



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102725332 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201080049171. 3

(22) 申请日 2010. 10. 25

(30) 优先权数据

0957694 2009. 10. 30 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/066044 2010. 10. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/051215 FR 2011. 05. 05

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙－费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 J·贝里奥 B·德戈德马里斯

G·拉法格

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08J 3/22 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

C08L 9/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3694398 , 1972. 09. 26,

US 2003/0134943 A1, 2003. 07. 17,

审查员 李凌

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

用于制备天然橡胶和二氧化硅的母炼胶的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备天然橡胶和二氧化硅的母炼胶的方法,所述方法包括如下连续步骤:用至少二价的金属元素掺杂二氧化硅;制备由此掺杂的二氧化硅在水中的至少一种分散体;使天然田间橡胶胶乳与掺杂二氧化硅的水分散体接触并混合,从而得到凝固胶乳;回收凝固胶乳;和干燥回收的凝固胶乳以得到母炼胶。

1. 用于制备二氧化硅 / 天然橡胶母炼胶的方法, 所述方法不添加任何凝固剂, 所述方法包括如下连续步骤:

- 用至少二价的金属元素掺杂二氧化硅;
- 制备所得的经掺杂二氧化硅在水中的至少一种分散体;
- 使天然橡胶田间胶乳与经掺杂二氧化硅水分散体接触并将其混合在一起以形成制剂并得到凝固胶乳;
- 回收所述凝固胶乳; 和
- 干燥回收的凝固胶乳以得到母炼胶。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中回收所述凝固胶乳的步骤通过过滤操作进行。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中回收所述凝固胶乳的步骤通过离心分离操作进行。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的方法, 其中所述二氧化硅为沉淀法二氧化硅。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属元素为铝。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中满足如下条件之一:

(i) 制剂 pH 在 3.5 和 6 之间;

(ii) 制剂 pH 大于 6 小于等于 8; 所述二氧化硅的铝掺杂水平以基于二氧化硅的重量的重量 % 计等于或大于 $(1.75 \times \text{pH} - 10.5)$;

(iii) 制剂 pH 为 8 以上且所述二氧化硅的铝掺杂水平等于或大于 3.5 重量 %。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当使两种分散体相互接触时, 二氧化硅的量在 20phr 和 150phr 之间, phr 意指份 / 一百重量份的弹性体。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当使两种分散体相互接触时, 二氧化硅的量在 30phr 和 100phr 之间。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当使两种分散体相互接触时, 二氧化硅的量在 30phr 和 90phr 之间。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当使两种分散体相互接触时, 二氧化硅的量在 30phr 和 70phr 之间。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在使所述经掺杂二氧化硅水分散体与所述天然橡胶田间胶乳接触之前或之时加入偶联剂水分散体。

12. 根据权利要求 1-6 或 11 中任一项制备的二氧化硅 / 天然橡胶母炼胶。

13. 根据权利要求 12 所述的母炼胶, 其中所述二氧化硅含量在 20phr 和 150phr 之间。

14. 根据权利要求 12 所述的母炼胶, 其中所述二氧化硅含量在 30phr 和 100phr 之间。

15. 根据权利要求 12 所述的母炼胶, 其中所述二氧化硅含量在 30phr 和 90phr 之间。

16. 根据权利要求 12 所述的母炼胶, 其中所述二氧化硅含量在 30 和 70phr 之间。

17. 基于至少一种根据权利要求 1 至 11 任一项制备的二氧化硅 / 天然橡胶母炼胶的橡胶组合物。

18. 包含根据权利要求 17 所述的组合物的成品或半成品。

19. 包含根据权利要求 17 所述的组合物的轮胎胎面。

20. 包含至少一种根据权利要求 17 所述的橡胶组合物的轮胎。

用于制备天然橡胶和二氧化硅的母炼胶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化硅 / 天然橡胶母炼胶的制备, 所述二氧化硅 / 天然橡胶母炼胶包含至少一种经改性的二氧化硅和天然橡胶胶乳。术语“母炼胶”表示基于弹性体的组合物, 所述组合物中已经引入填料和可能的其它添加剂。

[0002] 本发明特别涉及所述母炼胶用于制备用无机填料增强的二烯橡胶组合物的用途, 所述组合物旨在用于制备轮胎或用于轮胎的半成品产品, 特别是用于这些轮胎的胎面。

