



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101815756 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 20

(21) 申请号 200880110246. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 09. 04

C09C 1/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

102007047432. 8 2007. 10. 04 DE

(56) 对比文件

US 4327069 A, 1982. 04. 27,

CN 1720285 A, 2006. 01. 11,

CN 1498251 A, 2004. 05. 19,

WO 9113944 A1, 1991. 09. 19,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 04. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/061701 2008. 09. 04

审查员 尹巍巍

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/043676 DE 2009. 04. 09

(73) 专利权人 赢创炭黑有限公司

地址 德国哈瑙

(72) 发明人 T·佩尔斯特 B·弗罗因德

J·弗勒利希 W·尼德迈尔

C·福格勒

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

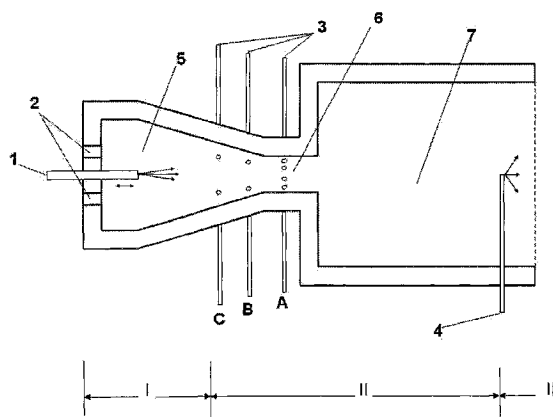
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

炭黑、其生产方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及CTAB表面积为100~160m<sup>2</sup>/g、四分位数比值大于1.60、FP指数>0的炭黑。在炉反应器中生产所述炭黑。在反应区的前三分之一内的点将60~90重量%的炭黑原料注入到反应器中,并且在至少一个上游的其它点将其余量的炭黑原料注入反应器。此外,控制燃料使得在第一次遇到炭黑原料时,90~100重量%的燃料已经汽化,并且在遇到炭黑原料之前的5ms,80~99重量%的燃料已经汽化。这种炭黑可用在橡胶混合物中。



1. 一种炭黑,其特征在於,其 CTAB 表面积为  $100 \sim 160\text{m}^2/\text{g}$ ,四分位数比值大于 1.60,并且 FP 指数  $> 0$ ,  $\Delta D-50$  值 / 最频值的比值大于或等于 1.10。

2. 如权利要求 1 所述的炭黑,其特征在於,FP 指数  $> 0.5$ 。

3. 如权利要求 1 所述的炭黑,其特征在於,在聚集体粒径分布中粒度级  $> 150\text{nm}$  的粒子小于 20 重量%。

4. 一种在炉黑反应器中生产如权利要求 1 所述的炭黑的方法,所述反应器沿著反应器轴线包括燃烧区、反应区和终止区,所述方法包括通过在含氧气体中燃烧燃料而在所述燃烧区中产生热的废气气流,使所述废气从所述燃烧区经由所述反应区进入所述终止区,在所述反应区中将用于炭黑的原料混合到所述热的废气中,以及通过引入水喷雾在所述终止区中终止炭黑形成,其特征在於,通过在所述反应区的前三分之一内的喷嘴将 60 ~ 90 重量%的用于炭黑的原料注入到所述反应区,并且通过在至少一个其它点处的上游的喷嘴将其余量的用于炭黑的原料引入所述反应器中,控制燃料使得在第一次遇到用于炭黑的原料时,90 ~ 100 重量%的燃料已经汽化,并且在遇到用于炭黑的原料之前的 5ms,80 ~ 99 重量%的燃料已经汽化,其中利用复数个径向喷管通过喷嘴引入所述原料。

5. 如权利要求 1 所述的炭黑作为补强填料或其它填料、紫外线稳定剂、导电炭黑或颜料的用途。

6. 如权利要求 1 所述的炭黑作为橡胶混合物中的补强炭黑的用途。

7. 一种橡胶混合物,其特征在於,其含有至少一种橡胶和至少一种如权利要求 1 所述的炭黑。

8. 如权利要求 7 所述的橡胶混合物,其特征在於,所述橡胶是二烯橡胶。

9. 如权利要求 8 所述的橡胶混合物,其特征在於,所述二烯橡胶是天然橡胶。

## 炭黑、其生产方法和用途

[0001] 本发明涉及炭黑、其生产方法和用途。

[0002] 炭黑传统上用作颜料或补强填料或其他填料, 并也用于各种其他应用。举例来说, 炭黑在可用作轮胎胎面的原料的橡胶混合物中用作补强填料。

[0003] 众所周知, 炭黑的比表面积对橡胶混合物中的炭黑的补强性能有相当大的影响。比表面积越高, 补强性能就越好, 特别是轮胎胎面的耐磨性能 [G. Kraus, *Angewandte Makromolekulare Chemie* [Applied Macromolecular Chemistry], 卷 60/61 (1977), 第 215 页]。然而, 高比表面积缺点是橡胶混合物具有很高的滞后现象, 结果是增加了轮胎胎面的滚动阻力 [W. M. Hess 等人, *Rubber Chemistry and Technology*, 卷 56, 第 390 页]。轮胎胎面的较高滚动阻力造成较高的燃料消耗, 因而能源消耗高和 / 或二氧化碳排放量高。出于经济和环境的原因, 这是不可取的。

[0004] 因此, 出于环境和经济原因, 对于给定的比表面积, 希望实现橡胶混合物的滞后进一步降低, 并因而降低轮胎胎面的滚动阻力。已知的是, 对于给定的比表面积, 通过扩大聚集体粒径分布可以实现这一点 [W. M. Hess 等人, *Rubber Chemistry and Technology*, 卷 56, 第 390 页]。然而, 当聚集体粒径分布扩大时, 炭黑的着色强度 (tint strength) 同时降低 [C. J. Stacy 等人, *Rubber Chemistry and Technology*, 卷 48, 第 538 页]。此外, 已知的是, 特别是在涉及到高应力水平时, 炭黑的扩大的聚集体粒径分布损害了橡胶混合物的耐磨性能, 因此损害了轮胎胎面的耐磨性能 [W. M. Hess 等人, *Rubber Chemistry and Technology*, 卷 56, 第 390 页]。因此, 聚集体粒径分布的扩大有利于滚动阻力, 但一般与较差的耐磨性能有关。

