



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114395275 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 26

(21) 申请号 202210133009.4

(22) 申请日 2016.11.18

(30) 优先权数据

102015014956.3 2015.11.21 DE

102015015549.0 2015.11.29 DE

102015015550.4 2015.11.29 DE

102016201801.9 2016.02.05 DE

(62) 分案原申请数据

201680068049.8 2016.11.18

(71) 申请人 森高工业有限公司

地址 德国路德维希斯菲尔德

(72) 发明人 托比亚斯·维特曼

克劳斯·贝格曼

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 周涛 刘刚

(51) Int. Cl.

C09C 1/48 (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

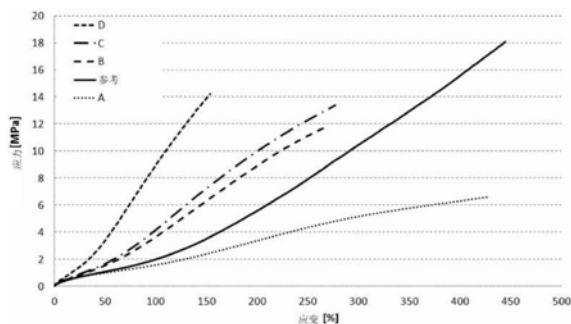
权利要求书4页 说明书31页 附图6页

(54) 发明名称

由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料和用于其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种能由可再生原材料,尤其含木质素的生物质制备的颗粒状的碳材料,其具有:对应于可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量,所述 ^{14}C 含量优选大于 0.20Bq/g 的碳,尤其优选大于 0.23Bq/g 的碳,然而,优选分别小于 0.45Bq/g 的碳;碳含量按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间;最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的一次颗粒的STSA表面积;和在 $50\text{ml}/100\text{g}$ 和 $150\text{ml}/100\text{g}$ 之间的吸油值(OAN)。本发明同样涉及用于其制备的方法和其应用。



1. 一种能由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料, 尤其由含木质素的生物质制备的颗粒状的碳材料,

其特征在于, 具有:

- 对应于所述可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量, 所述 ^{14}C 含量优选大于 0.20Bq/g 的碳, 尤其优选大于 0.23Bq/g 的碳, 然而, 优选分别小于 0.45Bq/g 的碳;

- 碳含量按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间, 优选在65质量%和75质量%之间;

- 最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$, 优选在 $8\text{m}^2/\text{g}$ 和 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之间的STSA表面积; 和

- 在 $50\text{ml}/100\text{g}$ 和 $150\text{ml}/100\text{g}$ 之间的吸油值(OAN)。

2. 根据权利要求1所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于,

其BET表面积与其STSA表面积最大偏差20%。

3. 根据权利要求1或2所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于,

所述颗粒状的碳材料在蒸馏水中的15%的悬浮液具有小于 $5\text{mS}/\text{cm}$, 优选小于 $3\text{mS}/\text{cm}$ 并且尤其优选小于 $2\text{mS}/\text{cm}$ 的电导率。

4. 根据上述权利要求中任一项所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于,

所述颗粒状的碳材料在所述蒸馏水中的含15%的悬浮液具有 >6 , 优选 >7 的pH值。

5. 根据上述权利要求中任一项所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于, 具有的D/G信号比在拉曼光谱中位于0.20和0.90之间, 优选0.40和0.75之间。

6. 根据上述权利要求中任一项所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于, 在碱性溶液中小的溶解度。

7. 根据上述权利要求中任一项所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于, $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积。

8. 根据上述权利要求中任一项所述的颗粒状的碳材料,

其特征在于, 小于 $30\mu\text{m}$, 优选小于 $20\mu\text{m}$ 的粒度的Q3分布的D90。

9. 一种用于通过用于对可再生原材料, 尤其具有大于80%的克拉松木质素的份额的可再生原材料进行水热处理、尤其水热碳化的多阶段的、尤其四阶段的方法制备根据上述权利要求中任一项所述的颗粒状的碳材料的方法, 所述方法通过以下方式进行:

- 在第一步骤中提供包含所述可再生原材料的液体,

- 在第二步骤中在 150°C 和 250°C 之间的温度下所述液体经受水热处理,

- 在第三步骤中, 从所述液体中尽可能地分离在所述水热处理之后存在的固体, 并且

- 在第四步骤中通过干燥尽可能地去除所述固体的残余湿度, 由此获得颗粒状的碳材料,

其特征在于,

在所述第四步骤中获得的所述颗粒状的碳材料的STSA表面积和OAN值通过

- 在包含所述可再生原材料的所述液体中的所述可再生原材料的所述有机干量的浓

度,

- 包含所述可再生原材料的所述液体的pH值,
- 在包含所述可再生原材料的所述液体中的无机离子浓度,
- 所述水热处理的温度,和
- 在所述水热处理中的停留时间

的相互协调来控制,进而调节最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积和最小 $50\text{ml}/100\text{g}$ 并且最大 $150\text{ml}/100\text{g}$ 的OAN值。

10. 根据权利要求9所述的方法,

其特征在于,

所述可再生原材料在所述第一步骤中完全溶解于包含所述可再生原材料的所述液体中。

11. 根据权利要求9所述的方法,

其特征在于,

所述可再生原材料在所述第一步骤中不完全溶解于包含所述可再生原材料的所述液体中,然而,其中将

-在包含所述可再生原材料的所述液体中的所述可再生原材料的所述有机干量的浓度,

-包含所述可再生原材料的所述液体的pH值,和

-在包含所述可再生原材料的所述液体中的无机离子浓度

调节成,使得在所述第二步骤中形成在所述第三步骤中能分离的固体之前,由于在所述第二步骤中的所述水热处理期间温度提高,所述可再生原材料首先完全溶解。

12. 根据权利要求9、10或11所述的方法,

其特征在于,

所述方法连续运行,其中在所述第二步骤中所述水热处理的工艺条件保持恒定并且在第一步骤中连续调节包含所述可再生原材料的所述液体的pH值和电导。

13. 根据权利要求9、10或11和12所述的方法,

其特征在于,

将所述第二步骤中的温度和停留时间调节成,使得为了达到在 $5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的STSA表面积和在 $50\text{ml}/100\text{g}$ 和 $150\text{ml}/100\text{g}$ 之间的OAN值,

-需要如下无机离子浓度,该无机离子浓度稍微高于在调节在包含所述可再生原材料的液体中的所述可再生原材料的有机干物质含量和调节pH值之后首先所得到的无机离子浓度,并且

-接着,通过添加盐来进一步提高无机离子浓度,直至达到经由电导测量的、适合于所述第二阶段的所述工艺条件的无机离子浓度。

14. 根据权利要求9、10或11和12至13所述的方法,

其特征在于,

在所述第一步骤中进行:在包含所述可再生原材料的所述液体中的所述可再生原材料的所述有机干量的浓度的调节,包含所述可再生原材料的所述液体的pH值的调节和/或在包含所述可再生原材料的所述液体中的无机离子浓度的调节。

15. 根据权利要求9、10或11和12至13所述的方法，其特征在于，

在所述第一步骤和所述第二步骤中进行：在包含所述可再生原材料的所述液体中的所述可再生原材料的所述有机干量的浓度的调节，包含所述可再生原材料的所述液体的pH值的调节和/或在包含所述可再生原材料的所述液体中的无机离子浓度的调节。

16. 根据权利要求9、10或11和12至13所述的方法，其特征在于，

在所述第二步骤中进行：在包含所述可再生原材料的所述液体中的所述可再生原材料的所述有机干量的浓度的调节，包含所述可再生原材料的所述液体的pH值的调节和/或在包含所述可再生原材料的所述液体中的无机离子浓度的调节。

17. 根据权利要求15或16所述的方法，其特征在于，

在所述第一步骤中，所述可再生原材料完全溶解于包含所述可再生原材料的所述液体中，并且不仅通过所选择的工艺条件而且附加地通过提高在包含所述可再生原材料的所述液体中的所述可再生原材料的所述有机干量的浓度、降低包含所述可再生原材料的所述液体的pH值或提高在包含所述可再生原材料的所述液体中的无机离子浓度来引起：在第二步骤中在所述水热处理期间形成期望的细粒的颗粒。

18. 根据权利要求9、10或11和12至13、14或15或16和17所述的方法，其特征在于，

在所述第二步骤中形成期望的所述细粒的颗粒结束之后引起：降低在包含所述颗粒状的碳材料的所述液体中的所述有机干量的浓度，提高包含所述颗粒状的碳材料的所述液体的pH值或降低在包含所述颗粒状的碳材料的所述液体中的无机离子浓度。

19. 一种根据权利要求1所述的颗粒状的碳材料的应用，该应用是将所述的颗粒状的碳材料应用在聚合物混合物中。

20. 一种聚合物混合物，其特征在于，

所述聚合物混合物包含至少一种根据权利要求1至8中任一项所述的颗粒状的碳材料和至少一种聚合物。

21. 一种橡胶混合物，其特征在于，

所述橡胶混合物包含至少一种根据权利要求1至8中任一项所述的颗粒状的碳材料，至少一种橡胶和至少一种偶联剂。

22. 一种塑料混合物，其特征在于，

所述橡胶混合物包含至少一种根据权利要求1至8中任一项所述的颗粒状的碳材料，至少一种塑料和至少一种增附剂。

23. 一种橡胶混合物，其特征在于，

所述橡胶混合物包含至少一种根据权利要求1至8中任一项所述的颗粒状的碳材料，至少一种橡胶和至少一种试剂，所述试剂掩蔽所述碳材料的官能团。

24. 一种橡胶混合物，
其特征在于，

所述橡胶混合物包含至少一种根据权利要求1至8中任一项所述的颗粒状的碳材料以及至少两种弹性体类型，并且其中在所述弹性体类型合并为所述弹性体类型中的至少一种之前首先分开地加入所述颗粒状的碳材料。

由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料和用于其制备方法

[0001] 本申请是申请号为201680068049.8(国际申请号PCT/EP2016/078176)、申请日为2016年11月18日、发明名称为“能由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料和用于其制备方法”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种颗粒状的碳材料和一种用于所述碳材料制备的方法和该材料在聚合物混合物中的应用。

背景技术

[0003] 存在颗粒状的碳材料的各种各样的应用。一种应用是用作用于聚合物如弹性体、热塑性塑料或热固性塑料的填充材料。在制造由弹性体构成的橡胶制品时使用填充材料,以便影响交联的橡胶制品的橡胶方面的特性,其例如作为拉伸强度、硬度、刚性或抗断强度来测量。此外,由此调节产物特性,例如在车辆轮胎中的滚动阻力、磨损和湿滑抓地性能。通过填充材料影响橡胶方面的特性也称作增强。

[0004] 目前使用最广泛的填充材料是炭黑和硅酸。炭黑大多通过天然气的、石油颗粒的和/或煤基油的热解来制备,其中根据炭黑质量在制备时产生巨大量的二氧化碳。沉淀二氧化硅由水玻璃制备,其中在水玻璃制备时同样产生大量的二氧化碳。

[0005] 在化石的碳资源减少(参见石油和煤焦油作为炭黑原材料),节约化学制剂(见在硅酸沉淀时的硫酸)的过程中,但主要在避免从化石来源中排放二氧化碳(见在水玻璃制备时的碳酸盐分解;见油或气体在炭黑反应器的预燃烧室中燃烧以及炭黑原材料在炭黑形成时的部分燃烧)期间,存在基于可再生原材料制备工业产物的日益增长的需求。在可再生原材料中,全部碳源自大气的二氧化碳。因此,在可再生原材料的能量利用中,二氧化碳平衡尽可能是中性的。在可再生原材料的材料利用中,在制备时不释放化石的碳并且甚至——至少在相应的产物的利用的持续时间期间——大气的碳结合在含碳的材料中。

[0006] 在下文中描述例如基于可再生原材料的、能用作填充材料的颗粒状的碳材料,与经典制备的填充材料炭黑和硅酸比较,所述颗粒状的碳材料在用作弹性体中的填充材料时具有令人惊讶好的特性。

[0007] 下面,描述本发明使用的术语的含义:

[0008] 填充材料是颗粒状的固体,所述固体添加给弹性体、热塑性塑料或热固性塑料。根据填充材料的特性,例如,在添加至弹性体时,(例如通过硫化)交联的橡胶混合物的橡胶方面的特性通过在交联之前通常与其他添加剂一起添加填充材料受到不同程度影响。

[0009] 典型的填充材料是硅酸。硅酸基本上指的是沉淀二氧化硅,所述沉淀二氧化硅主要在橡胶制品中应用。此外,还有烟雾硅胶。

[0010] 其他典型的填充材料是炭黑。在此,总是指的是工业炭黑、即具有限定的特性的、技术上有针对性制备的炭黑。炭黑主要经由不完全燃烧或热解制备。在此,炭黑并不表示如在柴油炭黑或烟囱炭黑的情况下的燃烧副产物。

[0011] 炭黑和/或硅酸的增强作用与填充材料的一次粒径密切相关。一次粒径与比表面积直接相关。

[0012] 在该背景下,低表面积的炭黑称作无活性炭黑,具有中等表面积的炭黑称作半活性炭黑,并且高表面积的炭黑称作活性炭黑,其中活性在此指的是橡胶中相应的炭黑的增强作用的程度。为此也参见ASTM D 1765。典型地,无活性炭黑具有 $<30\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积,半活性炭黑具有 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积并且活性炭黑具有 $90\text{m}^2/\text{g}$ 至 $>150\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。表面积作为指导参数的重要性也明显在于,ASTM炭黑的第一位数字描述粒径或表面积。在硅酸的情况下,差别表现得不太强。具有明显的增强作用的硅酸典型地具有 $>100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。在下文中,填充材料指的是如下产物,所述产物至少达到无活性炭黑的性能。在下文中,至少能与无活性炭黑的性能类似的性能也称作增强作用。典型的无活性炭黑是N990。

[0013] 颗粒表面积由外表面积和内表面积组成。所属的测量变量是颗粒状的材料比表面积。比表面积能够借助统计厚度表面积(简称STSA)作为外表面积测量,或根据Brunauer, Emmett和Teller(简称BET)借助氮表面积作为由外表面积和内表面积构成的总表面积测量。在内表面积和外表面积之间的差异基本上由材料的孔隙度造成。除包裹颗粒的面积之外,内表面积附加地也包括存在于孔中的面积。具有相对小的外表面积(即STSA表面积)的粗粒的材料如果其是高度多孔性的,那么仍然能够具有(由外表面积和内表面积构成的)高的总表面积(即BET表面积)。

[0014] 因此,为了描述材料超过比表面积的细粒度,那么严格来说,仅考虑STSA表面积。反之,“BET表面积减去STSA表面积”的差是细粒材料的孔隙度的量度,因为所述差表示孔的表面积。差越大,材料的孔越少。在无孔材料中,BET也良好描述细粒度。

[0015] BET表面积和SRSA表面积确定根据ASTM标准D 6556-14进行。在本发明中,与此不同地,用于STSA测量和BET测量的样本准备/排气在 150°C 下进行。

[0016] 同样地,在“橡胶技术”(Fritz R  themeier, Franz Sommer, 第3版, Carl Hanser出版社, 慕尼黑2013)第289页以经典的炭黑的实例描述方法和其重要性。用于确定比表面积的最重要的方法是根据Brunauer, Emmett和Teller(BET方法)测量氮吸附。在此,首先炭黑的样本在真空中加热,以便去除吸附在表面上的物质。在冷却之后,样本在沸腾温度(77K)下加载氮气并且确定吸附的体积以及所属的平衡蒸汽压力。在低压下,首先形成单分子层,另外的层随压力提高积聚到所述单分子层上。比表面积能够通过根据BET方法用0.1至0.3的氮气部分压力评估吸附等温线来确定。单点测量对于例常确定是足够的。

[0017] 借助 N_2 吸附确定表面积对于微孔的炭黑得出较大的表面积,因为氮分子也能够进入到孔中。该效果能够通过使用比孔更大的表面活性物质(CTAB方法)或通过较高的部分压力(0.2至0.5)下确定 N_2 吸附和进一步评估(STSA方法)来避免。

[0018] STSA方法(统计厚度表面积):评估采用与在BET方法中的相同的测量数据,然而,测量在较高的部分压力(0.2至0.5)下进行。STSA方法基于根据Boer,稍后被Magee修改的所谓的t图评估方法。在此,其基于:吸附以局部不同的方式在不同的堆叠高度中进行,然后具有统计厚度。STSA表面积同样按 m^2/g 说明并且是炭黑颗粒的“外”表面积的量度,然而,所述STSA表面积主要是用于橡胶作用的表面积的量度。