背景技术

[0003] 为了得到由轮胎胎面中的填料赋予的最佳增强性质和高耐磨损性, 已知此填料通常适合以最终形式存在于弹性体基质中, 所述最终形式为尽可能细分散且尽可能均匀分布。然而, 所述条件仅在该填料具有极好的能力时才能得到, 所述能力一方面为在与弹性体混合的过程中并入基质并解附聚的能力, 另一方面为均匀分散在该基质中的能力。

[0004] 正如已知的, 炭黑具有这种能力, 无机填料 (特别是二氧化硅) 通常并非如此。这是因为, 出于相互间的亲和力的原因, 这些无机填料粒子具有在弹性体基质中聚集在一起的恼人趋势。这种相互作用具有限制填料分散并因此将增强性质限制在大幅低于理论上可能达到的水平 (如果实际上得到在混合操作过程中能够产生的所有无机填料 / 弹性体键) 的有害后果。这些相互作用还倾向于增加橡胶组合物未固化状态下的粘度并因此使其比存在炭黑时更难以加工。

[0005] 由于节约燃料和保护环境的需求已经变得优先考虑, 已证明有必要制备具有降低的耐负载性而不会不利于其耐磨损性的轮胎。

[0006] 特别地, 这已经通过在这些轮胎的胎面中使用无机填料 (特别是高度可分散类型的特定二氧化硅) 增强的新型橡胶组合物而成为可能, 从增强的观点出发, 所述无机填料能够与常规轮胎级炭黑竞争, 同时为这些组合物提供较低的滞后性, 以及在潮湿地面、积雪地面或结冰地面上的改善的抓着力, 所述较低的滞后性等同于包含这些组合物的轮胎的滚动阻力较低。

[0007] 用这种 HD (高度可分散) 二氧化硅或 HDS (高度可分散二氧化硅) 填充的胎面已被大量描述, 所述 HD (高度可分散) 二氧化硅或 HDS (高度可分散二氧化硅) 可用于轮胎中, 所述轮胎具有低滚动阻力, 由于节约提供给使用者的能量 (“绿色轮胎概念”) 而有时被称作 “绿色轮胎”。读者可特别参考专利申请 EP 501 227、EP 692 492、EP 692493、EP 735 088、EP 767 206、EP 786 493、EP 881 252、W099/02590、W099/02601、W099/02602、W099/06480、W000/05300 和 W000/05301。

[0008] 这些现有技术文献教导使用具有在 100 和 250m²/g 之间的 BET 比表面积的 HD 二氧化硅。在实践中, 用于 “绿色轮胎” 领域中的一种具有高比表面积的 HD 二氧化硅特别为由 Rhodia 公司出售的二氧化硅 “Zeosil 1165MP” (具有约 160m²/g 的 BET 表面积)。这种 Zeosil 1165MP 二氧化硅的使用使得有可能得到在轮胎性能, 特别是合意的耐磨损性和滚动阻力方面的优良折中。

[0009] 使用具有高比表面积的二氧化硅的益处主要在于有可能增加二氧化硅-弹性体键的数目并因此增加弹性体的增强水平。这正是在轮胎胎面橡胶组合物中使用具有高比表面积的二氧化硅显得有利的原因,所述高比表面积可能高于传统上使用的比表面积(即大约 $160\text{m}^2/\text{g}$),从而特别改善这些胎面的耐磨损性。然而,填料的可分散性及其比表面积的增加被认为是矛盾的性质。这是因为高比表面积意味着填料粒子之间相互作用的增强,因此意味着弹性体基质中差的填料分散和难加工性。

[0010] 已设想用于改善填料在弹性体基质中的可分散性的另一类型的溶液,其在于在“液”相中混合填料和弹性体。为了该目的,该方法涉及胶乳形式(其为水分散的弹性体粒子的形式)的弹性体和填料的水分散体(亦即分散在水中的二氧化硅),通常被称作“浆料”。然而,使弹性体胶乳与浆料接触不允许在液体介质内的凝固,所述凝固是必要的以便在干燥后得到会导致得到所需的二氧化硅/弹性体母炼胶的固体。这是因为二氧化硅聚集体通常实际上是亲水性的且与水具有亲和力。因此,与弹性体粒子自身相比,二氧化硅聚集体与水具有更高的亲和性。