[0005] US 2005/0256249 披露了一种  $\Delta D_{50}/M$  大于 0.9 和不均匀性指数 (heterogeneity index) 大于 2.3 的碳材料。

[0006] EP 0754735 披露了炉黑 (furnace black), 当被加到 SBR/BR 橡胶混合物中时, 与具有相同 CTAB 表面积的炭黑相比, 具有更低的滚动阻力以及相同或更好的湿滑性能。它们可以在传统的炭黑反应器中生产, 通过在燃烧室中进行燃烧过程, 使得形成炭黑核, 并立即与用于炭黑的原料接触。

[0007] EP 0754735 中披露的炭黑的缺点是耐磨性太低, 同时橡胶混合物中的滚动阻力也低 (损耗因子  $\tan \delta$ )。

[0008] EP 0949303 披露了炭黑, 当与 EP 0754735 的炭黑相比时, 在其聚集体粒径分布中大直径聚集体所占比例较小。这使得改善了橡胶混合物的耐磨性能。运行炭黑反应器中使得形成炭黑核, 并立即与用于炭黑的原料接触, 同时适当增加燃烧空气和用于炭黑的原料的供应。

[0009] EP 0949303 中披露的炭黑的缺点是着色强度降低以及耐磨性与滚动阻力之间的非理想平衡, 尽管耐磨性比 EP 0754735 的炭黑更好同时滚动阻力也低 (损耗因子  $\tan \delta$ )。

[0010] EP 1783178 披露了炉黑形成过程, 其中用于炭黑的原料在第一阶段引入, 并与热气体流混合, 以形成前体, 基本上由反应流中的炭黑构成, 然后将额外量的用于炭黑的原料导入所述前体中, 其目的是为了部分地猝灭反应流, 随后完全猝灭整个反应流。EP 1783178

中的热气体流可以从燃料与氧化剂（如空气）的反应以燃烧气体的形式生产，并且空气与燃料之比可以从 1 : 1（化学计量）变化到无限大比例。燃料可以是固体、液体或气体燃料。

[0011] 本发明的目的是提供一种炭黑，其在橡胶混合物中提供了高耐磨性（=低磨损）与低滚动阻力的良好平衡。

[0012] 本发明提供一种炭黑，其特征在于，其 CTAB 表面积为  $100 \sim 160\text{m}^2/\text{g}$ ，优选  $100 \sim 149\text{m}^2/\text{g}$ ，特别优选  $100 \sim 144\text{m}^2/\text{g}$ ，非常特别优选  $105 \sim 140\text{m}^2/\text{g}$ ，四分位数比值 (quartile ratio) 大于 1.60，优选 1.65 ~ 2.30，特别优选 1.70 ~ 2.30，非常特别优选 1.75 ~ 2.30，特别优选 1.80 ~ 2.30，极优选 1.85 ~ 2.25，FP 指数  $> 0$ ，优选  $> 0.5$ ，特别优选  $> 1.0$ ，非常特别优选  $> 1.5$ 。

[0013] 从以下等式计算 FP 指数：

[0014] 
$$\text{FP 指数} = \text{着色强度} - (65 + (1.057\text{g}/\text{m}^2) \times \text{CTAB} - (0.002745\text{g}^2/\text{m}^4) \times \text{CTAB} \times \text{CTAB} - (25.96\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{COAN} - (0.201\text{g}/\text{m}^2) \times (\text{NSA} - \text{CTAB})) + 6.57502 - 847817 \times \text{EXP}(-6.94397 \times (\text{四分位数比值}))。$$

[0015] 根据 ASTM D3765-04 测量 CTAB 值。

[0016] 根据 ASTM D6556-04 测量 NSA 值，使用以下参数：相对压力：第 10.4.4 节。

[0017] 根据 ASTM D3493-06 测量 COAN 值，使用以下参数：油：石蜡；端点确定方法：程序 A。

[0018] 根据 ASTM D3265-06 测量着色强度，使用以下参数：Hoover Muller 糊剂，Erichsen 色度测试计 - 膜拉伸法。

[0019] 从聚集体粒径分布计算四分位数比值。

[0020] 根据 ISO 15825 标准，第一版，2004-11-01 确定聚集体粒径分布，但作如下修改：

[0021] 补充 ISO 15825 标准的第 4.6.3 节：该最频值涉及到按质量计的分布曲线（质量分布曲线）。

[0022] 补充 ISO 15825 标准的第 5.1 节：使用的设备包括带有相关的 dcplw32 评估软件，版本 3.81 的 BI-DCP 的粒度仪，所有这些都可以从 Brookhaven Instruments Corporation, 750 Blue Point Rd., Holtsville, NY, 11742 得到。

[0023] 补充 ISO 15825 标准的第 5.2 节：使用的设备包括 GM2200 超声控制单元、UW2200 声换能器和 DH13G 超声波发生器。超声控制单元、声换能器和超声波发生器可从 Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Heinrichstrasse 3-4, D-12207 Berlin 得到。超声控制单元的各值设定如下：功率% = 50，循环 = 8。这相当于额定功率设定为 100 瓦的水平，并且脉冲水平设定为 80%。

[0024] 补充 ISO 15825 标准的第 5.2.1 节：超声时间设定在 4.5 分钟。

[0025] ISO 15825 标准的第 6.3 节中给出的定义通过按下面定义“表面活性剂”而更改：“表面活性剂”是 Nonidet P 40 Substitute，其是得自 Fluka 的阴离子表面活性剂，可从 Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs SG, Switzerland 得到。

[0026] ISO 15825 标准的第 6.5 节中给出的旋转流体 (spin fluid) 的定义通过按下面定义旋转流体而更改：取用 0.25g 得自 Fluka 的 Nonidet P 40 Substitute 表面活性剂（第 6.3 节），并将其与去离子水（第 6.1 节）混合达到 1000ml，从而制备旋转流体。然后，使用