[0019] 在比较交联的橡胶制品中炭黑或硅酸的性能时,鉴于在比表面积和性能之间的已

知的相关性,比较具有类似的比表面积的填充材料是有意义的。在此和在下文中,类似的表面积指的是,无孔材料的BET值或STSA值彼此相差不超过大约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0020] 炭黑和硅酸由一次颗粒构成。所述一次颗粒不孤立存在,但在图形显示中可见的几何单元生长成聚集体,其中通过强的化学键进行长合。聚集体还能够聚集成附聚物,其中多个聚集体经由弱的力连接成附聚物。附聚物能够通过分散作用被破坏。过去通过DBP吸附或最近通过吸油量描述聚集体形成的程度。细节参见ASTM D2414。也谈及具有英文为oil absorption number的缩写OAN的吸油值。DBP吸收或吸油量的高的值表征具有强烈分支的聚集体的材料。在炭黑中,所谓的结构主要对其增强作用产生直接影响。

[0021] 炭黑或硅酸在橡胶应用中的性能通常经由测量橡胶方面的特征变量确定。橡胶方面的特征变量描述橡胶混合物在交联、例如硫化状态下的确定的特性。就此而言,在该文献中橡胶制品应理解为在其交联或硫化之后由橡胶构成的完成制品。该完成的橡胶制品在当前的文献中也称作橡胶件、成型体、由弹性体材料构成的制品或橡胶产物。从橡胶件在各种应用领域中的广泛多样性中得出用于描述橡胶件的大量不同的变量。根据应用领域,变量的评价为正面的值,而在其他地方能够评价为负面。主要考虑在50%、100%、200%和300%的应变(DIN 53504)(在下文中称作所谓的模数50%,模数100%,模数200%或模数300%)下的拉伸强度(ASTM D 412,DIN 53504),抗断强度(DIN 53455)以及张力值作为橡胶方面的特征变量。此外,例如硬度(ASTM D 2240)能够起一定作用。对于这些变量,高的但不过高的值视为正面的。

[0022] 另一橡胶方面的特征值使用损耗系数 $\tan\delta$ 作为由弹性体材料的损耗模量 E'' 和存储模量 E' 的商。在高温范围中的 $\tan\delta$ 值、尤其在 60°C 下的 $\tan\delta$ 值和低温范围中的 $\tan\delta$ 值、尤其在 0°C 下的 $\tan\delta$ 值不同。在 0°C 下的 $\tan\delta$ 用于评价轮胎的湿滑抓地力,而在 60°C 下的 $\tan\delta$ 能够推断出轮胎的滑动摩擦。在该上下文中,小的值对于在 60°C 下的 $\tan\delta$ 是优选的,大的值对在 0°C 下的 $\tan\delta$ 是优选的。 $\tan\delta$ 的值根据动态机械分析(温度扫描)确定。在在此描述的情况下,动态机械分析(DMA)借助尺寸 $2\text{mm}\times 10\text{mm}\times 35\text{mm}$ 的棱柱形的模制件对于温度变化在Eplexor 150N动态热机械光谱仪上执行。

[0023] 未处理的硅酸是具有极性官能团的填充材料,所述极性官能团在硫交联的体系中能够干扰交联。硫交联的干扰例如能够基于硫化助剂在填充材料表面的极性官能团上的吸附。此外,例如,聚合物和填充材料的不同的表面能量能够阻碍填充材料在聚合物中的良好的分散,并且在(例如,在硫化时)混合物再次加热时导致已经分散的填充颗粒的不期望地再附聚(所谓的填充材料絮凝)。这是给硅酸添加试剂的基础。在最简单的情况下,硅酸的极性基团与适合的碱性化合物反应,由此这些基团失活或被掩蔽。硅酸本身整体以该方式在其作为增强型填充材料的功能中被活化,也就是说,硅酸的表面化学性质通过该活化或掩蔽匹配于聚合物的表面化学性质。对此参见:Fritz R  themeier, Franz Sommer, 第3版, Carl Hanser出版社,慕尼黑2013第301至第302页。

[0024] 为了改进橡胶方面的特性,硅酸通常与偶联剂共同使用。偶联剂是双官能团化合物,所述双官能团化合物一方面结合到硅酸上并且另一方面结合到橡胶上,进而能够产生在硅酸和橡胶之间的连接。这是尤其重要的,因为硅酸和橡胶在化学方面是彼此不兼容的。在橡胶中使用硅酸时,典型的偶联剂是双(三乙氧基硅基丙基)四硫化物。

[0025] 在塑料应用中使用增附剂,所述增附剂同样有助于在聚合物和另一组分之间的连

接,所述另一组分能够是另一聚合物或填充材料。在当前的文献中,偶联剂也应理解为增附剂。

[0026] 在粉末表征领域中,经常也提出粒度或粒度分布。这主要通过激光衍射或筛分析确定。通常或者给出确定的几何形状的扩展的颗粒的数量(Q0分布)或体积(Q3分布)占颗粒的总量多少百分比份额。说明通常以 μm 为单位表示。粒度在此包括在具体条件下分开的颗粒的大小。所述粒度与分散介质和分散品质相关。不在作为例如通过外来物质进行宏观烘焙的结果的颗粒、作为在不足够的分散耗费情况下微观的附聚的结果的颗粒或呈孤立的聚集体或一次颗粒形式的颗粒之间来区分粒度。所述粒度说明向外限界的体部的扩展,即使所述体部可能由多个连接的颗粒构成也如此。借助材料密度(表观密度)能够从体积分布中算出质量分布。

[0027] 填充材料的形态能够是纤维状的、小板状的或球形的。长径比能够考虑作为区分标准。为此,例如借助电子显微镜测量(TEM,REM)确定在不同空间方向上的扩展。经常也谈及纵横比,即由最大扩展和最小扩展的商。所述纵横比能够以x:y形式和以计算出的商形式给出。因此,作为计算出的商,球体具有为1的纵横比,椭圆状形成物具有大约1.5至2的纵横比并且类似纤维状的形成物具有大于10的纵横比。

[0028] 在下文中,将由化石来源的原材料、即基于煤焦油、天然气或原油制备的传统的炭黑称作经典的炭黑。与此相反,如果炭黑由可再生原材料制备,那么谈及生物源的炭黑。

[0029] 首先,化石来源的原材料全部是从原油中派生出的材料,如馏分、蒸馏残留物或通过裂化方法加工的原油组份。在褐煤、石炭或无烟煤的蒸馏、焦化或液化时出现的全部产物同样属于化石原材料。天然气也是化石原材料。全部化石碳源的共同之处是,其 ^{14}C 含量低于可再生原材料的 ^{14}C 含量,因为所述化石碳源不再参与持续的同位素交换。

[0030] 相反地,可再生原材料是全部从植物或动物的直接利用中推导出的产物。如果考虑炭黑的制备工艺,那么这能够主要是植物油或动物脂肪。就更广泛的意义而言,从而就该文献而言,各种生物质属于所述可再生原材料。

[0031] 生物质是全部如下有机物质,所述有机物质从植物或动物的利用中可得或作为该利用的废料出现;包括由其制备的或从其中分离的反应产物和废料。在此非限制性地,木材、稻草、糖、淀粉、植物油、叶子、皮、甘蔗渣、空果序、发酵残余物、绿色垃圾(Gruenschnitt)或有机的城市垃圾能够称作典型的生物质形式。常见的是:将具有比泥炭更短的反应时间的有机材料称作生物质。尤其出自植物的工业利用的废料也属于所述生物质。例如,在纤维素行业中加工大量木材,其中出现含木质素的废料,如黑碱。全部生物质的共同之处是,其 ^{14}C 含量高于化石原材料的 ^{14}C 含量,因为所述生物质参与持续的同位素交换。

[0032] 一种生物质种类是木质素,所述木质素在一些木材加工工艺中出现。木质素是天然存在的聚合物,所述聚合物主要能够从异丙醇、松柏醇和芥子醇的基础骨架派生出来。根据木材加工的工艺,水解的木质素或木质素硫酸盐大量作为通常溶于黑碱中的KRAFT木质素出现。根据相应的加工工艺中的pH值,在对于木质素典型的羟基集团中,氢原子能够按份额地被金属阳离子取代。木质素硫酸盐准确地说已经是木质素的化学衍生物,因为所述木质素硫酸盐具有在加工期间嵌入的附加的硫酸盐基团。

[0033] HTC是水热碳化的缩写。在此,所述水热碳化是在压力密封条件下且在提高的温度

下含水相中的物质的处理。通过提高的压力,在液体的水中执行反应是可行的,其中温度远高于100℃、即在常压下水的沸点之上。

[0034] 根据现有技术,具有增强作用的填充材料主要用于改进橡胶制品的橡胶方面的特性。用于橡胶应用的最常采用的两种填充材料是炭黑和硅酸。炭黑几乎只从化石原材料中获得。因为根据本发明的产物例如是从可再生原材料中获得的、能用作填充材料的颗粒状的碳材料,所以从化石原材料中获得的经典的炭黑不属于现有技术。硅酸是从无机的硅化合物中获得的填充材料。因此,硅酸同样不属于现有技术。

[0035] 研究活动的主题是研发由可再生原材料构成的替选的填充材料。该研发努力的主要部分盯住通过提炼可再生原材料来尽可能良好地仿制炭黑的特性作为决定性的目标。这尤其涉及通常调节到超过90%的碳份额,但还有石墨碳的份额。因此,以该方式产生的材料也称作基于生物的炭黑或bio-based Carbon Black。大多数情况下,并列的目标是提供由可再生原材料构成的填充材料,所述填充材料能够至少部分地取代经典的炭黑。此外,存在如下开发努力,所述开发努力旨在可再生原材料可能在清洁、分馏或粉碎之后直接用作填充材料。

[0036] 从WO 2010/043562 A1中例如已知的是,炭黑也能够由可再生原材料制备。公开的炭黑作为填充材料在特别窄的聚集体大小分布的情况下应当主要具有在橡胶应用中改进的模量。在WO 2010/043562 A1中表征的炭黑在其基础特性方面处于经典的炭黑N220和N375的范围中。在此描述的炭黑以经典的炉工艺制备,其中在预燃室中使用天然气并且引起化石碳的释放。以该方式获得的炭黑具有最大2.5%的S含量,根据DIN 53552的最大2.5%的挥发性组分的含量并且进而粗略地具有超过95%的碳的C含量。

[0037] 在WO 2014/096544 A1中要求保护一种碳产物,所述碳产物由具有大于500m²/g的表面积和小于1ml/g的平均孔体积的多孔性碳颗粒形成,所述碳颗粒又由一次颗粒,例如聚集体构成,所述聚集体具有小于250nm的粒径。碳产物从生物材料的水热碳化中获得,所述生物材料具有按干量计占大于40%的碳。木质素、单宁和桦木醇、水解木质素,出自纸的、板的、生物燃料的或酿造产物的制造中的产物称作为原材料。在此,在实例中描述的产物的碳含量位于77.31%和86.44%的碳之间。在实例中说明的材料的强烈的煤化作用表示:其他元素如主要是氧和氢必须耗尽。这不可避免地导致材料的表面化学性质变贫乏的缺点,也就是说,在表面上存在更少量的官能团。较少的表面基团对成为聚合物的可能的结合机制产生不利影响。

[0038] 还已知的是,在橡胶混合物中直接使用没有偶联剂和具有偶联剂的可再生原材料如木质素或木质素衍生物,以便影响在交联的状态下的橡胶方面的特性。

[0039] 因此,DE 10 2008 050 966A1描述一种橡胶混合物,所述橡胶混合物包含木质素衍生物,特别是木质素磺酸衍生物,直至木质素磺酸的碱或碱土金属盐。此外,在利用这些木质素磺酸衍生物的条件下制备的橡胶混合物也能够包含炭黑或硅土。该申请也要求保护一种由上述橡胶混合物构成的轮胎。缺点是,如在DE 10 2008 050 966 A1中公开的实例示出,除40phr的炭黑或80phr的硅土/5phr的炭黑之外,总是使用木质素衍生物。在该文献中,术语硅土用于硅酸。因此,与经典的填充材料组合地仅实现橡胶方面的特征变量的改进。

[0040] 借助偶联剂在橡胶混合物中使用可再生原材料时尤其采用在使用硅酸时的知识。

[0041] 关于硅酸,原则上已知的是:在硫交联的体系中,具有极性官能团的填充材料,例

如未处理的硅酸,干扰交联。同时已知的是,通过添加适合的试剂、如胺类或甘醇能够减轻该干扰。官能团被阻断或掩蔽。对此参见:Fritz R  themeier, Franz Sommer, 第3版, Carl Hanser出版社, 慕尼黑2013第301至第302页。

[0042] 在用硅酸增强的情况下,已知的是,通过偶联剂能够显著改进硅酸的效果。在此,使用官能烷氧基硅烷,所述烷氧基硅烷一方面在与烷氧基硅烷基团混合时能够在构成Si-O-Si键的情况下结合到硅酸上,并且稍后借助其他官能在硫化时可能在添加的硫的协助下结合到橡胶聚合物上。硅酸和硅酸盐适合作为增强的鲜明的填充材料。通过用硅烷处理硅酸显著地改进机械特性和可加工特性(见Fritz R  themeier, Franz Sommer: 橡胶技术, 第3版, Carl Hanser出版社, 慕尼黑2013, 第112至第113页, 章节2.5.4.3填充材料)。

[0043] 类似地已知:硅烷作为在应用作填充材料的可再生原材料中的偶联剂。

[0044] 因此, EP 2 223 928 A1描述一种官能化的木质素,其中包含在木质素中的基团与官能化试剂反应,并且该试剂能够是酸酐、酯和硅烷。此外,公开一种橡胶混合物,所述橡胶混合物包含作为填充材料的官能化的木质素,所述木质素可能与经典的炭黑或硅酸混合,并且可选地包含用于官能化的木质素或用于硅酸的偶联剂。

[0045] 同样已知的是,通过水热碳化(HTC)产生细粒的材料(所述材料能用作填充材料)。

[0046] 例如,参考W0 2014/122163 A1,其描述用于制备富含碳的生物质材料的方法,所获得的生物质材料和其应用。装料,即木质纤维素材料在提高的温度下,优选在最大120 C至320 C并且部分氧化条件下被处理,也就是说,在氧优选在0.15mol/kg至0.45mol/kg的干燥的木质纤维素材料的范围中亚化学计量存在的情况下被处理,并且在反应器打开之后可选地从反应混合物中分离固体产物。装料具有在10%和70%之间的水分含量和在0.2mm和100mm之间的大小。使用的压力在1巴和100巴绝对值之间。2min至500min规定作为反应时间。优选使用0.1kg至1kg的水或蒸汽/kg的木质纤维素。碳浓度提高了8%至25%。除5%至8%的氢和35%至50%的氧之外,所获得的材料具有最大45%至60%的碳。仅仅提出将燃烧,特别在研磨状态至烧成灰的燃烧规定作为应用。

[0047] 此外,用于从包含木质素的液体中获得具有有限定粒度分布的碳化的木质素的方法是已知的,其中包含木质素的液体经受水热碳化,由此木质素转化为碳化的木质素,并且碳化的木质素与包含碳化的木质素的液体分离,包含木质素的液体在大约150 C至大约280 C的范围中的温度下经受水热碳化,并且碳化的木质素的粒度分布通过调整包含木质素的液体中的H⁺离子浓度的方式在水热碳化之前和/或在水热碳化期间调节。因此,已知的是,包含木质素的液体的H⁺离子浓度的调节能够对获得的产物的粒度分布,也就是说,附聚物的大小产生影响。

发明内容

[0048] 本发明的目的是提供一种由可再生原材料构成的、例如能用作填充材料的颗粒状的碳材料,所述碳材料例如以添加到橡胶混合物中的方式在其交联之后在橡胶方面的特征变量中显示出与在BET/STSA表面积方面类似的经典炭黑相似的性能。本发明的目的还是提供一种关于能量和助剂的使用方面的有效的方法,借助所述方法能够制备根据本发明的材料。

[0049] 所述目的通过具有本发明的实施例的特征的颗粒状的碳材料和具有本发明的实

施例的特征的用于所述碳材料制备的方法来实现。

[0050] 相应地,提供一种能由可再生原材料、尤其含木质素的生物质制备的颗粒状的碳材料,所述碳材料提供下列特征:

[0051] -对应于可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量,其优选大于 0.20Bq/g 的碳,尤其优选大于 0.23Bq/g 的碳,然而,优选分别小于 0.45Bq/g 的碳;

[0052] -按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间的碳含量;

[0053] -最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积;和

[0054] -在 $50\text{ml}/100\text{g}$ 和 $150\text{ml}/100\text{g}$ 之间的吸油值(OAN)。

[0055] 如上述那样,优选含木质素的生物质并且在此尤其具有超过80%的克拉松(Klason)木质素份额的含木质素的生物质用作可再生原材料(利用克拉松方法来确定木质素的份额,其中多糖通过两阶段的酸解来降解并且紧接着称重作为克拉松木质素的残留的木质素残留物)。木质素作为木质的生物质的分馏工艺的副产物出现。在分馏工艺期间,木质素以典型的方式引入到溶液中,然后与木质的生物质的不溶性的组成部分分离(例如,KRAFT工艺)或木质的生物质解聚,使得木质素主要作为固体残留(例如,水解方法)。因此,根据分馏工艺,木质素溶解于包含木质素的液体例如黑碱中,或通常作为机械脱水的固体存在。如果木质素溶解于包含木质素的液体中,那么木质素能够从所述液体中通常例如利用酸或起酸性作用的气体析出并且作为机械脱水的固体获得(例如参见LignoBoost工艺)。

[0056] 对应于可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量将例如在弹性体、热塑性塑料或热固性塑料中能用作填充材料的当前的颗粒状的碳材料与基于化石原材料获得的经典的炭黑区分。当前,颗粒状的碳材料具有大于 0.20Bq/g 的碳,尤其优选大于 0.23Bq/g 的碳,然而,优选分别小于 0.45Bq/g 的碳的 ^{14}C 含量。

[0057] 在1950年增长的生物质、即人类大开始规模的核武器试验时增长的生物质的 ^{14}C 含量为 0.226Bq/g 的碳。所述生物质在核武器试验时期增长到直至 0.42Bq/g 的碳,并且目前再次回到大约原始水平。2009年测量为 0.238Bq/g 的碳。为了把根据本发明的碳材料与具有人工富集的 ^{14}C 含量的材料区分开来,因此,根据本发明的碳材料中的 ^{14}C 含量位于最高 0.45Bq/g 的碳。

[0058] 按不含灰分的干物质计占大于60质量%并且小于80质量%,优选大于65质量%并且小于75质量%,更优选大于68质量%并且小于74质量%,还优选大于70质量%并且小于73质量%(根据DIN 51732经由元素分析的碳含量;根据DIN 51719在 815°C 下的灰分含量)的碳含量将能用作填充材料的本发明的颗粒状的碳材料与直接用作填充材料的可再生原材料、如木粉等区分开,所述直接用作填充材料的可再生原材料典型地具有较低的碳含量。此外,按不含灰分的干物质计占大于60质量%并且小于80质量%的碳含量将当前的颗粒状的碳材料与由可再生原材料、例如通过分馏、萃取、蒸馏或结晶制备的产物如糖、淀粉、纤维素等区分开,所述产物典型地具有按不含灰分的干物质计占40质量%至50质量%的较低的碳含量。此外,本发明的颗粒状的碳材料的优选的实施方式不同于借助KRAFT工艺与生物质分离的木质素,所述借助KRAFT工艺与生物质分离的木质素典型地具有按不含灰分的干物质计占65质量%的碳份额。

[0059] 按不含灰分的干物质计占大于60质量%并且小于80质量%的碳含量还将本发明的颗粒状的碳材料与根据通常的炭黑制造工艺制备的经典的炭黑或基于生物的炭黑(bio-

based Carbon Black)的变体区分开,所述体经由通常的炭黑制造方法,但是还例如经由热解、部分氧化、碳化或类似的方法制备,所述变体典型地具有按不含灰分的干物质计占大约95质量%和更多的较高的碳含量。在具有在950℃下根据DIN 53552为20%的挥发性组成部分含量和附加地2.5%的硫的高度氧化的炭黑的情况下,碳含量按不含灰分的干物质计占粗略高于88%。

[0060] 与炭黑比较,本发明的产物的低的碳份额的优点是,部分保持由可再生原材料产生的表面官能化并且例如能够经由偶联剂使其在应用中可用。

[0061] 最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$,优选在 $8\text{m}^2/\text{g}$ 和 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之间的STSA表面积还将本发明的颗粒状的碳材料与无孔的木质素或无孔的颗粒状的材料区分开,所述无孔的木质素或无孔的颗粒状的材料经由水热碳化制备,所述无孔的木质素或无孔的颗粒状的材料通常具有小于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积,其中(通常不测量的)STSA表面积当然比其略小。

[0062] 此外,本发明的颗粒状的碳材料由此与由可再生原材料构成的、由于其强的多孔性而具有高的BET比表面积的颗粒状的材料,例如水解碳、经由部分氧化获得的碳、经由水热碳化获得的碳和活性炭通过以下方式区分开:当前的颗粒状的碳材料很大程度上是无孔的并且是非常细粒的,这通过STSA表面积检测。

[0063] 在当前的颗粒状的碳材料的变型形式中,STSA表面积具有在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 和 $80\text{m}^2/\text{g}$ 之间,优选在 $12\text{m}^2/\text{g}$ 和 $70\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更优选在 $15\text{m}^2/\text{g}$ 和 $70\text{m}^2/\text{g}$ 之间,尤其优选在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 和 $70\text{m}^2/\text{g}$ 之间的值。

[0064] 当前的颗粒状的碳材料的BET表面积与STSA表面积有利地仅偏差最大20%,优选最大15%,更优选最大10%。颗粒状的碳材料的孔体积有利地位于 $<0.1\text{cm}^3/\text{g}$,更优选 $<0.01\text{cm}^3/\text{g}$,尤其优选 $<0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 。因此,当前的颗粒状的碳材料不同于细粒的多孔性的材料,例如生物源的研磨的粉末活性炭,所述粉末活性炭除通常大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积之外,也能够具有最大 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积。

[0065] 与木质素和HTC碳相比高的STSA表面积的优点是:产物的高的细粒度,所述细粒度实现在当前的产物和例如聚合物之间的高度的相互作用。当前的产物几乎不存在多孔性的优点是:例如,与利用多孔性的碳材料相比,添加剂和交联化学制剂能够不由于进入到孔中而失去其有效性。

[0066] 然而,颗粒状的碳材料的一次颗粒的平均大小有利地限制于大于8nm,优选大于10nm,更优选大于15nm的值。

[0067] 颗粒状的碳材料的一次颗粒有利地具有不均匀的大小分布。因此,较小的颗粒馏份具有大于8nm,优选大于10nm,更优选大于15nm的大小直至250nm的大小。较大的颗粒馏份具有大于250nm的大小。

[0068] 一次颗粒有利地生长成聚集体,由此一次颗粒的大小与聚集体的大小不同。于是,一次颗粒的大小优选小于250nm。在该优选的情况下,一次颗粒小于聚集体,优选平均最多为其2分之一,更优选平均最多为其4分之一。为了澄清而应补充的是:在该优选的实施方式中,一次颗粒也能够单独存在,并且然后理论上能够等同于聚集体。然而,在该优选的实施方式中,这仅是罕见的情况,优选低于25%,更优选低于20%,尤其优选小于低于%是这种情况。这尤其适用具有超过250nm的大小的一次颗粒。

[0069] 因为一次颗粒和聚集体的大小经由通过例如激光衍射或筛分分析来测量粒度是

不可得的或仅不充分地可得的,所以为了确定该大小例如能够使用借助扫描电子显微镜的照片。

[0070] 在50ml/100g和150ml/100g之间的吸油值(OAN)将当前的颗粒状的碳材料与例如通过研磨或蒸汽爆炸粉末化的碳材料区分开,所述碳材料由于缺乏聚集体或由于通过研磨工艺破坏的聚集体而具有较小的OAN值。

[0071] 在当前的颗粒状的碳材料的另一变型形式中,OAN值在65ml/100g和150ml/100g之间,更优选在70ml/100g和130ml/100g之间,还优选在75ml/100g和130ml/100g之间,尤其优选在80ml/100g和120ml/100g之间。OAN吸附量根据ASTM标准D 2414-00确定。

[0072] 高的吸油值相对于具有较小吸油值的碳产物的优点是存在聚集体,所述聚集体有利地影响在当前的颗粒状的碳材料和例如聚合物之间的相互作用。

[0073] 在一个变型形式中,当前的颗粒状的碳材料具有小于5质量%,优选小于3质量%,更优选小于2质量%的含水量。碳材料的当前低的含水量或干燥状态实现其例如作为填充材料添加到聚合物中,因为避免在高温下产生蒸汽泡。此外,碳材料的提高的湿度对偶联剂的应用是干扰性的。

[0074] 在另一实施方式中,颗粒状的碳材料在蒸馏水中的含15%的悬浮液具有小于5mS/cm,优选小于3mS/cm并且尤其优选小于2mS/cm的电导率。电导率(在20°C至25°C下作为仪器PCE-PHD1的测量探针的电导确定)当前用作尤其选自 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 HS^- 的离子的离子含量或离子浓度的量度。小的电导率的优点是水溶性离子的小的份额,所述水溶性离子也能够例如使用在聚合物中时与当前的产物分离。

[0075] 颗粒状的碳材料的一个实施方式在蒸馏水中的含15%的悬浮液中也具有 >6 ,优选 >7 ,更优选 >8 的pH值。颗粒状的碳材料在蒸馏水中的含15%的悬浮液的pH值优选小于10,更优选小于9。当前的产物的中性或略碱性的pH值的优点例如其与聚合物混合物的其他组成部分的良好的兼容性。

[0076] 还有利的是:当前的颗粒状的碳材料在拉曼光谱中具有在0.20和0.90之间,优选0.40和0.75之间,更优选在0.45和0.70之间的D/G信号比,作为用于石墨碳的份额的量度。

[0077] 在拉曼光谱中的D带与G带的D/G面积比能够考虑作为材料中的石墨碳的份额的量度。D带(无序带)位于1300 cm^{-1} 至大约1360 cm^{-1} 之上并且G带(石墨带)位于大约1580 cm^{-1} 至1590 cm^{-1} 。为了计算D/G面积比,计算拉曼光谱关于D带和经由G带的积分,并且然后设定成比例。

[0078] 给出的D/G比例的优点是,材料在一些应用中(根据其石墨碳的份额)能够如经典的炭黑那样利用,并且此外(根据其无定形碳和结合在其上的元素的份额)而具有其他官能度。

[0079] 在另一实施方式中,当前的颗粒状的碳材料在碱性溶液中具有小的溶解度。

[0080] 因此,当前的颗粒状的碳材料有利地具有高的耐碱性。高的耐碱性当前应理解为小于40%,优选小于30%,尤其优选小于15%,尤其小于10%的本发明的颗粒状的碳材料溶解。为了确定耐碱性,优选如下进行:

[0081] -称重固体的、干燥的颗粒状的碳材料,所述碳材料首先分别用五倍

[0082] 质量的蒸馏水冲洗两次;

[0083] -悬浮于蒸馏水中,使得干物质含量在5%,

- [0084] -通过添加苛性钠溶液将蒸馏水的pH值提高到大约9的值,
- [0085] -将由当前的碳材料和蒸馏水构成的、调节pH值的悬浮液的温度提高到大约80℃,
- [0086] -在上述条件下搅拌超过2小时的时间,
- [0087] -在悬浮液冷却到室温之后,重复始于调节pH值的步骤的过程,直至在悬浮液冷却到室温之后pH值再次对应于大约9,
- [0088] -悬浮液在每分钟9000转下离心分离15分钟,
- [0089] -分离液相并且干燥残留的固体残留物,并且
- [0090] -称重干燥的残留物。

[0091] 通过称重的残留物的干量除以称重的颗粒状的碳材料的干量并且乘以100的方式,确定按百分比表示的耐碱性。通过100减去耐碱性确定按百分比表示的颗粒状的碳材料的溶解度。

[0092] 就这方面而言,根据本发明的颗粒状的碳材料与木质素的区别在于:其耐碱性明显提高。这具有优点:当前的颗粒状的碳材料例如在橡胶产物或塑料产物中用作填充材料情况下在与来自橡胶产物或塑料产物中的水接触时能不被轻易洗掉。

[0093] 根据本发明的颗粒状的碳材料有利地具有与硅酸类似的表面化学性质。与硅酸类似的表面化学性质指的是,当前的碳材料具有高的OH⁻基团密度。当前的不含灰分的颗粒状的碳材料的氧含量尤其在20质量%和30质量%之间,优选在20质量%和25质量%之间。

[0094] 就这方面而言,本发明的颗粒状的碳材料与例如通过强烈的碳化作用(热解,氧化,水热碳化等)从可再生原材料中获得的炭黑通过以下方式区分:用于制备当前的颗粒状的碳材料的可再生原材料的官能团不因热处理被尽可能地分离,而是还可为结合到聚合物或偶联剂上来提供。

[0095] 按干物质计,颗粒状的碳材料的灰份含量优选位于最小1质量%但小于8质量%,更优选最小2质量%并且小于6质量%,还优选最小3质量%并且小于6质量%,尤其最小4质量%并且小于6质量%(根据DIN 51719在815℃下的灰份含量)。

[0096] 在当前的颗粒状的碳材料的进一步的变型形式中,(作为在具体条件下分开存在的颗粒的大小的量度)粒度的Q3分布的D90小于30μm,优选小于20μm,更优选小于15μm,更优选小于10μm,尤其小于5μm。在当前的颗粒状的碳材料的进一步的变型形式中,粒度的Q3分布的D99小于30μm,优选小于20μm,更优选小于15μm,更优选小于10μm,尤其小于5μm。在当前的颗粒状的碳材料的进一步的变型形式中,粒度的Q3分布的D99大于1μm,优选大于2μm。

[0097] 上面给出的粒度的Q3分布的最大值的优点是,本发明的颗粒状的碳材料在例如聚合物中使用时由于分开存在的颗粒的最大尺寸而不产生晶格缺陷,所述晶格缺陷例如导致聚合物的过早的断裂或折断或导致在挤出时的表面缺陷。

[0098] 在此,在假定1500kg/m³的材料密度(表观密度)条件下,借助STSA表面积确定的平均球直径有利地是分开存在的颗粒的经由粒度的Q3分布测量的平均直径(D50)的最高三分之一,更优选最高四分之一,尤其最高六分之一。在此,平均球直径借助下列公式计算:

[0099] 1. STSA表面积=球表面积÷(球体积×材料密度)

[0100] 2. 球表面积=PI×平均球直径²

[0101] 3. 球体积=1/6×PI×平均球直径³

[0102] 通过将2.和3.代入1.中得出下列关系:

[0103] 平均球直径 = $6 \div (\text{STSA 表面积} \times \text{材料密度})$

[0104] 颗粒状的碳材料的粒度分布的测量借助激光衍射在具有蒸馏水的10%的悬浮液中进行。在测量粒度分布之前和/或在测量粒度分布期间,待测量的样本用超声波分散直至获得经由多次测量稳定的粒度分布。

[0105] 当前的颗粒状的碳材料的STSA表面积优选尽可能与其粒度的Q3分布无关,并且表征一次颗粒的细粒度。

[0106] 在优选的实施方式中,当前的颗粒状的碳材料具有

[0107] -对应于可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量,所述 ^{14}C 含量优选大于0.20Bq/g的碳,尤其优选大于0.23Bq/g的碳,然而,优选分别小于0.45Bq/g的碳;

[0108] -按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间的碳含量;

[0109] -最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积;

[0110] -在50ml/100g和150ml/100g之间的吸油值(OAN);和

[0111] -小于 $20\mu\text{m}$,优选小于 $15\mu\text{m}$ 的粒度的Q3分布的D90。

[0112] 当前的颗粒状的碳材料有利地具有如下形状,所述形状尽可能地对应于经典的炭黑的形状。当前的颗粒状的碳材料的与经典的炭黑类似的形状例如通过以下方式给出,即颗粒状的碳材料