[0011] 然而,已经提议,通过结合使用用于增强弹性体和二氧化硅之间亲和性的试剂(例如偶联剂)和用于产生凝固的被称作凝固剂的试剂,从而在“液”相中得到该凝固和填料在弹性体基质中的良好分散的各种解决方案。

[0012] 因此,例如专利 US 5 763 388 提议,通过用切割剂处理二氧化硅并使所得的经处理二氧化硅与常规凝固剂混合,从而将二氧化硅并入橡胶胶乳。

[0013] 专利 EP 1 321 488 也提议,在凝固剂(如聚胺)的存在下,使带负电荷的二氧化硅的水分散体与二烯弹性体胶乳和包含多硫化物切割剂的乳液接触。

发明内容

[0014] 申请人已经出人意料地发现不使用凝固剂或偶联剂而得到在“液”相中制备的二氧化硅/弹性体母炼胶的方法。此外,所述方法使得有可能不仅达到在预先引入的填料量方面的非常好的产率(80 重量%以上),还达到填料在弹性体基质中的良好分散。

[0015] 当然,如果用如上所述的高度可分散的二氧化硅进行所述方法,则所述方法似乎会更加有益。

[0016] 根据本发明的用于制备二氧化硅/天然橡胶母炼胶的方法包括如下连续步骤:

[0017] - 用至少二价的金属元素掺杂二氧化硅;

[0018] - 制备所得的经掺杂二氧化硅在水中的至少一种分散体;

[0019] - 使天然橡胶田间胶乳与经掺杂二氧化硅水分散体接触并将其混合在一起以得到凝固胶乳;

[0020] - 回收所述凝固胶乳;和

[0021] - 干燥回收的凝固胶乳以得到母炼胶。

[0022] 根据所述方法的一个具体实施方案,凝固胶乳回收步骤通过过滤操作进行。

[0023] 根据另一个具体实施方案,凝固胶乳回收步骤通过离心分离操作进行。

[0024] 根据本发明的一个具体实施方案,所述二氧化硅为沉淀法二氧化硅。

[0025] 有利地,所述金属元素为铝,优选满足如下条件之一:

[0026] (i) 制剂 pH 在 3.5 和 6 之间;

[0027] (ii) 制剂 pH 在 6 和 8 之间且所述二氧化硅的铝掺杂水平为等于或大于 $(1.75 \times \text{pH} - 10.5)$;

[0028] (iii) 制剂 pH 为 8 以上且所述二氧化硅的铝掺杂水平为等于或大于 3.5 重量%。

[0029] 本发明的另一主题是根据包含如下连续步骤的方法制备的二氧化硅 / 二烯弹性体母炼胶 :

[0030] - 用至少二价的金属元素掺杂二氧化硅 ;

[0031] - 制备所得的经掺杂二氧化硅在水中的至少一种分散体 ;

[0032] - 使天然橡胶田间胶乳与经掺杂二氧化硅水分散体接触并将其混合在一起以得到凝固胶乳 ;

[0033] - 回收所述凝固胶乳 ; 和

[0034] - 干燥回收的凝固胶乳以得到母炼胶。

[0035] 本发明的又一主题是基于至少一种与上述发明一致地根据本发明制备的二氧化硅 / 二烯弹性体母炼胶的橡胶组合物, 和包含至少一种所述橡胶组合物的成品或半成品、轮胎胎面和轮胎或半成品产品。

[0036] 表述“用金属元素掺杂二氧化硅”被理解为是指使二氧化硅表面改性从而将该金属元素并入二氧化硅的外围层的内部和 / 或该二氧化硅的表面上。通过外延, 术语“经掺杂二氧化硅”, 特别是“铝掺杂二氧化硅”被理解为是指在其外围层的内部和 / 或其表面上具有金属元素, 特别是铝的二氧化硅。

具体实施方式

[0037] I. 测量和试验

[0038] I-1) 测量二价金属掺杂

[0039] 该方法用于通过原子发射光谱法 (ICP-AES) 分析经掺杂二氧化硅的表面铝。这些二氧化硅通过掺杂市售二氧化硅而制得。

[0040] 由于二氧化硅不消解, 该方法不允许分析存在于二氧化硅内核中的铝。

[0041] a) 原理

[0042] 用热硫酸溶解铝, 然后通过电感耦合等离子体 - 原子发射光谱法 (ICP-AES) 分析。表面铝含量通过减去初始的市售二氧化硅的铝含量来计算。使用的校准范围为 0 至 20mg/l 的铝 ; 用每个试样进行两次测量。