0.1mol/l NaOH 溶液将溶液的 pH 调节到 9 ~ 10。该旋转流体需要在其制备完成后至多 1 周内使用。

[0027] ISO 15825 标准的第 6.6 节中给出的分散流体 (dispersion fluid) 的定义通过按下面定义分散流体而更改:取用 200ml 乙醇 (第 6.2 节) 和 0.5g 得自 Fluka 的 Nonidet P 40 Substitute 表面活性剂 (第 6.3 节), 并将其与去离子水 (第 6.1 节) 混合达到 1000ml, 从而制备分散流体。然后, 使用 0.1mol/l NaOH 溶液将溶液的 pH 调节到 9 ~ 10。该分散流体需要在其制备完成后至多 1 周内使用。

[0028] 补充 ISO 15825 标准的第 7 节:使用的材料完全是粒状炭黑。

[0029] ISO 15825 标准的第 8.1、8.2 和 8.3 节中的规程 (instructions) 被以下规程代替:在玛瑙研钵中轻轻粉碎粒状炭黑。然后在 30ml 珠颈瓶 (beaded-rimbottle) (直径 28mm, 高度 75mm, 壁厚 1.0mm) 中将 20ml 分散液 (第 6.6 节) 与 20mg 炭黑混合, 并在冷浴 (16°C +/-1°C) 中超声处理 (第 5.2 节) 4.5 分钟 (第 5.2.1 节), 使得炭黑在分散液中悬浮。超声处理后, 在离心机内测量样本 5 分钟。

[0030] 补充 ISO 15825 标准的第 9 节:输入的炭黑密度值为 1.863。根据第 10.11 节确定输入温度。对于旋转流体型选择选项“含水”。这样得到旋转流体密度值为 0.997(g/cc) 和旋转流体粘度值为 0.917(cP)。使用在 dcplw 32 软件中可选的选项进行光散射校正:file = carbon.prm;Mie correction。

[0031] 补充 ISO 15825 标准的第 10.1 节:离心机速度设定为 11000r/min。

[0032] 补充 ISO 15825 标准的第 10.2 节:注入 0.85cm<sup>3</sup>乙醇 (第 6.2 节) 来代替 0.2cm<sup>3</sup>乙醇 (第 6.2 节)。

[0033] 补充 ISO 15825 标准的第 10.3 节:精确注入 15cm<sup>3</sup>旋转流体 (第 6.5 节)。然后注入 0.15cm<sup>3</sup>乙醇 (第 6.2 节)。

[0034] 完全省略 ISO 15825 标准的第 10.4 节中的规程。

[0035] 补充 ISO 15825 标准的第 10.7 节:在开始数据记录后, 立即用 0.1cm<sup>3</sup>的十二烷 (第 6.4 节) 覆盖离心机中的旋转流体。

[0036] 补充 ISO 15825 标准的第 10.10 节:如果测量曲线在 1 小时内未返回至基线, 那么在测量时间准确为 1 小时后终止测量, 而不是以不同的离心机转速重新开始。

[0037] 补充 ISO 15825 标准的第 10.11 节:代替使用在确定测量温度的规程中所述的方法, 输入计算机程序中的测量温度 T 按如下确定:

$$[0038] \quad T = 2/3(T_e - T_a) + T_a$$

[0039] 其中  $T_a$  是在测量之前测量室的温度,  $T_e$  是在测量之后测量室的温度。温差不应超过 4°C。

[0040] 聚集体粒径分布中粒度级 > 150nm 的粒子可以小于 20 重量%, 优选小于 14 重量%, 特别优选小于 10 重量%。

[0041] 粒度级 > 150nm 是 Stokes 直径大于 150nm 的聚集体的重量比, 并也可根据上述 ISO 15825 标准从聚集体粒径分布得到。

[0042] 从  $\Delta D-50$  值和最频值计算的比值可以大于 1.0, 优选大于 1.05, 非常特别优选大于或等于 1.10。

[0043]  $\Delta D-50$  值和最频值也可根据上述 ISO 15825 标准从聚集体粒径分布得到。

[0044] 着色强度可以大于 110, 优选大于 114, 特别优选大于 117, 非常特别优选大于 120。

[0045] COAN 值可以为  $90 \sim 130 \text{cm}^3/100\text{g}$ 。

[0046] 炭黑可以是气黑、槽黑、灯黑或炉黑。

[0047] 本发明的炭黑可以是未经过表面改性并未经过后处理的炭黑。

[0048] 本发明的炭黑的 pH 可以为  $> 5$ 。

[0049] 本发明还提供一种在炉黑反应器中生产本发明的炭黑的方法, 所述反应器沿着反应器轴线包括燃烧区、反应区和终止区, 所述方法包括通过在含氧气体中燃烧燃料而在所述燃烧区中产生热的废气气流, 使所述废气从所述燃烧区经由所述反应区进入所述终止区, 在所述反应区中将用于炭黑的原料混合加到所述热的废气中, 以及通过加入水喷雾在所述终止区中终止炭黑形成, 其特征在于, 通过所述在反应区的前三分之一内的喷嘴将  $60 \sim 90$  重量%, 优选  $75 \sim 85$  重量%的用于炭黑的原料注入到所述反应区中, 并且通过在至少一个其它点处的上游喷嘴将其余量的用于炭黑的原料引入所述反应器中, 控制燃料使得在第一次遇到用于炭黑的原料时,  $90 \sim 100$  重量%, 优选  $99 \sim 100$  重量%的燃料已经汽化, 并且在遇到用于炭黑的原料之前的  $5\text{ms}$ ,  $80 \sim 99$  重量%, 优选  $90 \sim 99$  重量%, 特别优选  $92 \sim 98$  重量%的燃料已经汽化。

[0050] 使用的燃料雾化器可以包括仅使用压力操作的雾化器(单流体雾化器)或者使用内部或外部混合的双流体雾化器。根据本发明, 可以利用仅使用压力操作的雾化器(单流体雾化器)或者使用内部或外部混合的双流体雾化器, 通过选择平衡以下因素的条件来控制燃料: 雾化过程中获得的液滴大小、遇到用于炭黑的原料之前这些液滴的停留时间以及反应温度。尤其是, 使用双流体雾化器和液体燃料允许在宽范围内控制液滴大小, 独立于生产量, 从而使其与遇到用于炭黑的原料之前燃料的停留时间以及反应温度平衡。