[0113] -由多孔性低的一次颗粒构成。

[0114] -其中的多个生长成聚集体并且

[0115] -所述聚集体又至少部分附聚。

[0116] 就这方面而言,还能用作填充材料的当前的颗粒状的碳材料与根据现有技术的、例如通过研磨可再生原材料获得的填充材料通过以下方式区分:填充材料具有明显的结构,所述结构与经典的炭黑的结构类似。形状例如能够通过REM照片确定。

[0117] 能用作填充材料的颗粒状的碳材料优选具有非纤维形态,借此指的是,纵横比小于10,优选小于5。

[0118] 在另一优选的实施方式中,当前的颗粒状的碳材料具有

[0119] -对应于可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量,所述 ^{14}C 含量优选大于0.20Bq/g的碳,尤其优选大于0.23Bq/g的碳,然而,优选分别小于0.45Bq/g的碳;

[0120] -按不含灰分的干物质计占大于60质量%并且小于80质量%的碳含量;

[0121] -最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA;

[0122] -50ml/100g至150ml/100g的吸油值(OAN);

[0123] -与硅酸类似的表面化学性质;和

[0124] -尽可能对应于经典炭黑形状的形状。

[0125] 通过经典的炭黑关于其形状方面的特性与硅酸关于其表面化学性质方面的特性的有利的组合,当前的颗粒状的碳材料的该优选的实施方式具有与经典的炭黑类似的在填充材料和聚合物之间的相互作用的潜能,并且实现:附加地经由与在硅酸情况下类似的机制例如通过偶联剂对该相互通潜能进行补充。

[0126] 颗粒状的碳材料例如能够用作填充材料或增强型填充材料。根据本发明的颗粒状的碳材料例如能够在橡胶和橡胶混合物或塑料中使用。

[0127] 本发明的另一主题是聚合物混合物,所述聚合物混合物的特征在于,所述聚合物

混合物包含至少一种聚合物和至少一种根据本发明的颗粒状的碳材料。聚合物能够是热塑性塑料,热固性塑料或弹性体。

[0128] 聚合物的列表例如在W0 2010/043562 A1中第10页第20行至第12页第36行给出,根据本发明的颗粒状的碳材料能够引入到其中。优选的聚合物选自具有下列塑料或橡胶的列表:聚酯,聚乙烯,聚丙烯,聚酯碳酸酯,聚酰胺,聚酰亚胺,聚酯酰胺,聚醚酰亚胺,聚氨酯,聚乙烯醇,聚醋酸乙烯酯,聚氯乙烯,聚甲基丙烯酸酯,聚苯乙烯,苯乙烯-马来酸酐,聚己内酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚环氧化物;纤维素产物如醋酸纤维素或硝酸纤维素,硫化纤维,聚乳酸,聚羟基脂肪酸酯,几丁质,酪蛋白,明胶;甲醛树脂如三聚氰胺-甲醛树脂,脲醛树脂,蜜胺苯酚树脂,苯酚-三聚氰胺树脂;硅树脂聚合物,天然橡胶,苯乙烯-丁二烯共聚物,聚丁二烯,聚异戊二烯,异丁烯-异戊二烯共聚物,乙烯-丙烯-二烯共聚物,丙烯腈-丁二烯共聚物,氯丁二烯,氟橡胶或丙烯酸类橡胶以及由其构成的混合物。

[0129] 本发明的另一主题是橡胶混合物,所述橡胶混合物的特征在于,所述橡胶混合物包含至少一种橡胶和至少一种根据本发明的颗粒状的碳材料。

[0130] 颗粒状的碳材料能够按使用的橡胶的质量计以10质量%至150质量%,优选20质量%至120质量%,更优选40质量%至100质量%,尤其优选50质量%至80质量%的量使用。

[0131] 橡胶混合物优选至少包含根据本发明的颗粒状的碳材料并且此外包含天然存在的矿物质填充材料,硅质填充材料,石灰质的或含石灰的填充材料。

[0132] 橡胶混合物优选包含根据本发明的颗粒状的碳材料和偶联剂,优选有机硅烷。有机硅烷例如能够是双(三烷氧基甲硅烷基)低聚或多聚硫化物,例如双(三乙氧基硅基丙基)二硫化物或双(三乙氧基硅基丙基)四硫化物,疏基硅烷,氨基硅烷,具有不饱和的烃基基团的硅烷,例如乙烯基硅烷。最后,具有大的饱和烃基基团的硅烷,例如十二烷基三乙氧基硅烷也能够起偶联剂作用,然而,其中并非共价键而是更确切地说范德华用于一定程度上耦联到聚合物上。

[0133] 有机硅烷优选按使用的颗粒状的碳材料的质量计以2质量%至16质量%,更优选4质量%至14质量%,尤其优选6质量%至12质量%的量使用。

[0134] 在有机硅烷与铜非活性的炭黑类似的、具有STSA面积的根据本发明的颗粒状的碳材料的一个形式一起使用时,优选在橡胶混合物的交联状态下达到选择的橡胶方面的特征值,所述特征值与在半活性的炭黑或硅酸与有机硅烷共同使用时达到的特征值类似。

[0135] 在有机硅烷与的根据本发明的颗粒状的碳材料共同使用时,优选在橡胶混合物的交联状态不仅下达而且还超过选择的橡胶方面的特征值,所述特征值在使用具有与颗粒状的碳材料类似的STSA面积的炭黑时达到。

[0136] 在另一优选的变型形式中,橡胶混合物包含根据本发明的颗粒状的碳材料和掩蔽官能团的试剂,优选有机硅烷、胺类或甘醇。在该上下文中,例如三乙醇胺、六亚甲基四胺、二邻甲苯胍或二苯胍能够用作胺类。乙二醇、四乙二醇或聚乙二醇能够用作甘醇。有机硅烷能够是三乙氧基硅烷烷基硅烷,例如三乙氧基甲基硅烷,三乙氧基乙基硅烷或三乙氧基丙基硅烷。所述试剂不能够经由硫桥嵌入到交联中。但在消耗官能团条件下所述试剂与根据本发明的碳材料的表面反应,使得所述试剂少量损害硫交联。因此,三乙氧基烷基硅烷不起偶联剂作用。除避免干扰硫交联之外,这样的硅烷当然起增容剂作用,所述增容剂使填充材料颗粒的表面能量与聚合物基体的表面能量相匹配,禁止引起明显改进的可分散性。

[0137] 橡胶混合物中的直至100%的炭黑优选能够被当前的颗粒状的碳材料取代,并且在交联状态下关于所选择的橡胶方面的特征值仍然达到与炭黑类似的性能。

[0138] 此外,橡胶混合物中的直至100%的硅酸优选能够被当前的颗粒状的碳材料取代,并且在交联状态下关于所选择的橡胶方面的特征值方面仍然达到与硅酸类似的性能,其中优选使用有机硅烷。

[0139] 优选的橡胶方面的特征值是在拉伸试验中确定的模数50%和模数200%。高的值对于模数50%和模数200%是优选的。

[0140] 另一优选橡胶方面的特征值是在40℃,优选50℃,更优选60℃和100℃之间的温度下在动态机械分析(温度扫描)中确定的损耗系数 $\tan\delta$ (损耗模量 E'' 和存储模量 E' 构成的商)。该特征值是轮胎行业中的滑动摩擦的常见的预估值。在给出的温度范围中,小的值对 $\tan\delta$ 是优选的,更优选地, $\tan\delta$ 相对于炭黑金准降低至少10%,更尤其优选 $\tan\delta$ 相对于炭黑参考降低至少15%。附加优选的橡胶方面的特征值是在0℃下在动态机械分析(温度扫描)中确定的损耗系数 $\tan\delta$ 。该特征值是轮胎行业中的湿地抓地力的常见的预估值,其中高的值对于0℃下的 $\tan\delta$ 是优选的,更优选地, $\tan\delta$ 相对于炭黑参数提高至少10%。

[0141] 在优选的实施方式中,除颗粒状的碳材料之外,橡胶混合物也包含炭黑,优选包含半活性的炭黑或活性的炭黑。

[0142] 该橡胶混合物优选至少包含颗粒状的碳材料,至少一种炭黑优选包含半活性的炭黑或活性的炭黑和天然存在的矿物质填充材料,硅质填充材料,石灰质的或含石灰的填充材料。

[0143] 该橡胶混合物优选至少包含颗粒状的碳材料,至少一种炭黑优选包含半活性的炭黑或活性的炭黑和天然存在的矿物质填充材料,硅质填充材料,石灰质的或含石灰的填充材料和至少一种有机硅烷。

[0144] 颗粒状的碳材料与炭黑一起同时使用的优点是:能够改进硫化的橡胶混合物的确定的橡胶方面的特征值。

[0145] 在另一实施方式中,除根据本发明的颗粒状的碳材料之外,橡胶混合物优选也包含硅酸,优选沉淀的硅酸和热解的硅酸,并且还能够包含天然存在的矿物质填充材料,硅质填充材料,石灰质的或含石灰的填充材料和有机硅烷。

[0146] 除天然橡胶(NR)之外,合成橡胶也适合用于制备根据本发明的橡胶混合物。优选的合成橡胶例如在W.Hofmann,橡胶技术,Genter出版社,Stuttgart 1980年或在WO 2010/043562中第15页第4行至第15页第24行中描述。更优选的合成橡胶还在下列列表中给出:苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR),聚丁二烯(BR),聚异戊二烯,异丁烯-异戊二烯共聚物,乙烯-丙烯-二烯共聚物,丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR),氯丁二烯,氟橡胶或丙烯酸类橡胶以及由其构成的混合物。

[0147] 根据本发明的橡胶混合物能够包含其他橡胶助剂,如反应加速剂,抗老化剂,热稳定剂,防光剂,抗臭氧剂,加工助剂,增塑剂,增粘剂,发泡剂,染料,颜料,蜡,增量剂,有机酸,阻化剂,金属氧化物和活化剂如二苯胍,三乙醇胺,聚乙二醇,烷氧基封端的聚乙二醇或己三醇,所述橡胶助剂对于橡胶行业是已知的。

[0148] 硫、有机的硫供体或自由基形成体能够用作交联剂。根据本发明的橡胶混合物还能够包含硫化加速剂。

[0149] 橡胶与颗粒状的碳材料、可能炭黑、可能硅酸、可能橡胶助剂和可能有机硅烷的混合能够在通常的混合仪器,如辊式破碎机、密闭式混合机和混合挤出机中执行。通常这样的橡胶混合物在密闭式混合机中制备,其中首先在一个或多个依次的热机械混合阶段中,在100℃至170℃下混合橡胶、颗粒状的碳材料、可能的炭黑、可能的硅酸、可能的橡胶助剂和可能的有机硅烷。在此,单组分的添加顺序和添加时间点能够对获得的混合物特性产生决定性影响。然后,以该方式获得的橡胶混合物通常在密闭式混合机中或辊式破碎机上在40℃至120℃下借助交联化学制剂交联,并且加工成用于后续的工艺步骤,例如成型和硫化的所谓的粗混合物。

[0150] 根据本发明的橡胶混合物的硫化能够在80℃至200℃,优选130℃至180℃的温度下,可能在10巴至200巴的压力下进行。

[0151] 根据本发明的橡胶混合物适合于制造橡胶制品、即由完成交联或硫化的弹性体构成的制品,所谓的成型体,例如用于制造充气轮胎、轮胎胎面、轮胎侧壁、线缆护套、软管、传动带、传送带、辊子包覆物、轮胎、鞋底、缓冲器、密封圈、型材和阻尼元件。

[0152] 本发明的另一主题是橡胶混合物,所述橡胶混合物的特征在于,所述橡胶混合物包含至少一种塑料和至少一种根据本发明的颗粒状的碳。在该上下文中,碳表示热塑性塑料或热固性塑料。

[0153] 颗粒状的碳材料能够按使用的塑料的质量计以10质量%至150质量%,优选20质量%至120质量%,更优选30质量%至100质量%的量使用。

[0154] 橡胶混合物优选包含根据本发明的颗粒状的碳材料和增附剂或偶联剂。

[0155] 增附剂优选基于使用马来酸酐或其他有机酸,优选不饱和的羧酸。例如优选具有尤其大的烷基残基的硅烷,例如三乙氧基十二烷基硅烷能够用作增附剂。

[0156] 增附剂优选按使用的塑料的质量计以2质量%至16质量%,更优选4质量%至14质量%,尤其优选6质量%至12质量%的量使用。

[0157] 塑料例如能够是聚乙烯(PE),聚丙烯(PP),聚醋酸乙烯(PVA)或热塑性弹性体(TPE)。根据本发明的塑料混合物优选用于制造线缆,管,纤维,薄膜,尤其农业薄膜,工程塑料和注塑制品。

[0158] 当前的颗粒状的碳材料以根据本发明的方法制备,所述方法尤其实现件STSA表面积和OAN值调节到上述范围中。

[0159] 根据本发明,提供一种用于可再生原材料,尤其具有大于80%的克拉松木质素的份额的可再生原材料的水热处理、尤其碳化的多阶段的、尤其四阶段的方法,所述方法通过以下方式提供:

[0160] -在第一步骤中提供包含可再生原材料的液体,

[0161] -所述液体在第二步骤中在150℃和250℃之间的温度下经受水热处理,

[0162] -在第三步骤中,从液体中尽可能地分离在水热处理之后存在的固体,并且

[0163] -在第四步骤中通过干燥尽可能地去除固体的残余湿度,由此获得颗粒状的碳材料,

[0164] 其中在第四步骤中获得的颗粒状的碳材料的STSA表面积和OAN值通过将

[0165] -在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,

[0166] -包含可再生原材料的液体的pH值,

- [0167] -在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度,
- [0168] -水热处理的温度,和
- [0169] -在水热处理中的停留时间
- [0170] 的相互协调来控制,进而调节最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积和最小 $50\text{ml}/100\text{g}$ 并且最大 $150\text{ml}/100\text{g}$ 的OAN值。
- [0171] 优选考虑包含可再生原材料的液体的电导取代包含可再生原材料的液体的无机离子浓度。
- [0172] 通过pH值、电导和有机干量的份额以及水热处理中的温度和停留时间的相互协调,在水热处理期间灵力过引起获得本发明的颗粒状的碳材料的条件。尤其pH值和电导率在水热处理期间改变并且在工艺进行中才形成产生当前的颗粒状的碳材料的条件。
- [0173] 在第四步骤中获得的颗粒状的碳材料的STSA表面积和OAN值优选通过
- [0174] -在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,
- [0175] -包含可再生原材料的液体的pH值,
- [0176] -在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度,
- [0177] -水热处理的温度,和
- [0178] -在水热处理中的停留时间的相互协调来控制,并且期望的STSA表面积通过以下方式调节:即在期望地提高STSA表面积的情况下
- [0179] -降低在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度和/或
- [0180] -提高包含可再生原材料的液体的pH值,和/或
- [0181] -降低在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度。
- [0182] 期望的STSA表面积还优选通过以下方式调节:即在期望地提高STSA表面积的情况下,提高水热处理的温度和/或延长在水热处理中的停留时间。
- [0183] 优选地,如果分别按可再生原材料的干量计,干燥的颗粒状的碳材料的收率非常小,优选小于10%,更优选小于20%,还优选小于30%,尤其优选小于40%时,在期望地提高STSA表面积的情况下,提高水热处理的温度和/或延迟在水热处理中的停留时间。
- [0184] 在第四步骤中获得的颗粒状的碳材料的STSA表面积和OAN值优选通过
- [0185] -在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,
- [0186] -包含可再生原材料的液体的pH值,
- [0187] -在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度,
- [0188] -水热处理的温度,和
- [0189] -在水热处理中的停留时间的相互协调来控制并且期望的STSA表面积通过以下方式调节:即在期望地降低STSA表面积的情况下
- [0190] -降低在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度和/或
- [0191] -降低包含可再生原材料的液体的pH值和/或
- [0192] -降低在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度。
- [0193] 期望的STSA表面积更优选通过以下方式调节:即在期望地降低STSA表面积的情况下,降低水热处理的温度和/或缩短在水热处理中的停留时间。
- [0194] 温度和停留时间不仅指的是在特定的停留时间之上保持的最大温度,而且也指的是在第二步骤中经历过的温度-时间曲线。然而,如果在下文中没有提出温度-时间曲线,那

么温度指的是在特定的停留时间之上保持的最大温度。在下文中,温度和停留时间也统称为工艺条件。

[0195] 本发明的方法相对于现有技术提供如下优点:在第一步骤中尚未结束期望的细粒的颗粒的形成,而是在第二步骤中水热处理期间才产生如下条件,所述条件引起具有相应的STSA表面积和OAN值的颗粒状的碳材料形成。通过这样的方法控制才可以同时引起颗粒形成和反应,所述反应结果产生颗粒状的碳材料,所述碳材料例如关于其碳份额或其耐碱性方面也与所使用的可再生原材料不同。