[0043] b) 装置

[0044] - 精密 (0.1mg 标度) 天平 ;

[0045] - 漏斗 ;

[0046] - 100ml 的 A 类容量瓶 ;

[0047] - 250ml 的 A 类容量瓶 ;

[0048] - 10ml 量筒或 10ml 酸分配器 ;

[0049] - 50ml 量筒 ;

[0050] - 0.1-1ml 变体积的经校准的微量移液器 (例如 Eppendorf 微量移液器) ;

[0051] - 0.5-5ml 变体积的经校准的微量移液器 (例如 Eppendorf 微量移液器) ;

[0052] - 0.45 μm 孔径的乙酸纤维素针筒式过滤器 ;

- [0053] -30ml 样品架；
- [0054] -ICP 光谱仪（例如：Jobin YvonActiva M 光谱仪）；
- [0055] -250ml 广口锥形瓶；
- [0056] -沙浴。
- [0057] c) 反应物
- [0058] -超纯水；
- [0059] -浓硝酸（例如 RPNORMAPUR 编号 20.422.297）
- [0060] $d = 1.41$
- [0061] $\% \text{HNO}_3 = 65$ ；
- [0062] -浓盐酸（例如 RPNORMAPUR 编号 20.252.290）
- [0063] $d = 1.18$
- [0064] $\% \text{HCl} = 37$ ；
- [0065] -浓硫酸（例如 RPNORMAPUR 编号 1.00731.1000）
- [0066] $d = 1.84$
- [0067] $\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 95-97$ ；
- [0068] -1g/l 铝标准溶液（例如 MERCK 编号 HC 812641）。
- [0069] d) 操作方法
- [0070] d)-1- 制备 5 体积%硫酸溶液
- [0071] 使用量筒将 200ml 软化水引入 1 升的 A 类容量瓶中。随后，使用量筒引入 50ml 浓 (3.4) 硫酸。均质化之后使溶液静置冷却。用软化水将容量瓶加至定容线。
- [0072] d)-2- 在开放系统中用沙浴制备二氧化硅
- [0073] 测量进行两次。在每组测量过程中优选进行空白试验（在相同条件下制备但无试样）。还分析掺杂之前的二氧化硅原料。
- [0074] -在锥形瓶中称重 250mg 二氧化硅；
- [0075] -将 20ml 的 5%（§ 5.1）的硫酸倒入该瓶中；
- [0076] -使用沙浴，加热内容物直至完全干燥；
- [0077] -使该瓶静置冷却；
- [0078] -用少量水冲洗所述锥形瓶的壁，然后加入 12.5ml 的 65%（§ 3.2）的浓硝酸和 12.5ml 的 37%的浓盐酸（仅用于 Al 掺杂二氧化硅）（§ 3.3）；
- [0079] -将内容物煮沸；
- [0080] -使该瓶静置冷却，然后将内容物定量转移至 250ml 校准瓶中；
- [0081] -用软化水将该瓶加至定容线；
- [0082] -用 0.45 μm 的针筒式过滤器过滤该溶液；
- [0083] -进行 ICP-AES 分析。
- [0084] d)-3- 校准范围的准备
- [0085] 铝校准范围的准备。
- [0086] 下表中给出的反应物对应于上文在部分 c) 中提及的浓度。
- [0087]

c	E1	E2	E3	E4	
0	5	15	30	20	mg/l 的铝
90	89.5	89.0	88.5	88.0	ml 的超纯水
5	5	5	5	5	ml 的盐酸, 使用分配器
5	5	5	5	5	ml 的硝酸, 使用分配器
0	0.5	1.0	1.5	2.0	ml 的 1000 mg/l 的铝校准溶液, 使用微量移液器
100	100	100	100	100	总体积 (以 ml 计)

[0088] 这些校准标样保存 4 个月。

[0089] 10mg/l 的检验对照物的制备

[0090] 通过引入不同配料量的 1ml 的 1g/l 铝标准溶液, 在每组测量过程中以与上述校准标样相同的方式制备检验对照物, 从而使得能够检验校准。检验对照物在使用之后不保存。

[0091] d)-4- 通过 ICP-AES 分析

[0092] 分析顺序

[0093] 1- 校准;

[0094] 2-10mg/l (镁) 或 10mg/l (铝) 检验对照物;