[0051] 液滴大小分布可以利用光学法确定。各种商业喷嘴制造商作为服务提供这些测量, 举例有 Düsen-Schlick GmbH, Hutstrasse 4, D-96253Untersiemau/Coburg, Germany ([www.duesen-schlick.de](http://www.duesen-schlick.de))。液滴的停留时间以及过程中的反应温度可以基于计算机辅助的流变模拟计算来确定。举例来说, 得自 Fluent(Fluent Deutschland GmbH, Birkenweg 14a, 64295 Darmstadt) 的“Fluent”, 版本 6.3 是一种可以模拟使用的炉反应器的商业软件, 并且在输入所有的进入工艺流后, 包括测得的液滴大小分布, 可以使用它的基本化学模型来计算燃料液滴的停留时间和汽化率以及反应温度。

[0052] 燃料可以是液体燃料或者在一定程度上是液体且在一定程度上是气体的燃料。

[0053] 可以利用复数个径向喷管通过喷嘴引入用于炭黑的原料。使用的径向喷管的数量可以为  $2\text{--}32$  个, 优选  $4\text{--}16$  个, 特别优选  $4\text{--}8$  个。

[0054] 用于炭黑的原料可以是液体或气体原料或者在一定程度上是液体且在一定程度上是气体的原料。

[0055] 用于炭黑的液体原料可以通过压力、蒸汽、压缩空气或气体原料来雾化。

[0056] 可用于炭黑的液体原料是液体脂族或芳族、饱和或不饱和的烃类, 或其混合物, 或煤焦油蒸馏物, 或在石油馏分的催化裂解中或在通过裂解石脑油或汽油的烯烃生产中产生的残余油。

[0057] 可用于炭黑的气体原料是气态的脂族, 饱和或不饱和烃类, 其混合物, 或天然气。

[0058] “K 因子”经常被用来作为表征空气过量的变量。K 因子是化学计量燃烧燃料所需

的空气量和引入燃烧过程中的空气实际量之间的比例。因此，K 因子为 1 意味着化学计量燃烧。如果有过量的空气，则 K 因子小于 1。对于已知的炭黑，在这里可以使用的 K 因子为 0.2 ~ 0.9。使用的优选 K 因子为 0.6 ~ 0.8。

[0059] 所述工艺并不局限于任何特定的反应器几何形状，而是可以采用各种反应类型和反应器大小。

[0060] 炭黑原料的雾化器可以是仅使用压力操作的雾化器（单流体雾化器）或者使用内部或外部混合的双流体雾化器，并且使用的雾化介质可以是用于炭黑的气体原料。

[0061] 双流体雾化器可用于雾化用于炭黑的液体原料。在单流体雾化器的情况下，生产量的变化也可造成液滴大小的变化，但是在双流体雾化器的情况下，基本上可以独立于生产量来控制液滴大小。

[0062] 如果用于炭黑的原料同时包括油和气态烃类，例如甲烷，则可以利用专用的气体喷管将气态烃类与油分开注入热的废气气流中。

[0063] 本发明的炭黑可以用作补强填料或其他填料、紫外线稳定剂、导电炭黑或颜料。本发明的炭黑可用在橡胶、塑料、印刷油墨、喷墨油墨、其他油墨、调色剂、油漆、涂料、纸、沥青、混凝土和其他建筑材料中。本发明的炭黑可用作冶金目的的还原剂。

[0064] 本发明的炭黑可用作橡胶混合物中的补强炭黑。

[0065] 本发明还提供橡胶混合物，其特征在于，其含有至少一种橡胶，优选至少一种二烯橡胶，特别优选至少天然橡胶，和至少一种本发明的炭黑。

[0066] 按橡胶的使用量计，本发明的炭黑的使用量为 10 ~ 150phr（份 / 100 份橡胶），优选 20 ~ 100phr，特别优选 30 ~ 90phr，非常特别优选 30 ~ 80phr。

[0067] 本发明的橡胶混合物可以含有二氧化硅，优选沉淀的二氧化硅。本发明的橡胶混合物可以含有有机硅烷，如双（三乙氧基甲硅烷基丙基）聚硫化物或（巯基有机基）烷氧基硅烷。

[0068] 本发明的橡胶混合物可以含有橡胶助剂。

[0069] 适于生产本发明的橡胶混合物的材料不仅有天然橡胶，而且有合成橡胶。优选的合成橡胶例如记载在 W. Hofmann, Kautschuktechnologie [ 橡胶技术 ], Genter Verlag, Stuttgart 1980 中。其中尤其包括

[0070] - 聚丁二烯 (BR)，

[0071] - 聚异戊二烯 (IR)，

[0072] ● 苯乙烯 / 丁二烯共聚物，如乳液 SBR (ESBR) 或溶液 SBR (SSBR)，按全部聚合物计，优选苯乙烯含量为 1 ~ 60 重量%，特别优选 2 ~ 50 重量%，

[0073] ● 氯丁二烯 (CR)，

[0074] - 异丁烯 / 异戊二烯共聚物 (IIR)，

[0075] - 丁二烯 / 丙烯腈共聚物，按全部聚合物 (NBR) 计，优选丙烯腈含量为 5 ~ 60 重量%，优选 10 ~ 50 重量%，

[0076] - 部分或完全氢化的 NBR 橡胶 (HNBR)，

[0077] ● 乙烯 / 丙烯 / 二烯共聚物 (EPDM)

[0078] ● 乙烯 / 丙烯共聚物 (EPM)，或

[0079] ● 另外具有官能团的上述橡胶，如羧基、硅烷醇基或环氧基，其例子有环氧化的

NR、羧基官能化的 NBR 或硅烷醇基 (-SiOH) 或甲硅烷氧基官能化的 (-Si-OR) SBR,

[0080] 以及这些橡胶的混合物。

[0081] 卡车轮胎胎面的生产特别是可以使用天然橡胶或者其与二烯橡胶的混合物。

[0082] 汽车轮胎胎面的生产特别是可以使用 SBR 或者其与其它二烯橡胶的混合物。

[0083] 本发明的橡胶混合物可以含有其他的橡胶助剂,如反应促进剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、抗臭氧剂、加工助剂、增塑剂、增粘剂、发泡剂、染料、颜料、蜡、增补剂 (extender)、有机酸、阻化剂 (retarder)、金属氧化物以及激活剂 (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),这些在橡胶工业中是已知的。