[0196] 本发明的方法在此尤其具有的优点是:通过对

[0197] -在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,

[0198] -包含可再生原材料的液体的pH值,

[0199] -在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度,

[0200] -水热处理的温度,和

[0201] -在水热处理中的停留时间

[0202] 进行优选地调节和相互协调,在第二步骤中,对可再生原材料的聚合进行大程度地抑制或限制,使得获得具有相应的STSA表面积和OAN值的颗粒状的碳材料,并且除了粒度分布,即附聚物或在特定条件下分开存在的颗粒的大小分布之外,能够直接影响通过STSA表面积检测的、一次颗粒的大小。此外,材料中的多孔性的建立被抑制,这通过在颗粒状的碳材料的STSA表面积和BET表面积之间的小差而显而易见。

[0203] 优选地,为了对

[0204] -在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,

[0205] -包含可再生原材料的液体的pH值,

[0206] -在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度,

[0207] -水热处理的温度,和

[0208] -在水热处理中的停留时间

[0209] 进行调节和相互协调,考虑下列测量变量中的一个或多个:

[0210] -在第二步骤之后包含可再生原材料的液体的比重;

[0211] -在第二步骤之后包含可再生原材料的液体的电导率;

[0212] -在第二步骤之后包含可再生原材料的液体的pH值;

[0213] -在第二步骤之前和在第二步骤之后包含可再生原材料的液体的pH值的差;

[0214] -在第二步骤之前和在第二步骤之后包含可再生原材料的液体的电导的差;

[0215] 在第四步骤中获得的颗粒状的碳材料的STSA表面积和OAN值有利地通过

[0216] -将在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度优选调节到在5质量%和40质量%之间,更优选在10质量%和20质量%之间的值,

[0217] -将包含可再生原材料的液体的pH值在20℃至25℃下优选调节到 ≥ 7 ,更优选 ≥ 8 ,尤其优选 ≥ 8.5 ,更优选 ≤ 11 ,

[0218] -将在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度优选调节到在10mS/cm和200mS/cm之间,优选在10mS/cm和150mS/cm之间,更优选在10mS/cm和50mS/cm之间,还优选在10mS/cm和40mS/cm之间,尤其优选在10mS/cm和25mS/cm之间的值(在20℃至25℃下作为PCE-PHD1的测量探针的电导确定),

[0219] -将水热处理的温度优选调节到在200℃和250℃之间的最大值,优选在210℃和245℃之间的最大值,和/或

[0220] -将在水热处理中的停留时间优选调节到在1分钟和6分钟之间,优选在30分钟和4小时之间,尤其优选在1小时和3小时之间的持续时间

[0221] 的方式来控制,进而STSA表面积在 $5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间并且OAN值在50ml/100g和150ml/100g之间调节。

[0222] 有利地,可再生原材料在第一步骤中完全溶解于包含可再生原材料的液体中。替选地,可再生原材料在第一步骤中不完全溶解于包含可再生原材料的液体中,然而,其中

[0223] -在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,

[0224] -包含可再生原材料的液体的pH值和

[0225] -在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度

[0226] 调节成,使得在第二步骤中形成在第三步骤中可分离的固体之前,由于在第二步骤中的水热处理期间的温度提高,可再生原材料首先完全溶解。

[0227] 可再生原材料完全溶解于包含可再生原材料的液体中的优点是,固体-固体转变受抑制,并且在第三步骤中可分离的固体完全从溶液中构成,即发生液体至固体的转变。

[0228] 有利地,方法连续运行,其中在第二步骤中水热处理的工艺条件保持恒定并且在第一步骤中连续调节包含可再生原材料的液体的pH值和电导,以便补偿在可再生原材料的质量方面的波动。

[0229] 该做法的优点是能够避免在第二步骤中显著更耗费地调节工艺条件。

[0230] 在方法的一个特别的变型形式中,将第二步骤中的温度和停留时间调节成,使得为了达到在 $5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的STSA表面积和在50ml/100g和150ml/100g之间的OAN值,

[0231] -首先,需要如下无机离子浓度,该无机离子浓度稍微高于首先在调节在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干物质含量和调节pH值之后所得到的无机离子浓度,并且

[0232] -紧接着,通过添加盐来能够进一步提高无机离子浓度,直至达到经由电导测量的、与第二阶段的工艺条件相匹配的无机离子浓度。

[0233] 该方式的优点是电导能够用于精调包含可再生原材料的液体的质量,因为所述电导能够比pH值更简单并且更可靠地测量。

[0234] 调节在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,调节包含可再生原材料的液体的pH值和/或调节在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度有利地在第一步骤中进行。

[0235] 替选地,调节在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,调节包含可再生原材料的液体的pH值和/或调节在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度有利地在第一步骤和第二步骤中进行。

[0236] 替选地,调节在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,调节包含可再生原材料的液体的pH值和/或调节在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度有利地在第二步骤中进行。

[0237] 在如下实施方式中,其中调节在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度,调节包含可再生原材料的液体的pH值和/或调节在包含可再生原材料的液

体中的无机离子浓度也在第二步骤中进行,有利地,在第一步骤中可再生原材料完全溶解于包含可再生原材料的液体中,并且在第二步骤中的水热处理期间,不仅通过所选择的工艺条件而且附加地通过提高在包含可再生原材料的液体中的可再生原材料的有机干量的浓度、降低包含可再生原材料的液体的pH值或提高在包含可再生原材料的液体中的无机离子浓度来引起形成期望的细粒的颗粒。

[0238] 这样的方法控制的优点是:引起形成期望细粒度的颗粒的条件在第二步骤中能够有针对性地产生,并且由此方法的稳定性能够提高并且可能地第二步骤中的停留时间能够减少。

[0239] 此外,在第二步骤中期望的细粒的颗粒形成结束之后,有利地引起在包含颗粒状的碳材料的液体中的有机干量的浓度降低,包含颗粒状的碳材料的液体的pH值提高或在包含颗粒状的碳材料的液体中的无机离子浓度降低。这有利地已经在第二步骤中或稍后在第三步骤中实现。

[0240] 通过该方法控制确保,在期望的细粒的材料形成结束之后,没有其他固体例如在第二步骤结束时的冷却阶段期间或通过例如通过在第三步骤中蒸发来提高在包含颗粒状的碳材料的液体中的有机干量的浓度而形成。

[0241] 在水热处理期间,压力至少对应于包含可再生原材料的液体的饱和蒸汽压。

[0242] 在优选的实施方式中,

[0243] -在第一步骤中包含木质素的液体的有机干量的浓度在10质量%和20质量%之间,

[0244] -在第一步骤中包含木质素的液体的pH值大于8.5并且小于10.5,

[0245] -在第一步骤中包含木质素的液体的无机离子浓度使得电导率在10mS/cm和25mS/cm之间,

[0246] -在第二步骤中水热处理的最高温度在210°C和240°C之间,并且

[0247] -在第二步骤中包含木质素的液体在水热处理中的停留时间在120分钟和240分钟之间,由此

[0248] -以该方式产生的颗粒状的碳材料的在第三步骤中脱水和在第四步骤中干燥之后测量的STSA表面积具有在5m²/g和50m²/g之间的值并且OAN值在50ml/100g和100ml/100g之间。

[0249] 根据本发明的方法还能够包含在第三步骤中的脱水之后紧接着冲洗或在第四步骤中的干燥之后紧接着粉末化。

[0250] 第四步骤中的干燥优选在颗粒状的碳材料的软化点之下的温度下,优选在150°C之下的温度下,更优选在130°C之下的温度下执行。

[0251] 有利地,在第四步骤中干燥之后的颗粒状的碳材料的粒度的Q3分布的D90通过粉末化来调节到小于30μm,优选小于20μm,更优选小于15μm,尤其优选小于10μm的值。

[0252] 在此,方法尤其无需添加能共聚的化合物或聚合引发剂以及无需生物质的发酵而是能胜任的。

[0253] 方法在液相中工作,其中总是在水的临界点之下工作。

附图说明

[0254] 下面,根据实施例详细阐述本发明。附图示出:

[0255] 图1示出拉伸试验中作为由SBR与根据本发明的颗粒状的碳材料构成的交联的橡胶制品的橡胶方面的特征值和所属的参考的橡胶方面的特征值的实例的应力-应变曲线的图表。

[0256] 图2示出损耗系数 $\tan\delta$ (对数缩放) 与在由SBR与根据本发明的颗粒状的碳材料构成的完成交联的制品上的温度或在具有N 660的参考上的温度的相关性的曲线的图表

[0257] 图3示出拉伸试验中作为由SBR构成的交联的橡胶制品的橡胶方面的特征值的比较的应力-应变曲线的图表,所述橡胶制品分别设有未处理的木质素,设有根据本发明的颗粒状的碳材料但没有偶联剂,和设有根据本发明的颗粒状的碳材料且设有偶联剂。

[0258] 图4示出拉伸试验中作为由SBR构成的交联的橡胶制品的橡胶方面的特征值的比较的应力-应变曲线的图表,所述橡胶制品设有根据本发明的颗粒状的碳材料但没有其他添加剂,设有根据本发明的颗粒状的碳材料和用于掩蔽官能团的制剂,以及设有根据本发明的颗粒状的碳材料和偶联剂。

[0259] 图5示出拉伸试验中应力-应变曲线的图表,该图表作为由基于天然橡胶和聚丁二烯橡胶NR/BR和颗粒状的碳材料、分别具有不同的混合工序的弹性体材料混合物构成的制品的橡胶方面的特征值以及参考的橡胶方面的特征值的比较。

[0260] 图6示出拉伸试验中作为由NBR构成的、设有根据本发明的颗粒状的碳材料而没有偶联剂的交联的橡胶制品的橡胶方面的特征值和参考的橡胶方面的特征值的比较的应力-应变曲线的图表。

具体实施方式

[0261] 在实施例中描述用于获得根据本发明的颗粒状的碳材料的根据本发明的方法,其特性和其在交联的橡胶中的性能。

[0262] 实例1至11用于制备由木质素构成的颗粒状的碳材料

[0263] 在第一步骤中提供包含可再生原材料的液体。

[0264] 首先,水 (1) 和木质素 (2) 混合并且准备好具有调节过的有机干量 (3) 含量的含木质素的液体。

[0265] 紧接着,木质素完全溶解于含木质素的液体中。为此,通过添加碱或酸 (6) 将pH值调节到期望的值 (7)。在适合的温度 (4) 下在足够的时间 (5) 上通过强烈地充分混合支持溶液的制备。通过添加碱或酸和通过附加地添加的盐 (8) 和/或还有源自木质素的灰分份额,调节无机离子的特定的浓度,所述浓度能作为电导率 (9) 测量。在表1中说明以该方式制备的含木质素的液体的成分和特性,

[0266]

实例	1		2		3	4	5	6		7	8		9
	-	ml	种类	种类	g	%	℃	h	添加剂	g	-	添加剂	g

[0267]

1	10200	蒸馏水	木质素 1	1800	14.1	80	2	NaOH	107.25	10.1	-	0.0	15.1
2	10200	蒸馏水	木质素 1	1800	14.1	80	2	NaOH	128.40	10.3	-	0.0	17.5
3	10200	蒸馏水	木质素 2	1800	14.2	80	2	NaOH	111.60	10.2	-	0.0	18.1
4	10200	蒸馏水	木质素 2	1800	14.2	80	2	NaOH	111.60	10.2	-	0.0	20.1
6	3854	Ludwigsfelde 的自来水	木质素 3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
7	3854	Ludwigsfelde 的自来水	木质素 3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
8	3854	Ludwigsfelde 的自来水	木质素 3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
9	3854	Ludwigsfelde 的自来水	木质素 3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
10	3854	Ludwigsfelde 的自来水	木质素 3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
11	48.23	蒸馏水	木质素 1	20.9	14.1	80	2	NaOH	0.44	9.8	-	0.0	17.7

[0268] 表1在表2中列出使用的木质素的成分。

[0269]

	木质素1	木质素2	木质素3
C	62.8	64.0	67.2
H	4.8	5.2	5.5
O (计算得出的)	24.8	24.0	24.0
N	0.3	0.0	0.0
S	1.3	1.5	1.8
Na	2.5	1.9	0.3
灰分 (没有Na)	3.6	4.1	1.2

[0270] 表2

[0271] 在第二步骤中,包含可再生原材料的液体经受水热处理并进而获得固体。

[0272] 在第一步骤中制备的溶液从起始温度 (10) 在加热时间 (11) 之上加热到反应温度 (12), 在反应持续时间 (13) 之上保持所述反应温度。紧接着, 在冷却时间 (14) 之上冷却到最终温度 (15)。结果获得固体。根据上述工艺条件, 包含固体的液体的pH值 (16) 和电导率 (17) 改变。

[0273] 在适当调节第一步骤中的有机干量的含量、pH值和无机离子浓度并且适当选择第二步骤中的工艺条件的情况下, 在第二步骤中设定如下条件, 其中颗粒状的碳材料以粗制形式从溶液中沉积出来。在表3中列出第二步骤的方法条件。

[0274]

实例	10	11	12	13	14	15	16	17
-	°C	min	°C	min	min	°C	-	mS/cm
1	80	90	240	150	3600	80	9.0	19.7
2	80	90	240	150	3600	80	9.1	21.4
3	80	90	240	150	3600	80	8.6	20.2
4	80	90	240	150	3600	80	8.4	21.1
6	30	40	225	324	40	30	8.4	13.2
7	30	40	225	408	40	30	8.3	13.5
8	30	41	230	270	41	30	8.3	13.5

9	30	41	230	300	41	30	8.2	13.7
10	30	42	235	162	42	30	8.7	12.9
11	30	41	230	180	41	30	8.6	20.9

[0275] 表3

[0276] 在第三步骤中,将粗制的颗粒状的碳材料脱水并且可能地进行冲洗。粗制的颗粒状的碳材料与处理过的液体通过脱水(18)尽可能地分离。紧接着,粗制的颗粒状的碳材料用数倍量的水冲洗并且重新脱水(19)。在表4中总结第三步骤的方法条件。

[0277]

实例	18	19		
-	种类	类型	冲洗液体	每 kg 干燥的颗粒状的碳材料的冲洗液量

[0278]

				的 kg
1	离心机; 6000UPM/15min	重悬浮/离心机; 6000UPM/15min	蒸馏水	3
2	离心机; 6000UPM/15min	重悬浮/离心机; 6000UPM/15min	蒸馏水	3
3	离心机; 6000UPM/15min	重悬浮/离心机; 6000UPM/15min	蒸馏水	3
4	离心机; 6000UPM/15min	重悬浮/离心机; 6000UPM/15min	蒸馏水	3
6	离心机; 9000UPM/15min	重悬浮/离心机; 9000UPM/15min	Ludwigsfelde 的自来水	2
7	离心机; 9000UPM/15min	重悬浮/离心机; 9000UPM/15min	Ludwigsfelde 的自来水	2
8	离心机; 9000UPM/15min	重悬浮/离心机; 9000UPM/15min	Ludwigsfelde 的自来水	2
9	离心机; 9000UPM/15min	重悬浮/离心机; 9000UPM/15min	Ludwigsfelde 的自来水	2
10	离心机; 9000UPM/15min	重悬浮/离心机; 9000UPM/15min	Ludwigsfelde 的自来水	2
11	离心机; 9000UPM/15min	重悬浮/离心机; 9000UPM/15min	蒸馏水	2

[0279] 表4

[0280] 在第四步骤中,干燥并且可能研磨脱水了的且可能冲洗过的粗制的颗粒状的碳材料。

[0281] 脱水了的粗制的颗粒状的碳颗粒和残留的液体在提高的温度(20,见表5)下干燥,由此获得颗粒状的碳材料。紧接着,颗粒状的碳材料能够解附聚(21,见表5)。

[0282]

实例	20	21
-	°C	-

[0283]

1	105	具有筛分轮盘的气流磨
2	105	具有筛分轮盘的气流磨
3	105	具有筛分轮盘的气流磨
4	105	具有筛分轮盘的气流磨
6	105	-
7	105	-
8	105	-
9	105	-
10	105	-
11	105	-