[0095] 3- 试样 + 空白试验;

[0096] 4-E5 (20mg/l 铝) 检验标样。

[0097] 0-50mg/l 铝范围的校准的检验:

[0098] 检验对照物 (理论值: 20mg/l)

[0099] 公差: $19.6\text{mg/l} < [\text{铝}] < 20.4\text{mg/l}$ 。

[0100] 0-50mg/l 铝范围的分析顺序的检验 (在测量结尾, 证明不存在漂移):

[0101] E5 检验标样 (理论值: 50mg/l)

[0102] 公差: $49\text{mg/l} < [\text{铝}] < 51\text{mg/l}$ 。

[0103] Activa ICP-AES 参数

[0104] 等离子体和喷雾设置:

[0105] - 旋风喷雾室 (Scott 室);

[0106] - 泵速: 20rpm;

[0107] - 等离子体气体流速: 12l/min;

[0108] - 保护气体流速: 0.2l/min;

[0109] - 辅助气体流速: 0.1l/min;

[0110] - 喷雾流速*: 0.87ml/min;

[0111] - 喷雾压力*: 2.97bar;

[0112] - 冲洗时间: 20s;

[0113] - 转移时间: 30s;

[0114] - 稳定时间: 20s;

[0115] - 同轴喷嘴 (Meinhard);

[0116] - 发生器功率: 1100W。

[0117] 检测参数：

[0118]	参数	Al
	分析线	$\lambda_{Al} = 394.401 \text{ nm}$; 直线背底: 0.0741 nm
		$\lambda_{Al} = 396.152 \text{ nm}$; 直线背底: 0.0783
	积分时间	0.5 s
	计算模式	平均 (1 点)
	观测区	1 - 512
	输入点 (Fente d'entrée)	10
	重复次数	3

[0119] e) 结果

[0120] 试样的表面铝含量 (以重量%计) 为：

[0121] 表面 Al = % Al_{经掺杂二氧化硅} - % Al_{二氧化硅原料}；

[0122] 例子 : Al_{160MP} = 0.23 重量%。

[0123] 用 Jobin Yvon Activa M ICP-AES 光谱仪使用每天三次测量、总共进行六天来确定测量不确定性。给出的不确定性为三个标准偏差。对于 2.53 重量%的 Al 掺杂二氧化硅，不确定性为 ± 0.23 重量%，这对应于 9.09% 的相对不确定性。

[0124] I-2) pH 测量

[0125] 使用源自 ISO 787/9 标准的如下方法测量 pH (5% 水悬浮体的 pH)。

[0126] 装置

[0127] -Mettler Toledo MP225 pH 计；

[0128] - 具有自动温度补偿的电极；

[0129] - Inlab® Reach Pro 电极 (用于浆料的合成和 pH)

[0130] - Inlab® Solids Pro 电极 (用于制剂的 pH)