[0084] 橡胶助剂的使用量可以是常规的,尤其取决于使用目的。常规量的例子可以是按橡胶计 0.1 ~ 50phr 的量。

[0085] 可以使用的交联剂是硫、有机硫供体或自由基产生剂。本发明的橡胶混合物还可以含有硫化促进剂。

[0086] 合适的硫化促进剂的例子可以是巯基苯并噻唑类、亚磺酰胺类、胍类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸酯类、硫脲类和硫代碳酸酯类。

[0087] 按橡胶计,硫化促进剂和交联剂的使用量为 0.1 ~ 10phr,优选 0.1 ~ 5phr。

[0088] 橡胶与填料的共混,如果合适的话与橡胶助剂的共混,以及如果合适的话与有机硅烷的共混,可以在常规混合装置之中或之上进行,如辊、内混机和混合挤出机。这种类型的橡胶混合物通常可以在内混机中生产,在 100 ~ 170℃下,从一个或多个连续的热机械混合阶段开始,其中加入以下物质:橡胶、本发明的炭黑、如果合适的话二氧化硅和如果合适的话有机硅烷以及橡胶助剂。各成分的加入顺序和加入时机对从混合物获得的性质具有决定性的影响。然后,交联化学物质通常可以在内混机中或在辊系统上于 40 ~ 130℃,优选 50 ~ 120℃下与得到的橡胶混合物混合,然后,处理该混合物得到进行后续工艺(例如成型和硫化)的通常所谓的粗混合物。

[0089] 本发明的橡胶混合物的硫化可以在 80 ~ 200℃,优选 130 ~ 180℃的温度下进行,如果合适的话在 10 ~ 200bar 的压力下。

[0090] 本发明的橡胶混合物适于生产成型品,例如用于生产充气或其他轮胎、轮胎胎面、电缆护套、软管、传动带、传送带、辊包覆材料、鞋底、密封圈、型材和阻尼元件。

[0091] 本发明的炭黑的优点是良好的耐磨性以及橡胶混合物中的良好的滚动阻力。

## 实施例

[0092] 实施例 1 (生产炭黑):

[0093] 在图 1 所示的炭黑反应器中生产本发明的一系列炭黑。

[0094] 图 1 示出炉反应器的纵剖面图。该炭黑反应器具有燃烧室 5,其中经引入过量大气氧使燃料燃烧而产生热解炭黑油用的热处理气。使用炭黑油作为燃料生产本发明的炭黑。使用天然气作为燃料生产比较例炭黑。

[0095] 利用在燃烧室的圆端壁周围同心分布的多个开孔 2 引入燃烧空气。利用轴向燃烧器喷管 1 将燃料引入到燃烧室中。燃烧器喷管可以轴向排列,以优化本发明的过程控制。燃烧室向最窄部 6 的方向呈圆锥形缩窄。利用最窄部处或之前的径向喷管 3 通过喷嘴引入用于炭黑的原料。一旦通过了最窄部,反应气体混合物膨胀进入反应室 7 中。

[0096] A、B 和 C 表示利用油喷管 3 将炭黑油注入热处理气中的各个位置。在油喷管的头部设有适当的喷嘴。在每一注入位置,沿反应器周围分布有至少四个注射器。

[0097] 在终止区中,通过猝灭水喷管 4 引入水喷雾。

[0098] 在图 1 中用罗马数字 I ~ III 表示燃烧区、反应区和终止区。它们的精确轴向尺寸取决于燃烧器喷管、油喷管和猝灭水喷管的各自位置。

[0099] 下面给出了所用反应器的尺寸:

[0100]	I
[0101]	燃烧室的最大直径: 930mm
[0102]	燃烧室至最窄部的长度: 1660mm
[0103]	燃烧室的锥体部分的长度: 1300mm
[0104]	最窄部的直径: 114mm
[0105]	最窄部的长度: 80mm
[0106]	反应室的直径: 240mm
[0107]	油喷管的位置 <sup>1)</sup> A 40mm
[0108]	B-215mm
[0109]	C-500mm
[0110]	猝灭水喷管的最大位置 <sup>1)</sup> 8250mm

[0111] <sup>1)</sup>从进入最窄部处测量 (+ :进入后 ; - :进入前)

[0112] 为生产本发明的炭黑,92 重量%碳含量和 6 重量%氢含量的炭黑油用作燃料和原料。为生产比较例炭黑,天然气用作燃料,92 重量%碳含量和 6 重量%氢含量的炭黑油用作原料。

[0113] 用于生产本发明炭黑的反应器参数列于表 1。生产 5 种不同的炭黑(本发明的炭黑 1 ~ 4 和比较例炭黑 5)。生产条件不同之处特别是在于最窄部处和之前注入的原料量。

[0114] 生产的炭黑在表征和加到橡胶混合物中之前被进行常规的湿法造粒过程。

[0115] 表 1:

[0116]

反应器参数	单位	本发明 炭黑1	本发明 炭黑2	本发明 炭黑3	本发明 炭黑4	比较例 炭黑5
燃烧空气	m <sup>3</sup> (STP)/h	2800	2800	2601	2803	3301
燃烧空气的温度	°C	620	620	620	620	620
燃料(炭黑油)	kg/h	199	201	220	202	0
燃料(天然气)	m <sup>3</sup> (STP)/h	0	0	0	0	238
雾化器空气	m <sup>3</sup> (STP)/h	190	190	190	190	0
原料位置A	kg/h	600	610	454	455	0
原料位置B	kg/h	140	140	115	105	570
原料位置C	kg/h	0	0	0	0	0
炭黑油 温度	°C	117	119	120	118	120
添加剂(K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	g/h	7	36	18	65	239
猝灭位置	mm	1095	1960	1960	1095	1095
在第一次遇到原料之 前5 ms的汽化燃料	重量%	98	98	92	98	100
在遇到原料时的汽化 燃料	重量%	100	100	100	100	100

[0117] <sup>1)</sup>从最窄部开始处测量

[0118] 使用计算机辅助的流变模拟计算,使用“Fluent”程序版本 6.3,计算在第一次遇到原料之前 5ms 的汽化燃料和在遇到原料时的汽化燃料的比例。

[0119] 表 2 列出了生产的炭黑的分析数据:

[0120]

表2:

分析数据 炭黑	组1 比较例 炭黑1 N 121		组2 比较例 炭黑3 N 220		组3 比较例 炭黑4 N 134		组4 比较例 炭黑5		本发明 炭黑4
	比较例 炭黑2 Ecorax 1720	本发明 炭黑1	比较例 炭黑3	本发明 炭黑2	比较例 炭黑4	本发明 炭黑3	比较例 炭黑5	本发明 炭黑4	
CTAB	119.1	117.1	120.9	110.0	111.6	129.3	134.5	146.7	152.4
COAN	111.9	109.6	118.5	102.5	102.1	101.8	112.7	109.3	100.8
NSA	118.3	125.8	122.7	113.3	110.1	134.9	144.0	145.3	158.3
四分位数比值	1.60	2.01	1.91	1.49	1.98	1.55	1.95	1.59	2.19
着色强度	120.7	107.6	121.5	122.5	120.8	131.9	129.4	136.3	130.4
FP指数	-8.47	-7.49	5.06	-18.93	3.90	-7.69	8.52	-3.61	1.79
粒度级>150nm	1.1	14.7	8.1	0.4	9.9	1.3	5.7	0.1	5.6
最频值	73	68	58	74	57	64	54	60	43
$\Delta D-50$	61	76	66	54	68	50	72	53	68
$\Delta D-50 /$ 最频值	0.84	1.12	1.14	0.73	1.19	0.78	1.33	0.88	1.58

[0121] 比较例炭黑 1 是得自 Evonik Degussa GmbH 的 **Corax**<sup>®</sup> N 121。比较例炭黑 2 是得自 Evonik Degussa GmbH 的 **Ecorax**<sup>®</sup> 1720。比较例炭黑 2 利用 EP0949303 中记载的方法生产。比较例炭黑 3 是得自 Evonik Degussa GmbH 的 **Corax**<sup>®</sup> N 220。比较例炭黑 4 是

得自 Evonik Degussa GmbH 的 **Corax**<sup>®</sup> N 134。

[0122] 实施例 2(天然橡胶的硫化测试)：

[0123] 下表 3 给出了天然橡胶混合物所使用的配方。单位 phr 是指按 100 份所用的粗橡胶计的重量份。

[0124] 生产橡胶混合物和其硫化的通用方法记载在以下文献中：“RubberTechnology Handbook”，W.Hofmann, Hanser Verlag 1994。

[0125] 表 3：

[0126]

	phr
<b>第一阶段</b>	
<b>SMR 10 ML4=60-70</b>	<b>100.0</b>
<b>炭黑</b>	<b>52.0</b>
<b>硬脂酸</b>	<b>3.0</b>
<b>ZnO</b>	<b>3.0</b>
<b>Vulkanox<sup>®</sup> 4020</b>	<b>1.0</b>
<b>Vulkanox<sup>®</sup> HS</b>	<b>1.0</b>
<b>Protector<sup>®</sup> G3108</b>	<b>1.0</b>
<b>第二阶段</b>	
<b>第一阶段批料</b>	
<b>硫</b>	<b>1.5</b>
<b>Rhenogran<sup>®</sup> TBBS-80</b>	<b>1.2</b>

[0127] SMR10 天然橡胶, ML4 = 60-70, 是在加到混合过程之前利用通常方法在辊轧机上素炼 (masticate) 的 SMR10, 在素炼后于室温下中间保存至少 24 小时, 但至多 1 周。素炼 SMR10 的 ML 1+4(100℃) 值为 60 ~ 70。根据 DIN53523/3 测量 ML 1+4 值。

[0128] **Vulkanox<sup>®</sup> 4020** 是得自 Lanxess AG 的抗氧化剂 6PPD。**Vulkanox<sup>®</sup> HS** 是得自 Lanxess AG 的抗氧化剂 TMQ。**Protector<sup>®</sup> G3108** 是得自 Paramelt B.V. 的抗臭氧蜡。

**Rhenogran<sup>®</sup> TBBS-80** 是得自 Rhein-Chemie GmbH 的 TBBS 型硫化促进剂, 含有 80% 的活性成分。

[0129] 根据表 4 中的混合说明在内混机中生产橡胶混合物。

[0130] 表 4

[0131] 第一阶段

[0132] 设置

[0133] 混合装置 Werner und Pfleiderer GK 1, 5N

[0134] 转速 65rpm

[0135] 柱压

[0136] (Ram pressure) 5.5bar

[0137] 容量 1.6l

[0138] 填充水平 0.70

[0139] 室温度 70℃

- [0140] 混合过程
- [0141] 0 ~ 1min 天然橡胶
- [0142] 1 ~ 2min 1/2 炭黑
- [0143] 2 ~ 5min 1/2 炭黑, 硬脂酸, ZnO, Vulkanox, Protektor
- [0144] 5min 清洗
- [0145] 5 ~ 6min 混合和卸料
- [0146] 批料温度 145-155℃
- [0147] 保存 室温下 24h
- [0148] 第二阶段
- [0149] 设置
- [0150] 混合装置 Werner und Pfleiderer GK 1, 5N
- [0151] 转速 40rpm
- [0152] 柱压 5.5bar
- [0153] 容量 1.6l
- [0154] 填充水平 0.68
- [0155] 室温度 60℃
- [0156] 混合过程
- [0157] 0 ~ 2min 第一阶段批料, 硫, TBBS-80
- [0158] 批料温度 100-110℃
- [0159] 2min 卸料并在 Troester WNU 1 实验室中形成轧制板
- [0160] 辊磨机 (直径 150mm, 长度 350mm, 辊温度 40/50℃, 17/21rpm)
- [0161] 均化:
- [0162] 切割材料, 朝左折叠 3 次和朝右折叠 3 次, 以宽辊隙 (6mm) 辊轧
- [0163] 材料 3 次, 以窄辊隙 (3mm) 辊轧材料 3 次, 然后取出轧制板
- [0164] 批料温度 < 110℃
- [0165] 表 5 汇总了橡胶测试用的方法。
- [0166] 表 5
- [0167]

物理测试 / 条件	标准
环拉伸测试 1, 23℃ 抗张强度 (MPa) 100%伸长时的模量 (MPa) 300%伸长时的模量 (MPa) 断裂伸长率 (%)	DIN 53504, ISO 37
Goodrich 挠度测试, 0.175 英寸位移, 2h, 23℃ 针温度 (℃)	DIN 53533, ASTM D623 A
肖氏硬度, 23℃ 肖氏 A	DIN 53 505
DIN 磨损, 10N, 23℃ 磨损 (mm*mm*mm)	DIN 53 516