[0284] 表5

[0285] 来自实例1至实例11的所获得的颗粒状的碳材料的质量:结果获得获得根据本发明的颗粒状的碳材料的明确显示(见表6):

[0286]

实例	碳	氧	灰分含量	STSA	OAN 值	pH) ¹	BB) ²	D/G) ³	D50) ⁴	D90) ⁴	D99) ⁴	平均球直径) ⁵	D50/平均球直径	BET	含水量
	按质量%表示,干燥的,不含灰分	按质量%表示,干燥的,不含灰分	按质量%表示,干燥的	m ² /g	ml/100g	-	%	-	μm	μm	μm	μm	-	m ² /g	%
1	72.3	21.7	4.9	17.7	94.4	8.7	9.8	0.52	1.6	3.1	4.4	0.23	7.0	19.9	0.8
2	71.9	22.3	4.6	12.6	80.5	8.5	9.5	0.65	1.5	2.8	4.0	0.32	4.7	14.2	1.9
3	70.9	22.8	5.3	13.6	84.1	8.8	n.b.	n.b.	1.4	2.4	3.2	0.29	4.7	14.4	1.3
4	70.7	22.8	5.3	10.8	74.0	8.8	n.b.	n.b.	1.5	2.6	3.3	0.37	4.1	10.0	1.5

[0287]

6	69.5	n.b.	n.b.	26.9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.15	n.b.	28.3	1.5
7	69.8	n.b.	n.b.	19.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.21	n.b.	20.2	2.4
8	70.1	n.b.	n.b.	14.0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.29	n.b.	14.7	1.3
9	70.2	n.b.	n.b.	9.9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.40	n.b.	10.4	1.6
10	70.4	n.b.	n.b.	2.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.56	n.b.	2.7	2
11	70.3	n.b.	n.b.	36.7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.11	n.b.	38.6	1.3

[0288] 1=在含15%的悬浮液中;2=按%表示的、溶解的材料耐碱性;

[0289] 3=出自拉曼光谱;4=出自借助激光衍射的粒度确定

[0290] 5=从STSA和颗粒密度中计算;n.b.=不确定

[0291] 表6

[0292] 用于制备由SBR与出自实例1和实例2的颗粒状的碳材料或与炭黑N660构成的橡胶制品的实例12A至实例12D和参考实例

[0293] 根据实施例1和实施例2获得的碳材料作为填充材料引入到橡胶混合物中并且借助其他添加剂硫化。在表7中示出橡胶混合物的成分。

[0294]

	参考	A	B	C	D	
弹性体类型	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	-
弹性体的量	100	100	100	100	100	phr
填充材料类型	N660	根据实例 2 的颗粒状的碳材料	根据实例 2 的颗粒状的碳材料	根据实例 1 的颗粒状的碳材料	根据实例 2 的颗粒状的碳材料	-
填充材料的量	40	40	40	40	60	phr
偶联剂类型	-	-	Si69	Si69	Si69	-
偶联剂的量	-	-	3.2	3.2	4.8	phr
ZnO	3	3	3	3	3	phr
硬脂酸	2	2	2	2	2	phr
DPG	2	2	2	2	2	phr

[0295]

CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	phr
硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	phr

[0296] phr:每百份橡胶中的份数,按弹性体量计的量

[0297] DPG,CBS:硫化加速剂

[0298] Si69:偶联剂

[0299] 表7

[0300] 将Lanxess的SBR溶液(sSBR) Buna VSL4526-0用作SBR。除丁二烯之外,所述SBR是

由26质量%的苯乙烯构成的共聚物。其门尼粘度为65ME (ASTM D 1646)。氧化锌、硬脂酸和硫来自Fischer Scientific。2-N-环己基苯并噻唑亚磺酰胺(CBS)来自Lanxess。使用Sigma-Aldrich有限责任公司(美国)的1,3-二苯胍(DPG)。使用Klaus Dahleke KG的工艺油TDAE (VIVATEC 500)。抗氧化剂2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物TMQ由位于Krefeld(克雷菲尔德)的C.H. Erbslöh提供。N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6PPD)购自Karlsruhe(卡尔斯鲁厄)的abcr GmbH&Co.KG(股份两合公司)。由Evonik Industrie以名称为Si69[®]销售的双(三乙氧基硅基丙基)四硫化物用作偶联剂。

[0301] SBR在145℃和0.7的填充系数(对应于56cm³的体积)的情况下布设到密闭式混合机(Haake Rheomix 600P, ThermoFisher Scientific, 卡尔斯鲁厄)中。紧接着,填充材料分两个阶段添加。在可能添加硅烷Si69之后,在密闭式混合机中在140℃至165℃之间的范围中的温度下保持10min并且在60min⁻¹的转速下混合来完全硅烷化。

[0302] 抗氧化剂和硫化添加剂的添加在双辊研磨机(Polymix-110L, Servitec Maschinen Service GmbH, Wustermark武斯特马尔克)上在50℃的起始温度和1:1.2的恒定摩擦下进行。

[0303] 橡胶混合物参考和橡胶混合物A(表7)利用对于炭黑应用常见的硫化工艺交联。橡胶混合物B、C和D(表7)利用对于硅烷与Si69一起的应用常见的硫化工艺交联。样本在实验室压机TP1000(Fontijne Grotnes B.V., Vlaardingen Netherlands符拉尔丁根, 荷兰)中在160℃和150kN的压力下硫化。最佳硫化时间 t_{90} 借助橡胶工艺分析仪(Scarabaeus SIS-V50, Scarabaeus GmbH, Wetzlar韦茨拉尔)确定。

[0304] 机械表征在DIN S2样本上根据DIN 53504借助具有光学应变传感器的Zwick/Roell-Z010材料测试机(Zwick GmbH&Co KG, Ulm乌尔姆)以200mm/min的横移速度在室温下进行。在图1的图表中列出在拉伸试验中作为自表7的实例A至实例D的所获得的橡胶制品的橡胶方面的特征值的实例的应力-应变曲线。

[0305] 尤其在实例B、实例C和实例D(其中添加了偶联剂)的情况下,所述应力-应变曲线显示出与填充材料N660类似的特性。因此,实例B和实例C的模数50%、模数100%和模数200%的值至少与参考的值一样高。还显示出,在应变处于在下部范围中(至100%)时,根据实例2的颗粒状的碳材料的填充度从40phr(B)提高到60phr(D)引起应力值的、即模数50%、模数100%的提高。此外显而易见的是:在填充度相同的情况下,颗粒状的碳材料的STSA表面积和OAN值从实例2的值提高到实例1的值引起拉伸强度的改进并且引起模数50%、模数100%和模数200%的更高的值(参见B和C)。还显而易见的是:实例2中的、具有其12.6m²/g的STSA表面积的颗粒状的碳材料在拉伸试验中已经显示出与通过34m²/g \pm 5m²/g的STSA表面积表征的经典的炭黑N660类似的应力-应变曲线。

[0306] 在图2和表8中示出在动态机械分析(温度扫描)中确定的、与温度相关性的损耗系数 $\tan\delta$ (弹性体材料的损耗模量 E'' 和存储模量 E' 的商)。

[0307] 具有N660的混合物(参考)和具有实例2的颗粒状的碳材料但没有偶联剂的混合物(实例12A)显示出相似的玻璃化转变温度($T_{g,SBR} = -2.91^\circ\text{C}$; 见图2中 $\tan\delta$ 对于温度的曲线的峰值)。这两种混合物在玻璃化转变温度之上的橡胶的平坦区中也具有相似的刚性。 $\tan\delta$ 曲线彼此邻近,当然,其中参考混合物的曲线从大约76℃起略低于实例12A的曲线,从而表明

大致更小的能量损失。

[0308] 实例2中的颗粒状的碳材料与偶联剂组合(实例12B)的应用引起值得注意的改变。与参考和12A相比,实例12中的混合物的玻璃化转变温度向上移动到 $T_{g,SBR} = -0.48^{\circ}\text{C}$ 。在弱动态应变(0.5%)的条件下,混合物12B的能量损失特性相对于具有N660的参考明显改进,这在玻璃化转变温度之上的温度范围中的较低的曲线变化处可见。

[0309] 可看出:对于在玻璃化转变温度之上的 $\tan\delta$,包含实例2中的颗粒状的碳材料和偶联剂的弹性体材料相对于具有N660的参考具有更小的值,这在由该材料构成的轮胎中能够预料到相对降低的滑动摩擦。

[0310]		在60°C下的 $\tan\delta$	在0°C下的 $\tan\delta$
	具有N660的参考	0.1020	1.4342
	实例12A	0.1035	1.4023
	实例12B	0.0840	1.6208

[0311] 表8

[0312] 此外,在图2中显而易见的是,在0°C下实例12B的 $\tan\delta$ 比参考的所述 $\tan\delta$ 更高,这能够预料到由实例12B的混合物构成的轮胎的湿滑抓地力改进。

[0313] 制造由SBR与未处理的木质素构成的橡胶制品的比较实例13

[0314] 根据现有技术,未处理的木质素已经在橡胶混合物中使用。下列比较实例显示出未处理的木质素和根据本发明的碳材料在橡胶混合物中的不同的作用。

[0315] 为了比较目的,表2中的木质素3作为填充材料引入到橡胶混合物中并且借助其他添加剂硫化。橡胶混合物的成分对应于实例12B中的成分,然而,其中目前使用未处理的木质素3取代实例2中的颗粒状的碳材料。用于实例13的橡胶混合物利用对于硅酸与Si69共同应用常见的硫化工艺交联。

[0316] 拉伸试验中的作为获得的橡胶制品的橡胶方面的特性的实例的应力-应变曲线与实例12A和实例12B的结果一起在图3的图表中列举。

[0317] 可看出:即使在使用偶联剂硅烷Si69的情况下,在橡胶混合物中通过未处理的木质素(实例13)引起的效果明显弱于通过根据本发明的碳材料本身(实例12A)引起的效果,并且更尤其明显弱于根据本发明的碳材料与硅烷Si69(实例12B)组合的效果。

[0318] 用于确定在实例2中的产物上的 ^{14}C 含量的实例14

[0319] 为了确定 ^{14}C 含量,将实例2中的材料提供给A.Mickiewicz大学基金会, Poznań Radiocarbon实验室, ul. **Rubież** 46, 61-612 Poznań。所使用的方法由实验室负责人Tomasz Goslar在研究所的网站上描述。在下文中总结木质素的主要成分。

[0320] 用于借助AMS技术来 ^{14}C 鉴定年代的处理方法具有以下步骤:

[0321] a) 以化学方式预处理

[0322] b) 生产 CO_2 并且石墨化

[0323] c) AMS ^{14}C 测量

[0324] d) 计算并且校准 ^{14}C 的年龄

[0325] a) 原则上,在Brock等,2010年,Radiocarbon,52,102-112中描述了以化学方式预处理的方法。

[0326] 植物残留物的样本用1M的HCl (80℃, 20+min), 0.025M至0.2M的NaOH (80℃) 处理, 然后, 用0.25M的HCl (80℃, 1h) 处理。在用相应的试剂处理之后, 样本用蒸馏水 (Millipore) 冲洗直至pH=7。如果从样本中仍可见气泡形成, 那么对于第一次HCl处理使用更长的时间 (20+)。将NaOH处理的步骤重复若干次, 一般直至不出现NaOH溶液的进一步着色 (溶液的着色由溶解于NaOH中的腐殖酸引起), 然而, 如果存在样本完全溶解的危险, 那么中断NaOH处理。

[0327] b) 在有机样本的情况下, 通过燃烧样本制备CO₂。

[0328] 与CuO和银毛一起, 样本的燃烧在 (在真空条件下) 密封的石英管中在900℃下执行10小时。然后, 获得的气体 (CO₂+水蒸汽) 在真空仪器中干燥并且在使用2mg铁粉作为催化剂条件下用氢 (H₂) 还原。然后, 根据Czernik J., Goslar T., 2001, Radiocarbon, 43, 283-291 的描述, 获得的由碳和铁构成的混合物压入到专用的铝保持架中。以相同的方式制备标准样本, 例如, 不包含¹⁴C的样本 (煤或IAEA C1 Carrara Marmor) 和“国际现代¹⁴C标准”的样本 (草酸II)。

[0329] c) 在此描述的测量在Poznań的A.Mickiewicz大学的AMS ¹⁴C实验室中执行。

[0330] 碳样本中¹⁴C的含量借助“Compact Carbon AMS”光谱仪 (制造商: National Electrostatics Corporation, USA) 测量, 其在文献Goslar T., Czernik J., Goslar E., 2004, Nuclear Instruments and Methods B, 223-224, 5-11中描述。测量基于¹⁴C、¹³C和¹²C的离子束的强度的比较, 对于每个样本和每个标准 (现代标准: “草酸II”和不含¹⁴C的碳的标准“背景”) 测量所述强度。在每个AMS进程中, 30个至33个未知年龄的样本借助3次至4次现代标准的测量和1次至2次背景测量交替地测量。如果有机的样本被鉴定年代, 那么背景通过煤呈现。

[0331] d) 传统的¹⁴C年龄利用用于 (根据Stuiver, Polach 1977, Radiocarbon 19, 355) 同位素分馏的校正, 基于在AMS光谱仪中与¹⁴C/¹²C的比例同时确定的¹³C/¹²C的比例计算出 (注意: $\delta^{13}\text{C}$ 的测量值与在AMS光谱仪内部的CO₂还原和同位素分馏期间的同位素分馏相关, 并且所述测量值本身不能够与借助传统的质谱仪在气体样本上确定的 $\delta^{13}\text{C}$ 的值比较)。计算出的¹⁴C年龄的不确定性借助由计数统计产生的不确定性, 可能各个¹⁴C/¹²C的结果的分散 (标准偏差) 确定。附加地考虑在标准样本上测量的¹⁴C/¹²C的比例的不确定性。报告中提出的、传统的¹⁴C年龄的1-sigma不确定性是测量的绝对不确定性的最佳近似值。

[0332] ¹⁴C年龄的校准借助OxCal程序4.2版本 (2014) 执行, 其基本原理在Bronk Ramsey C., 2001, Radiocarbon, 43, 355-363中描述, 而当前的版本在Bronk Ramsey C., 2009, Radiocarbon, 51, 337-360和Bronk Ramsey C.和Lee S., 2013, Radiocarbon, 55, 720-730中描述。校准相对于¹⁴C校准曲线的最新版本, 也就是说, INTCAL13 (Reimer P.J.等, 2013, Radiocarbon, 55 (4), 1869-1887) 进行。

[0333] 分析对于考古学目的得出碳样本的年龄。然而, 测量结果也能够作为比活性说明。在实例2中的当前的情况下, 对于比活性的分析得出243.30Bq/kgC ± 0.52Bq/kgC或Bq/kg碳的值。

[0334] 用于在存在掩蔽官能团的试剂的情况下制备由SBR与实例2中的颗粒状的碳材料构成的橡胶制品的实例15:

[0335] 根据实施例2获得的碳材料作为填充材料引入到橡胶混合物中并且借助其他添加

剂硫化。橡胶混合物的成分和其加工对应于实例12B中的所述成分和加工(表7),然而,其中硅烷Si69通过三乙氧基甲基硅烷以等摩尔量方式取代,这对应于使用1.06phr。进一步的加工也类似于实例12进行。

[0336] 三乙氧基甲基硅烷不能够经由硫桥嵌入到交联中。但在消耗官能团的情况下,所述三乙氧基甲基硅烷与根据本发明的碳材料的表面反应。与硅烷反应的官能团向外被甲基基团取代,与未改性的原材料比较,这导致填充材料表面与非极性的橡胶基体增容。

[0337] 在橡胶中,用三乙氧基甲基硅烷处理过的根据本发明的碳材料与没有使用硅烷的碳材料相比例如产生更高的拉伸强度,然而,根据预期,比与进行偶联的硅烷Si69组合的碳材料更低。

[0338] 图4中作为获得橡胶制品的橡胶方面的特性的实例的拉伸试验中的应力-应变曲线显示出:在所选择的橡胶体系中并且对于所选择的应用而言能够是有意义的:对官能团执行掩蔽。

[0339] 用于制备由NR/BR与实例2中的颗粒状的碳材料或与炭黑N660构成的橡胶制品的实例16A和实例16B以及参考:

[0340] 根据实施例2获得的碳材料作为填充材料引入到由NR和BR构成的混合物中并且借助其他添加剂硫化。

[0341] 在此,在A中和在参考中,首先,在密闭式混合机(Haake Rheomix600P, ThermoFisher Scientific,Karlsruhe卡尔斯鲁厄)中在120℃的启动温度下制备由NR和BR构成的混合物(Pre-Mix预混合物),然后,所述混合物与相应的填充材料和其他组成部分交联。与此相反地,在B中,同样在密闭式混合机(35℃的启动温度,60min⁻¹的转速)中,首先制备由BR,填充材料和硅烷构成的母料,紧接着,所述母料与NR和其余组成部分继续加工(同样在密闭式混合机中,120℃的启动温度,60min⁻¹的转速)。两种加工变型形式的量组成是相同的。

[0342] 拉伸试验中作为实例A和实例B中获得的橡胶制品的橡胶方面的特性的实例的应力-应变曲线在图5的图表列出。所述图表显示出:在NR/BR混合物中,根据本发明的碳材料能够用于增强。此外,显而易见的是,加工的顺序影响在交联状态下由相应的NR/BR橡胶混合物构成的制品中的填充材料的性能。以该方式能够影响模数和拉伸强度。

[0343] 用于在利用实例4中的颗粒状的碳材料或N990制备由NBR构成的橡胶制品的实例17A和实例17B以及参考

[0344] 根据实施例4获得的碳材料作为填充材料引入到NBR中并且借助其他添加剂但无需偶联剂来硫化。在表9中示出橡胶混合物的成分。

[0345]		参考	A	B
	丁腈橡胶 3945	100.0	100.0	100.0

[0346]

ZnO	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
Mesamoll II	15.0	15.0	15.0
滑石	80.0	80.0	80.0
N 550	30.0	30.0	30.0
N 990	80.0	40.0	
实例 4 中的材料		40.0	80.0
Vulkanox 4010	3.0	3.0	3.0
硫	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.0	1.0	1.0
TMTD	3.0	3.0	3.0

[0347] 表9

[0348] 混合物在Haake Rheomix 600 (切向转子几何尺寸, 78cm³) 上以40℃的起始温度和100min⁻¹的转子速度制备。首先, NBR聚合物混合2min, 然后, 附加地将硬脂酸、ZnO, 可能实例4中的材料和滑石混合2min, 附加地, 可能N990和Mesamoll II进一步混合4min, 抗氧化剂进一步混合3min并且硫化化学制剂进一步混合2min。最佳硫化时间借助橡胶工艺分析仪确定并且混合物在160℃下硫化 ($t_{90}+1/\text{mm}$ 层厚度) 的分钟值。

[0349] 肖氏A硬度的确定根据DIN 53505:2000-08进行, 拉伸试验根据DIN 53504:2009-10进行并且在油Lubrizol OS 206304中70℃下贮藏72h根据ISO 1817:2008-08进行。

[0350] 在此确定表10中示出的值。

[0351]

实例	参考	A	B
肖氏A硬度	83	84	85
拉伸强度 (MPa)	9.9	11.1	11.4
断裂伸长率 (%)	235	253	248
模数 (MPa) 50%	4.7	5.3	5.6
100%	6.6	7.5	8.0
200%	9.7	10.8	11

[0352] 表10

[0353] 明确: 在N990被没有添加偶联剂、实例4中的根据本发明的碳材料部分取代和完全

取代的情况下,在拉伸试验中达到类似的或甚至略微改进的值,见图6。同样的情况适用于在油中贮藏之后在表11中示出的值的改变。在取代无活性的炭黑如N990时,为了达到类似的值,根据本发明的碳材料以其根据没有偶联剂的实例4的质量(Qualität)使用是足够的。

[0354]	在机油中 70℃下贮藏 72h 之后的变化	参考	A	B
	在按%表示的重量方面	-2.6	-2.6	-2.7
	在按%表示的体积方面	-3.4	-3.3	-3.3
	在硬度方面	+3	+3	+3
	在按%表示的拉伸强度方面	+6	+12	+11
[0355]	在按%表示的断裂伸长率方面	-9	-6	-10

[0356] 表11

[0357] 根据上述描述可知,本发明的实施例涵盖但不限于以下技术方案:

[0358] 方案1.一种能由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料的应用,所述应用是将所述的颗粒状的碳材料应用在聚合物混合物、橡胶混合物或塑料混合物中,其中所述颗粒状的碳材料具有:

[0359] -对应于所述可再生原材料的¹⁴C含量的¹⁴C含量,所述¹⁴C含量大于0.20Bq/g的碳并且小于0.45Bq/g的碳,

[0360] -最小5m²/g并且最大200m²/g的STSA表面积,

[0361] -在50ml/100g和150ml/100g之间的吸油值(OAN),和

[0362] -碳含量按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间。

[0363] 方案2.根据方案1所述的颗粒状的碳材料的应用,所述应用是将颗粒状的碳材料作为过滤器尤其应用于橡胶混合物或塑料混合物中。

[0364] 方案3.根据方案1或2所述的应用,

[0365] 其中所述可再生原材料是含木质素的生物质。

[0366] 方案4.根据方案1至3中任一项所述的应用,其中所述颗粒状的碳材料通过对可再生原材料进行水处理、尤其水热碳化来制备。

[0367] 方案5.一种聚合物混合物,其包含至少一种聚合物和至少一种能由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料,其中所述颗粒状的碳材料具有:

[0368] -对应于所述可再生原材料的¹⁴C含量的¹⁴C含量,所述¹⁴C含量大于0.20Bq/g的碳并

且小于0.45Bq/g的碳,

[0369] -最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积,

[0370] -在50ml/100g和150ml/100g之间的吸油值(OAN),和

[0371] -碳含量按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间。

[0372] 方案6.一种塑料混合物,其包含至少一种塑料和至少一种能由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料,其中所述颗粒状的碳材料具有:

[0373] -对应于所述可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量,所述 ^{14}C 含量大于0.20Bq/g的碳并且小于0.45Bq/g的碳,

[0374] -最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积,

[0375] -在50ml/100g和150ml/100g之间的吸油值(OAN),和

[0376] -碳含量按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间。

[0377] 方案7.根据方案6所述的塑料混合物,所述塑料混合物还包含至少一种增附剂,所述增附剂优选按在所述塑料混合物中的塑料的质量计以2质量%至16质量%,更优选4质量%至14质量%,尤其优选6质量%至12质量%的量。

[0378] 方案8.一种橡胶混合物,其中所述橡胶混合物包含至少一种橡胶和至少一种能由可再生原材料制备的颗粒状的碳材料,其中所述颗粒状的碳材料具有:

[0379] -对应于所述可再生原材料的 ^{14}C 含量的 ^{14}C 含量,所述 ^{14}C 含量大于0.20Bq/g的碳并且小于0.45Bq/g的碳,

[0380] -最小 $5\text{m}^2/\text{g}$ 并且最大 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积,

[0381] -在50ml/100g和150ml/100g之间的吸油值(OAN),和

[0382] -碳含量按不含灰分的干物质计占60质量%和80质量%之间。

[0383] 方案9.根据方案8所述的橡胶混合物,其中所述橡胶混合物还包含至少一种偶联剂,其中所述偶联剂分别按在橡胶混合物中的颗粒状的碳材料的质量计优选以2质量%至16质量%,更优选4质量%至14质量%,尤其优选6质量%至12质量%的量存在于所述橡胶混合物中。

[0384] 方案10.根据方案9所述的橡胶混合物,其中所述至少一种偶联剂是至少一种有机硅烷,优选至少一种有机硅烷选自双(三烷氧基甲硅烷基)低聚硫化物或多聚硫化物,巯基硅烷,氨基硅烷,具有不饱和的烃基基团的硅烷和具有大的饱和烃基基团的硅烷。

[0385] 方案11.根据方案8至10中任一项所述的橡胶混合物,其中所述橡胶混合物还包含如下中的至少一种:(i)掩蔽所述颗粒状的碳材料的官能团的试剂,其中所述试剂优选选自胺类、甘醇和有机硅烷;(ii)炭黑和(iii)至少一种交联剂。

[0386] 方案12.根据方案8至11中任一项所述的橡胶混合物,其中颗粒状的碳材料的BET表面积与其STSA表面积偏差最大20%,优选最大15%,更优选最大10%。

[0387] 方案13.根据方案8至12中任一项所述的橡胶混合物,其中所述颗粒状的碳材料通过对可再生原材料进行水处理、尤其水热碳化制备。

[0388] 方案14.根据方案8至13中任一项所述的橡胶混合物,其中所述颗粒状的碳材料是无孔的或具有 $<0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0389] 方案15.根据方案8至14中任一项所述的橡胶混合物,其中所述橡胶选自:天然橡胶,苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR),聚丁二烯(BR),聚异戊二烯,异丁烯-异戊二烯共聚物,乙

烯-丙烯-二烯共聚物,丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR),氯丁二烯,氟橡胶,丙烯酸类橡胶以及由其构成的混合物。

[0390] 方案16.根据方案8至15中任一项所述的橡胶混合物,其中所述橡胶混合物包含至少两种弹性体类型作为橡胶,并且其中在合并所述弹性体类型之前将所述颗粒状的碳材料首先分开地加入所述弹性体类型中的至少一种中。

[0391] 方案17.根据方案8至16中任一项所述的橡胶混合物的应用,所述橡胶混合物用于制造橡胶制品、优选轮胎、特别充气轮胎、轮胎胎面、轮胎侧壁、线缆护套、软管、传动带、传送带、辊子包覆物、鞋底、缓冲器、密封圈、型材和阻尼元件,最优选地用于制造充气轮胎、轮胎胎面和轮胎侧壁。

[0392] 方案18.一种橡胶制品,其包括经硫化的根据方案8至16中任一项所述的橡胶混合物,其中所述橡胶制品选自:轮胎、特别充气轮胎、轮胎胎面、轮胎侧壁、线缆护套、软管、传动带、传送带、辊子包覆物、鞋底、缓冲器、密封圈、型材和阻尼元件,最优选地选自充气轮胎、轮胎胎面和轮胎侧壁。