[0131] -Heidolph MR3003 加热磁力搅拌器。

[0132] 小型设备

[0133] -100ml 玻璃烧杯 (直径 :4.7cm ;高度 :7cm), 用于二氧化硅水分散体的 pH；

[0134] -250ml 玻璃烧杯 (直径 :6.5cm ;高度 :9.3cm), 用于制剂的 pH；

[0135] - 与烧杯尺寸匹配的磁棒；

[0136] -5L 玻璃双壁反应器。

[0137] 操作方法

[0138] 用于测量水分散体或制剂的 pH 的操作方法：

[0139] 1/ 用 pH 为 4.01、7.01 和 10.01 的缓冲溶液校准电极；

[0140] 2/ 通过磁力搅拌以 500rpm 搅拌水分散体 (或制剂)；

[0141] 3/ 将电极浸入烧杯并读取 pH。

[0142] 用于测量掺杂合成过程中的 pH 的操作方法：

[0143] 1/ 用 pH 为 4.01、7.01 和 10.01 的缓冲溶液校准电极；

- [0144] 2/ 通过磁力搅拌（约 650rpm）搅拌反应混合物；
- [0145] 3/ 将电极浸入反应器并读取 pH。
- [0146] I-3) 用 TGA 测量填料量
- [0147] 该操作方法的目的是对橡胶胶料的组分的类别进行定量。区分三个温度范围，每个温度范围对应于一个类别的组分：
- [0148] - 在 250 和 550℃之间，对应于有机物质：弹性体、油、硫化剂等；
- [0149] - 在 550 和 750℃之间，对应于损失；
- [0150] -750℃以上，对应于灰分：ZnO、可能的二氧化硅等。
- [0151] 该方法既适用于未固化的胶料，也适用于经固化的胶料。
- [0152] a)- 装置
- [0153] - 基于 Mettler Toledo 分析仪的热重分析系统：TGA 851 或 DSC1TGA 型号；
- [0154] -1/100mg 天平（天平的样式和型号）；
- [0155] -70 μl（无盖）氧化铝坩埚（Mettler Toledo 编号 00024123）；
- [0156] - 各种实验室设备项目：镊子、剪刀等。
- [0157] b)- 原理
- [0158] 监控经受升温的胶料试样的重量损失。升温以两步进行：
- [0159] 1/ 在惰性气氛（N₂）中从 25℃加热至 550℃以蒸发挥发性物质并热解有机物质。由此得到的产物的挥发性导致重量损失，所述重量损失首先（低于 300℃）对应于挥发性物质，然后对应于胶料中初始存在的有机物质。
- [0160] 2/ 在氧化气氛（空气或 O₂）中继续加热直至 750℃以烧尽炭黑（和 / 或碳材料）。由此得到的产物的挥发性导致重量损失，所述重量损失对应于炭黑（和 / 或碳材料）的初始量。
- [0161] 这些处理之后留下的产物构成灰分，所述灰分通常由无机材料，例如 ZnO、二氧化硅等组成。
- [0162] c)- 测量
- [0163] c)-1- 试样的制备
- [0164] 所分析的产物量必须称重至 0.01mg 精度且在 20 和 30mg 之间。然后将其放置在 70 μl 氧化铝坩埚（无盖）中。
- [0165] c)-2- “方法”的定义（温度程序）
- [0166] - 连续定义如下的区段：
- [0167] 第一区段：在氮气（40ml/min）中以 50℃ /min 从 25 至 550℃的动态区段；
- [0168] 第二区段：在空气（或 O₂）（40ml/min）中以 10℃ /min 从 550 至 750℃的动态区段；
- [0169] - 激活“扣除空白曲线”字段。
- [0170] 所有测量均用空白曲线自动校正。所述空白曲线在与测量相同的条件下生成，但使用空坩埚。将所述空白曲线储存并用于所有的后续测量（在每次测量之前无需新的空白试验）。
- [0171] c)-3- 开始测量
- [0172] 通过查询炉的控制窗口，进行前期检查以确保氮气和空气流速（40ml/min）被适当设置。如果未被适当设置，使用位于“气体柜”上的调节器进行调节。

- [0173] - 空白曲线
- [0174] 使用 TGA 操作手册中描述的程序生成空白曲线。
- [0175] - 测量
- [0176] 使用 TGA 操作手册中描述的程序进行测量。
- [0177] c)-4- 曲线的利用
- [0178] 遵循 TGA 操作手册的指示：
- [0179] - 选择并打开待利用的曲线；
- [0180] - 在该曲线中，对应于挥发性物质的第一稳定区被定义为分别在 25℃ 和大约 250℃ 之间；
- [0181] - 计算对应于挥发性物质的量（以 % 计）的重量损失；
- [0182] - 在该曲线中，对应于有机物质的第二稳定区被定义为分别在大约 250℃ 的第一稳定区温度和 550℃ 之间；
- [0183] - 计算对应于有机物质的量（以 % 计）的重量损失；
- [0184] - 在该曲线中，对应于损失的第三稳定区被定义为分别在 550℃ 和 750℃ 之间；
- [0185] - 计算对应于这些损失（以 % 计）的重量损失；和
- [0186] - 计算以 % 计的残余物或灰分含量。
- [0187] c)-5- 挥发性物质的存在
- [0188] 对于包含在室温下可挥发的挥发性物质的某些胶料，存在在制备试样和实际开始测量之间损失材料的风险。
- [0189] 这些损失不会被装置考虑。
- [0190] 为了考虑这些损失并得到胶料的实际组成，可进行如下的程序：
- [0191] 用如下两个设定点，进行上文描述的步骤 c)-1 至 c)-3：
- [0192] - 在试样的制备过程中：记录空坩埚 (P0) 的重量和试样 P1 的重量；
- [0193] - 在测量的执行过程中：分别将“坩埚重量”字段和“试样重量”字段标示为 P0 和 P1。
- [0194] 为了实施步骤 c)-4-，为了确定损失，TGA 仪器考虑试样 P2 的质量，所述试样 P2 的质量由 TGA 仪器在测量有效开始时从坩埚的重量计算，这对于计算残余物至关重要；P2 由 TGA 仪器考虑在时间 T0 时的质量 P3（坩埚 + 试样）- P0 而计算。
- [0195] 各种组分的量和残余物的量相对于制备过程中定义的试样重量 P1 计算，而非相对于 P2 计算。
- [0196] 此时，由装置计算的挥发性物质的量是错误的，因为部分挥发性物质 MV（即 (P1-P2)）已经在制备和实际开始测量之间的等待期间蒸发。因此 MV 值必须手动重新计算：
- [0197] - 在质量方面：MV（以 mg 计）= (P1-P2)（以 mg 计）+ 第一稳定区损失（以 mg 计）；
- [0198] - 在数量方面：T×MV（以 % 计）= 100×MV（以 mg 计）/P1，或 100- 第一稳定区残余物（以 % 计）。
- [0199] c)-6- 以 % mo 计的填料量
- [0200] 该量以 % mo（即有机物质的百分比）表示，并通过以使用下式来解释 TGA 测量结果时的计算而获得：
- [0201] $T \times \text{填料（以 \% mo 计）} = 100 \times [(D)/(B+C)]$