[0168] 表 6 示出了硫化测试结果。混合物的硫化时间为 17 分钟。

[0169]

表6

天然橡胶混合物	组1		组2		组3		组4		
炭黑(52 phr)	混合物1 比较例 炭黑1	混合物2 比较例 炭黑2	混合物3 比较例 炭黑2	混合物4 比较例 炭黑3	混合物5 本发明 炭黑2	混合物6 比较例 炭黑4	混合物7 本发明 炭黑3	混合物8 比较例 炭黑5	混合物9 本发明 炭黑4
硫化数据	17	17	17	17	17	17	17	17	17
硫化时间	23.6	21.8	21.6	23.8	23.6	25.6	24.0	25.7	24.7
拉伸应变性能	2.7	2.4	2.8	2.3	2.4	2.3	2.4	2.6	2.4
抗张强度	15.0	13.6	15.5	12.3	13.6	12.9	13.2	14.0	12.6
100%模量	440	430	390	490	460	510	480	480	490
300%模量	69	66	69	67	66	67	68	70	68
断裂伸长率	80	87	79	102	99	96	93	97	96
肖氏硬度	100	92	101	100	103	100	103	100	101
DIN磨耗	106	92	93	104	86	105	100	117	99
耐磨指数	100	115	114	100	121	100	105	100	118
粘弹性能									
Goodrich挠度计									
- 针温度									
滚动阻力指数									

[0170] DIN 磨耗 (mm<sup>3</sup>) 值越高, 橡胶混合物的耐磨性越差。因此, 对于各炭黑组别内的炭黑计算耐磨指数, 如下:

[0171] 耐磨指数 = (组别内的参考炭黑的 DIN 磨耗 / DIN 磨耗) \* 100。

[0172] 组 1 内的参考炭黑是比较例炭黑 1, 组 2 内的参考炭黑是比较例炭黑 3, 组 3 内的

参考炭黑是比较例炭黑 4, 组 4 内的参考炭黑是比较例炭黑 5。

[0173] 因此, 相对于组别内的各自参考炭黑, 耐磨指数 > 100 表示耐磨性改善, 值 < 100 表示耐磨性受损。

[0174] 针温度 (°C) 值越高, 热产生水平越高, 因此, 橡胶混合物内的动态应力滞后越高, 这样预计的滚动阻力越差。因此, 对于各炭黑组别内的炭黑计算滚动阻力指数, 如下:

[0175] 滚动阻力指数 = (组别内的参考炭黑的针温度 / 针温度) \* 100。

[0176] 因此, 相对于组别内的各自参考炭黑, 滚动阻力指数 > 100 表示滚动阻力改善 (即减小), 值 < 100 表示滚动阻力受损。

[0177] 表 6 的结果表明, 在均衡的一般硫化性能表现的情况下, 与 FP 指数 < 0 的比较例炭黑相比, FP 指数 > 0 的本发明的炭黑具有耐磨性和滚动阻力的更好平衡。

[0178] 实施例 3 (ESBR 的硫化测试):

[0179] 下表 7 给出了 ESBR 混合物所使用的配方。

[0180] 表 7:

[0181]

	phr
<b>第一阶段</b>	
<b>Krynox<sup>®</sup> ESBR 1712</b>	<b>137.5</b>
<b>炭黑</b>	<b>80.0</b>
<b>硬脂酸</b>	<b>2.0</b>
<b>ZnO</b>	<b>3.0</b>
<b>Vulkanox<sup>®</sup> 4020</b>	<b>1.5</b>
<b>Protector<sup>®</sup> G3108</b>	<b>1.0</b>
<b>第二阶段</b>	
<b>第一阶段批料</b>	
<b>第三阶段</b>	
<b>第二阶段批料</b>	
<b>硫</b>	<b>1.75</b>
<b>Vulkacit<sup>®</sup> CZ/EG-C</b>	<b>1.50</b>
<b>Perkazit TBZTD-PDR-D</b>	<b>0.20</b>

[0182] **Krynox<sup>®</sup> 1712ESBR** 是得自 Lanxess AG 的 ESBR, 用 37.5phr 的油增补 (extend)。

[0183] 硫化促进剂 **Vulkacit<sup>®</sup> CZ/EG-C** 是得自 Lanxess AG 的 CBS。硫化促进剂 **Perkazit TBZTD-PDR-D** 是得自 Flexsys N.V. 的 TBZTD。

[0184] 根据表 8 中的混合说明在内混机中生产橡胶混合物。

[0185] 表 8

[0186] 第一阶段

[0187] 设置

[0188] 混合装置 Werner und Pfeleiderer GK 1, 5N

[0189] 转速 60rpm

[0190] 柱压 5.5bar

[0191]	容量	1.6l
[0192]	填充水平	0.70
[0193]	室温度	60℃
[0194]	混合过程	
[0195]	0 ~ 1min	橡胶
[0196]	1 ~ 3min	1/2 炭黑
[0197]	3 ~ 4min	1/2 炭黑, Vulkanox, Protektor, ZnO, 硬脂酸
[0198]	4min	清洗
[0199]	4 ~ 5min	混合和卸料
[0200]	批料温度	145-155℃
[0201]	保存	室温下 24h
[0202]	第二阶段	
[0203]	设置	
[0204]	混合装置	Werner und Pfleiderer GK 1,5N
[0205]	转速	70rpm
[0206]	柱压	5.5bar
[0207]	容量	1.6l
[0208]	填充水平	0.68
[0209]	室温度	80℃
[0210]	混合过程	
[0211]	0 ~ 2min	第一阶段批料
[0212]	2 ~ 5min	通过改变转速保持 150℃批料温度
[0213]	5min	卸料
[0214]	批料温度	145-155℃
[0215]	保存	室温下 24h
[0216]	第三阶段	
[0217]	设置	
[0218]	混合装置	Werner und Pfleiderer GK 1,5N
[0219]	转速	30rpm
[0220]	柱压	5.5bar
[0221]	容量	1.6l
[0222]	填充水平	0.66
[0223]	室温度	40℃
[0224]	混合过程	
[0225]	0 ~ 2min	第二阶段批料, Vulkacit, Perkazit, 硫
[0226]	批料温度	< 110℃
[0227]	2min	卸料并在 Troester WNU 1 实验室中形成轧制板
[0228]		辊磨机 (直径 150mm, 长度 350mm, 辊温度 40/50℃, 17/21rpm)
[0229]		均化:

- [0230] 切割材料,朝左折叠 3 次和朝右折叠 3 次,以宽辊隙 (6mm) 辊
- [0231] 轧材料 10 次,然后取出轧制板
- [0232] 批料温度 < 110°C
- [0233] 表 9 示出了硫化测试结果。混合物的硫化时间为 13 分钟。
- [0234]

表9

ESBR混合物	组5		组6		组7		组8		
炭黑(80 phr)	混合物10 比较例 炭黑1	混合物11 比较例 炭黑2	混合物12 本发明 炭黑1	混合物13 比较例 炭黑3	混合物14 本发明 炭黑2	混合物15 比较例 炭黑4	混合物16 本发明 炭黑3	混合物17 比较例 炭黑5	混合物18 本发明 炭黑4
硫化数据	13	13	13	13	13	13	13	13	13
硫化时间	18.8	19.6	19.8	16.9	18.0	17.9	19.4	18.5	20.5
拉伸应变性能	2.3	2.0	2.1	1.8	2.0	1.9	2.0	2.1	1.8
抗张强度	12.3	11.6	11.7	9.6	10.8	10.0	10.3	10.4	9.0
100%模量	410	450	440	450	440	440	480	450	520
300%模量	70	66	69	67	67	68	69	72	68
断裂伸长率	68	70	66	74	75	81	77	104	101
肖氏硬度	100	97	103	100	99	100	105	100	103
DIN磨耗	148	127	127	142	124	143	143	161	138
耐磨指数	100	117	117	100	115	100	100	100	117
粘弹性能									
Goodrich挠度计									
- 针温度									
滚动阻力指数									

[0235] 组5内的参考炭黑是比较例炭黑1,组6内的参考炭黑是比较例炭黑3,组7内的参考炭黑是比较例炭黑4,组8内的参考炭黑是比较例炭黑5.

[0236] 表9的结果表明,在均衡的一般硫化性能表现的情况下,与FP指数<0的比较例

炭黑相比, FP 指数  $> 0$  的本发明的炭黑具有耐磨性和滚动阻力的更好平衡。

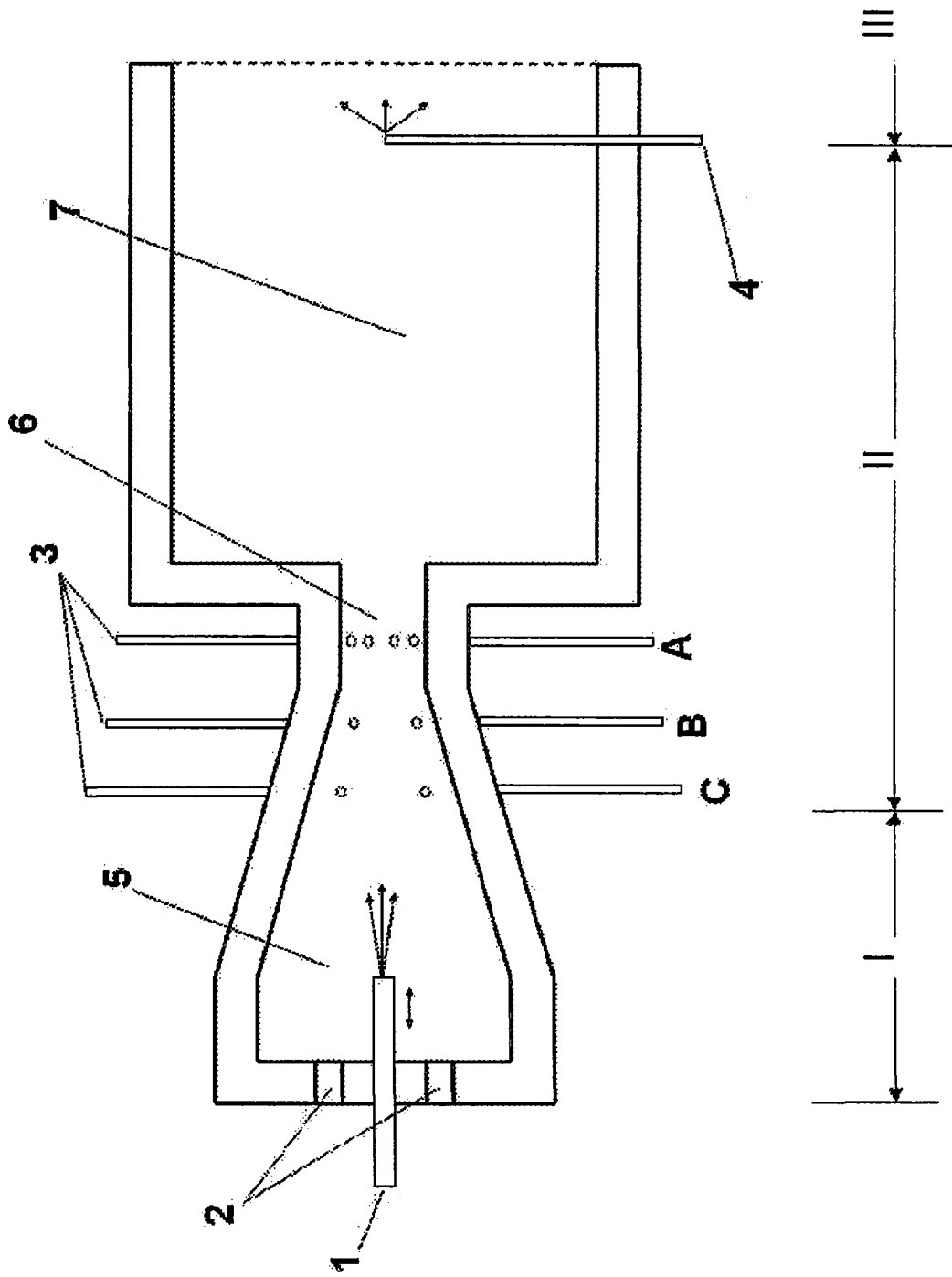


图 1