[0393] 方案19.根据方案18所述的橡胶制品,所述橡胶制品是充气轮胎。

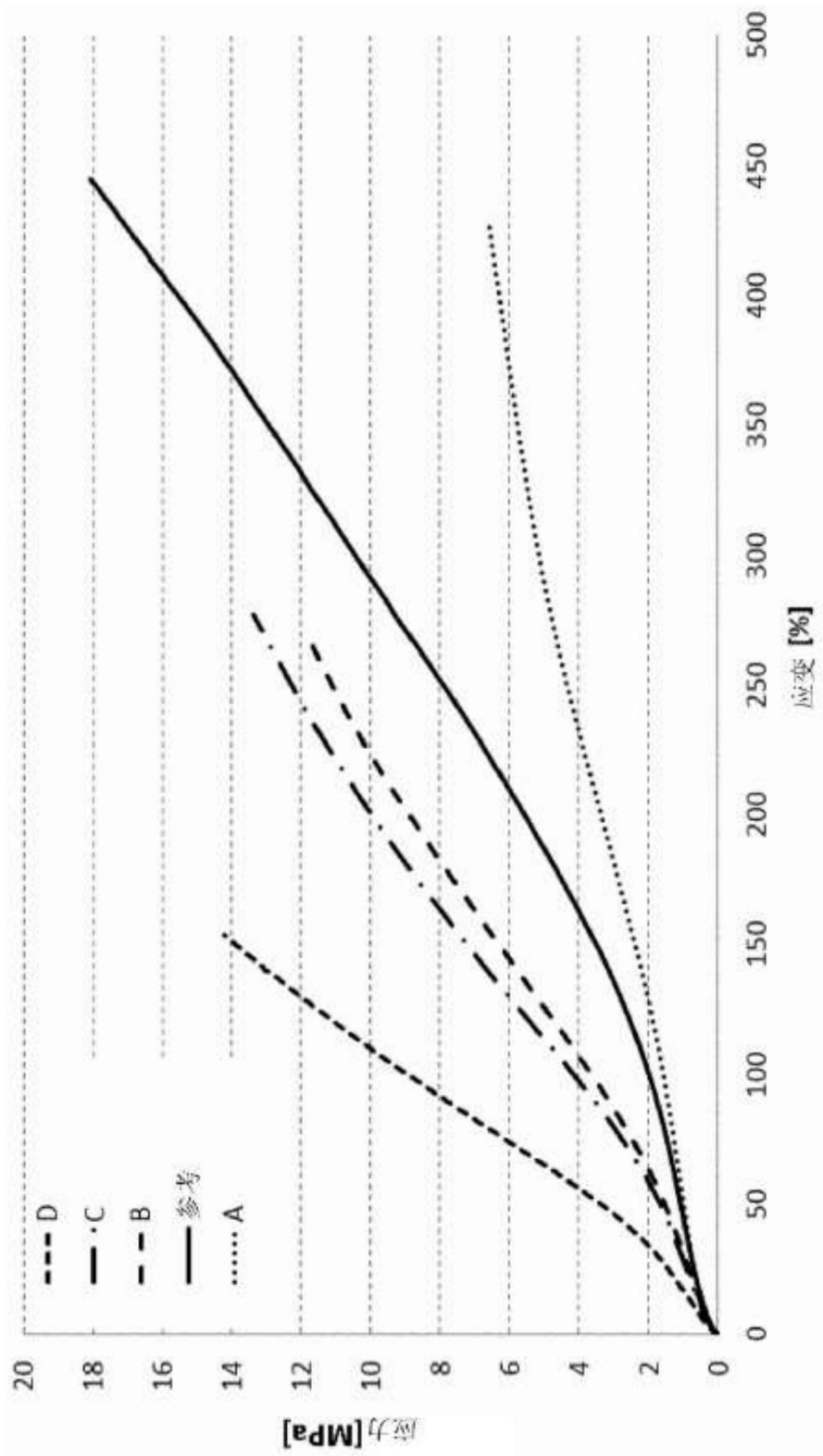


图1

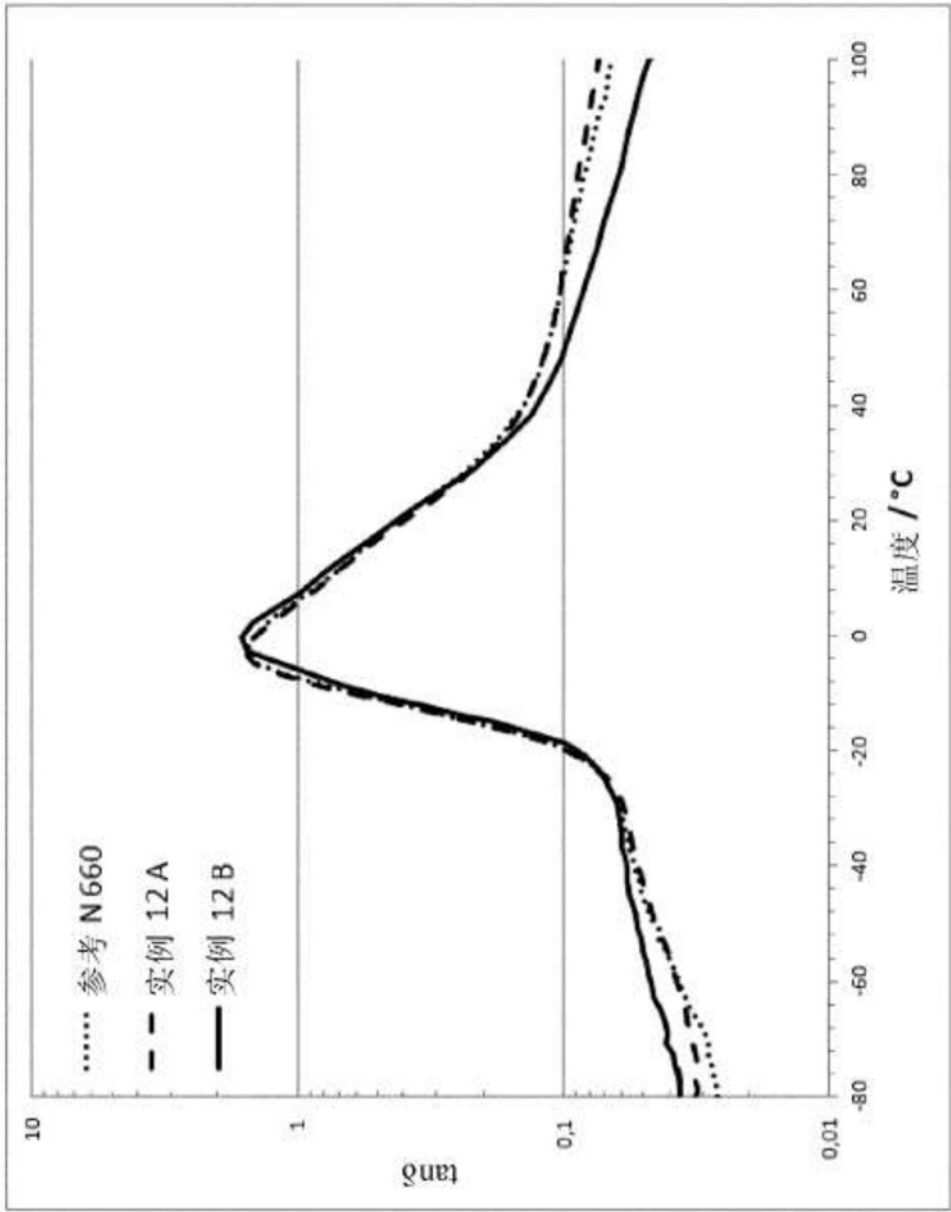


图2

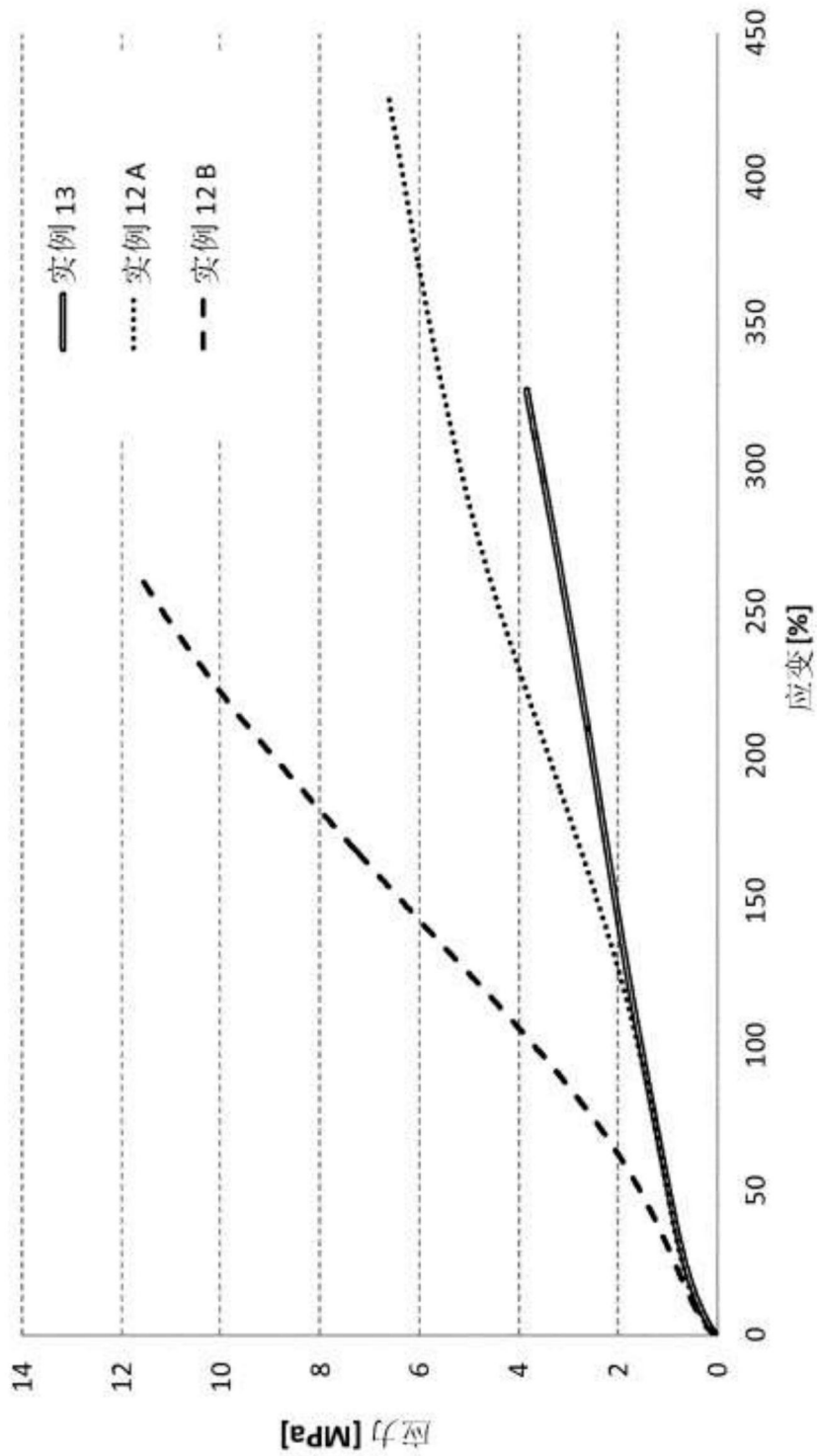


图3

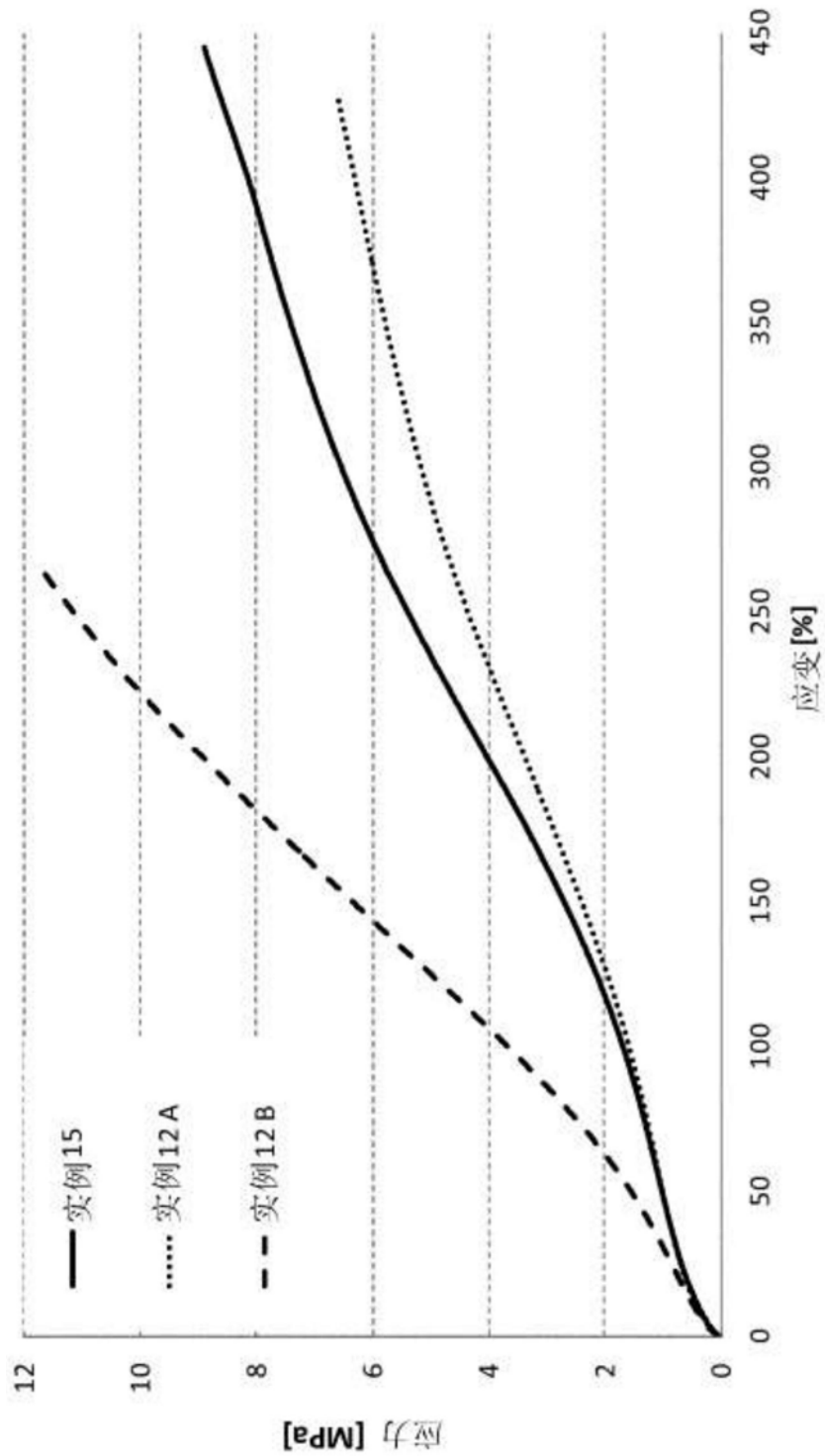


图4

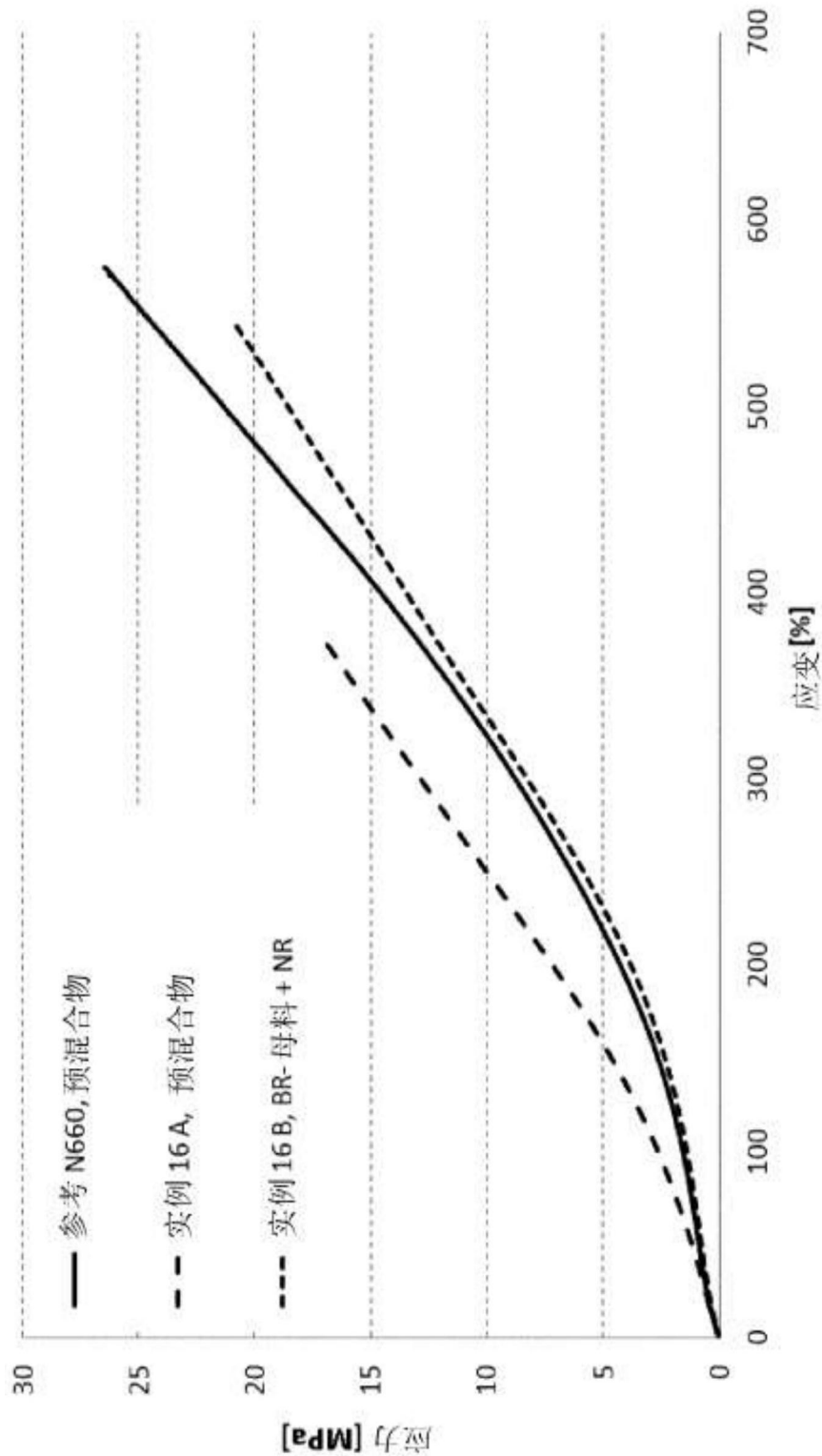


图5

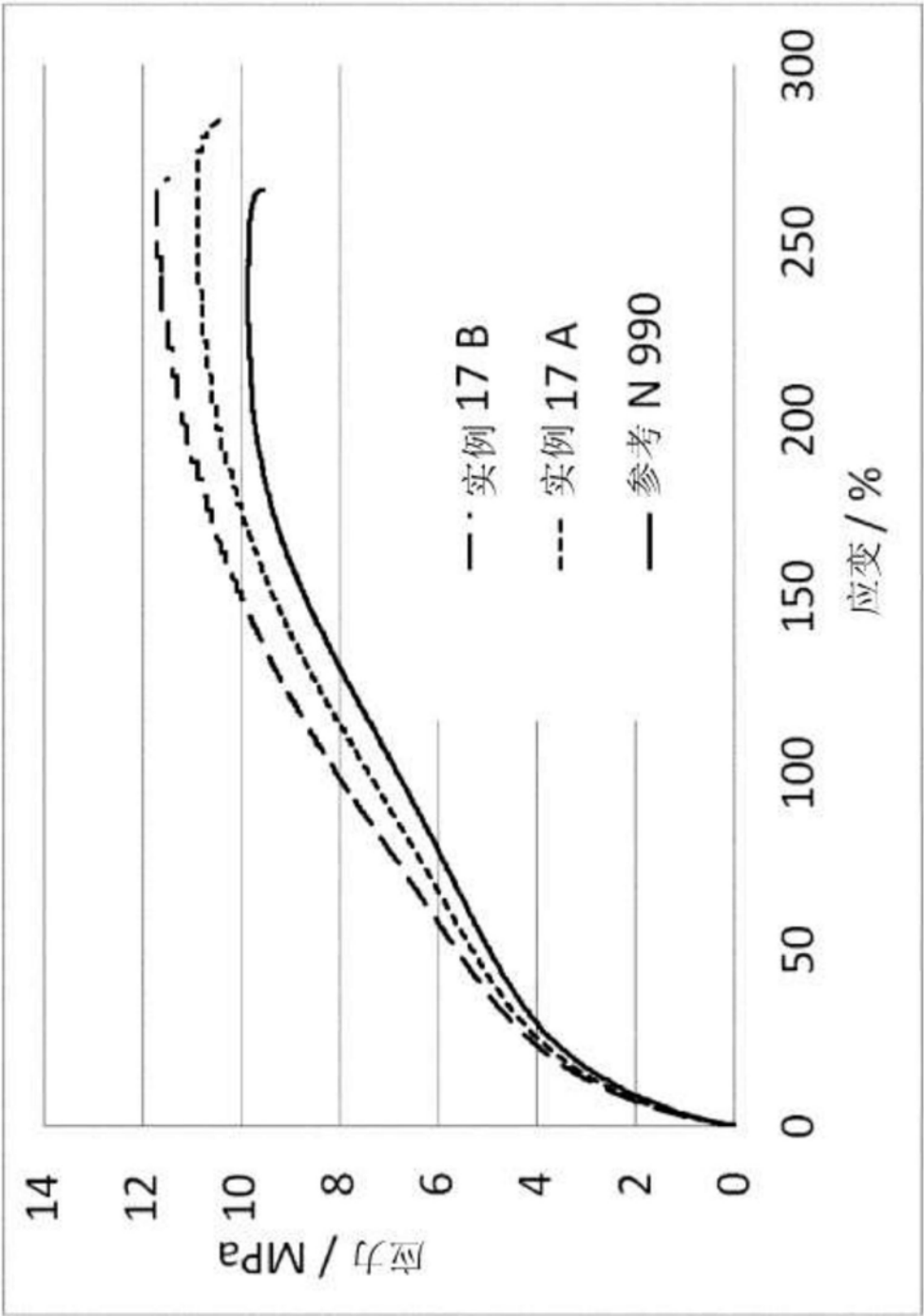


图6