[0202] 在该公式中, B 表示有机物质(对于 250 和 550℃之间的区间)的百分比, C 表示损失(在 550 和 750℃之间)的百分比, 且 D 表示残余物(750℃以上)的百分比。

[0203] I-4) 凝固产率的测量

[0204] 凝固产率对应于回收的干燥质量(已经从所述干燥质量中除去以上段落中的 TGA 测量方案中定义的挥发性物质的质量)与预定起始质量之比乘以一百。

[0205] II. 本发明的详细描述

[0206] 根据本发明的用于制备二氧化硅/天然橡胶母炼胶的方法包括如下连续步骤:

[0207] - 用至少二价的金属元素掺杂二氧化硅;

[0208] - 制备所得的经掺杂二氧化硅在水中的分散体;

[0209] - 使天然橡胶田间胶乳(特别是天然橡胶胶乳)与经掺杂二氧化硅分散体接触并将其混合在一起;和

[0210] - 回收并干燥由此得到的母炼胶。

[0211] II-1) 二氧化硅水分散体的制备

[0212] 在所述方法的第一步骤中, 用二价金属元素掺杂二氧化硅。作为二价金属元素, 可特别提及碱土金属, 并更特别地提及铝。该“掺杂”二氧化硅的步骤可有利地根据专利申请 W0 02/051750 中详细解释的方案进行。得到的掺杂水平对应于每一百重量份的二氧化硅中铝的重量百分比。

[0213] 对于本发明, 可使用本领域技术人员已知的任何二氧化硅(SiO_2), 特别是任何沉淀法二氧化硅或热解法二氧化硅, 其具有的 BET 表面积和 CTAB 比表面积均为 $450\text{m}^2/\text{g}$ 以下, 优选 30 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。特别地, 有可能使用极特别的二氧化硅(或“HDS”)。例如可提及如下的二氧化硅: 获自 Degussa 的 Ultrasil 7000 和 Ultrasil 7005; 获自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅; 获自 PPG 的 Hi-SilEZ150G 二氧化硅; 获自 Huber 的 Zeopol 8715、8745 和 8755; 和如在申请 W0 03/16837 中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0214] 然后将得到的经掺杂二氧化硅分散在水中, 优选地从而得到粘度足以容易地“可操作”的分散体。例如, 可制备水中的二氧化硅含量为 4 重量%的经掺杂二氧化硅水分散体。

[0215] 有利地, 对分散体进行超声处理以稳定水中的聚集体, 从而使得有可能改善随后制备的母炼胶中的经掺杂二氧化硅水分散体。该超声处理可特别使用由 Sonics and Materials Inc. 生产的 1500 瓦特的 Vibracell 发生器来进行, 所述 Vibracell 发生器具有 PZT(编号 75010)晶体压电转换器, 用于探头的增力装置和直径为 19mm 的钛合金探头(高为 127mm)。

