH bằng 11,5.

ii-1) chỉ bổ sung từng giọt axit sulfuric cho đến khi độ pH bằng 10,5 trong khi giữ nhiệt độ phản ứng bằng 75°C.

ii-2) chấm dứt việc bổ sung từng giọt axit sulfuric, và nhiệt độ phản ứng được tăng từ 75°C lên đến 95°C.

ii-3) 1,19 lít axit sulfuric và dung dịch silicat kiềm có lưu lượng được điều chỉnh được bổ sung từng giọt đồng thời trong khoảng thời gian 120 phút trong khi giữ độ pH ở 10,5.

Sau đó, trong các bước iii) đến v), silic oxit ngâm nước được sản xuất trong điều kiện giống như trong ví dụ 2.

Ví dụ tham chiếu 1

Việc đánh giá được thực hiện, đối với ví dụ về silic oxit ngâm nước, sử dụng Nipsil KQ (được sản xuất bởi Tosoh Silica Co.) có diện tích bề mặt riêng CTAB là bằng hoặc lớn hơn 200 m²/g và có bán trên thị trường làm silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su. Việc đánh giá mỗi tính chất vật lý của chế phẩm cao su tự nhiên, như khả năng chống mòn và lực cản lăn, được thực hiện bằng cách so sánh chỉ số liên quan đến giá trị tính chất vật lý trong ví dụ tham chiếu 1 làm chuẩn (100).

Ví dụ so sánh 1

Silic oxit ngậm nước có diện tích bề mặt riêng CTAB là 250 m²/g được sản xuất với thành phần giống như thành phần trong phương pháp được mô tả trong ví dụ 5 của JP2017-514773 (tài liệu sáng chế 1), và được đánh giá. Thiết bị giống như trong ví dụ 1 (thiết bị chứa phản ứng) được sử dụng để sản xuất, và phản ứng trung hòa của silic oxit ngậm nước được thực hiện trên thang một phần mười một đối với ví dụ 5 trong JP2017-514773. Sau khi lọc qua máy lọc ép để thu được bánh silic oxit ngậm nước, bánh này được làm khô theo cách thức nêu trong bước v) của ví dụ 1 sao cho hàm lượng nước là nhỏ hơn 9%.

Tính chất vật lý và kết quả thử nghiệm việc trộn vào cao su đối với các silic oxit ngậm nước theo các ví dụ 1 đến 3, ví dụ tham chiếu 1 và ví dụ so sánh 1 được thể hiện trong bảng 2.

[Bảng 2]

		Ví dụ			Ví dụ tham chiếu	Ví dụ so sánh	
		1	2	3	1	1	
Các tính chất vật lý của silic oxit ngậm nước		Đơn vị			Chuẩn		
Diện tích bề mặt riêng CTAB		m ² /g	251	222	311	205	250
Thể tích lỗ theo phương pháp nén thủy ngân (mercury press-in method) (bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm)		cm ³ /g	1,93	1,81	1,79	1,65	1,59
Sự phân bố cỡ hạt thể tích	Đường kính hạt trung bình thể tích D50	μm	8,4	8,6	11,2	7,9	13,3
	Giá trị tích lũy từ 4,0 μm đến 35,0 μm	%	88,5	89,5	85,3	72,3	75,8

Diện tích bề mặt riêng BET		m ² /g	257	236	315	222	250
Độ dẫn điện		μS/cm	31	40	19	146	408
pH			6,5	6,1	6,2	6,1	6,6
Hàm lượng nước		%	5,2	4,1	6,1	7,1	4,6
Chế phẩm cao su	Độ nhớt Mooney	Chỉ số	105	99	106	100	118
	Khả năng phân tán	Giá trị X	8,8	8,5	8,3	9,3	7,4
			TỐT	TỐT	TỐT	TỐT	XẤU
	Khả năng chống mòn	Chỉ số	141	123	115	100	109
	Độ bền kéo	Chỉ số	109	103	99	100	92
	Lực cản lăn	Chỉ số	76	76	86	100	92

Như được thể hiện trên bảng 2, tất cả các silic oxit ngâm nước của các ví dụ đều có diện tích bề mặt riêng CTAB là từ 220 đến 350 m²/g, thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm được đo bằng phương pháp nén thủy ngân là từ 1,7 đến 2,0 cm³/g, đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích là từ 5,0 đến 12,0 μm, và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%. Khi các silic oxit ngâm nước này được trộn vào cao su chứa cao su tự nhiên, lực cản lăn có thể được giảm trong khi duy trì hoặc cải thiện tính chất gia cường (khả năng chống mòn, độ bền kéo) so với trường hợp trong đó các silic oxit ngâm nước thông thường được thể hiện trong ví dụ tham chiếu 1 và trong ví dụ so sánh 1 được sử dụng.

Khả năng ứng dụng công nghiệp

Sáng chế là hữu dụng trong lĩnh vực silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su. Cụ thể là, sáng chế là hữu dụng để làm silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su của các sản phẩm cao su chứa cao su tự nhiên.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su có diện tích bề mặt riêng CTAB nằm trong khoảng từ 220 đến 350 m²/g và thể tích lỗ trong khoảng bán kính lỗ từ 1,9 đến 100 nm đo được bằng phương pháp nén thủy ngân là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0 cm³/g, trong đó đường kính hạt trung bình thể tích D50 trong phân bố cỡ hạt thể tích được đo bằng phương pháp nhiễu xạ laze đối với huyền phù thu được bằng sự phân tán 50 ml huyền phù silic oxit ngâm nước được điều chỉnh đến 4% khối lượng bằng thiết bị đồng nhất siêu âm ở công suất 140 W trong 10 phút là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0 μm, và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 80%.
2. Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm 1, trong đó D50 là từ 7,0 đến 12,0 μm và giá trị tích lũy của các hạt silic oxit ngâm nước trong khoảng từ 4,0 đến 35,0 μm trong phân bố cỡ hạt thể tích là bằng hoặc lớn hơn 85%.
3. Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm 1 hoặc 2, trong đó diện tích bề mặt riêng BET là nằm trong khoảng từ 230 đến 350 m²/g.
4. Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó độ pH của huyền phù 4% khối lượng là nằm trong khoảng từ 5 đến 8, độ dẫn điện của dịch lọc của huyền phù là bằng hoặc nhỏ hơn 1000 μS/cm, và hàm lượng nước là bằng hoặc nhỏ hơn 9%.
5. Silic oxit ngâm nước dùng cho chất độn gia cường cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó silic oxit ngâm nước này để gia cường và độn cho cao su của thành phần cao su chứa cao su tự nhiên.
6. Chế phẩm cao su chứa silic oxit ngâm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và thành phần cao su chứa cao su tự nhiên.
7. Chế phẩm cao su theo điểm 6, trong đó thành phần cao su chứa cao su tự nhiên với lượng bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng.
8. Chế phẩm cao su theo điểm 6 hoặc 7, trong đó chế phẩm này chứa silic oxit ngâm nước với lượng từ 5 đến 100 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng của thành phần cao su.