[0216] 可用的是, 向该经掺杂二氧化硅水分散体中加入酸化剂, 例如强酸或弱酸, 以使得能够改变经掺杂二氧化硅水分散体的 pH, 从而在使下述两种分散体相互接触时得到所需的制剂 pH。

[0217] 此时, 本领域技术人员必须进行若干紧凑的操作以调节水分散体的 pH, 从而得到所需的制剂 pH。本领域技术人员知晓不可能根据倒入的体积和各个分散体的 pH 而预先确定制剂的 pH 将为何值, 因为与弹性体胶乳的性质相关的极多变量会影响 pH 的变化。

[0218] II-2) 天然橡胶胶乳

[0219] 如 K. F. Gaseley、A. D. T. Gordon 和 T. D. Pendle 在“Natural Rubber Science and

Technology”(由 A. D. Roberts 编著, 牛津大学出版社, 1988) 第 3 章“Latex concentrates : properties and composition”中详细解释的, 天然橡胶以多种形式存在。特别地, 数种形式的天然橡胶胶乳可市购获得: 被称作“田间胶乳”的天然橡胶胶乳; 浓缩天然橡胶胶乳; 环氧化胶乳(或 ENR); 脱脞胶乳; 和预硫化胶乳。田间天然橡胶胶乳是已经在其中加入了氨以避免过早凝固的胶乳, 而浓缩天然橡胶胶乳对应于已经经受了对应于清洗继而进一步浓缩的处理的田间胶乳(各个类别的浓缩天然橡胶胶乳特别列于 ASTM D 1076-06 标准中)。

[0220] 胶乳可直接使用或预先在水中稀释以便于其加工。

[0221] II-3) 使两种分散体相互接触

[0222] 使两种分散体相互接触。为了使这些溶液良好混合, 例如可将其倒入具有磁力搅拌的烧杯中。

[0223] 也有可能使用任意类型的使两种产物在液相中“有效”混合的装置, 并且也有可能使用静态混合器, 如由 Noritake Co., Limited、由美国 TAH、由美国 KOFLO 或由 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 出售的静态混合器, 或者使用高剪切混合器, 如由 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 或由德国 PUC 出售的混合器, 或者由德国 Cavitron 或由英国 Silverson 出售的混合器。

[0224] 显而易见, 混合步骤越有效, 分散就越好。因此优选使用如高剪切混合器的混合器。

[0225] 在这个将两种分散体混合在一起的阶段中, 二氧化硅 / 弹性体凝固胶乳以溶液中的单个固体成分的形式而形成, 或者以数个分离的固体成分的形式而形成。

[0226] 使两种分散体发生接触之后, 立即使用上文在试验中描述的方案测量该新分散体的 pH(此处为制剂 pH)。

[0227] 出人意料地, 已经发现, 为了有效地得到凝固产率为 80% 或更高的凝固胶乳(就相对于弹性体的初始填料重量比例而言, 这相当于得到母炼胶, 因此相对于初始计算比例的 20% 的差值被认为是可接受的), 有必要满足如下情况之一:

[0228] (i) 制剂 pH 在 3.5 和 6 之间;

[0229] (ii) 制剂 pH 在 6 和 8 之间且二氧化硅的铝掺杂水平等于或大于 $(1.75 \times \text{pH} - 10.5)$;

[0230] (iii) 制剂 pH 为 8 以上且二氧化硅的铝掺杂水平等于或大于 3.5 重量%。

[0231] 相互接触的两种分散体的体积, 特别是二氧化硅分散体的体积, 取决于待制备母炼胶的预定二氧化硅含量。因此, 体积将相应地调节。有利地, 母炼胶的预定二氧化硅含量在 20 和 150phr(重量份 / 一百份橡胶) 之间, 优选在 30 和 100phr 之间, 且更优选在 30 和 90phr 之间, 且甚至更优选在 30 和 70phr 之间。

[0232] II-4) 形成的固体的回收。

[0233] 回收的一种或多种固体被过滤或离心分离。当凝固胶乳为许多小固体成分的形式时, 可使用过滤筛进行的过滤操作可能被证明是不合适的。在这种情况下, 优选进行附加的离心分离操作。在该过滤或离心分离步骤之后, 将得到的凝固胶乳干燥, 例如在烘箱中干燥。

[0234] 在该操作之后, 用 TGA 测量填料的量, 并且也测量凝固产率。

[0235] II-5) 橡胶组合物

[0236] 有利地,由此制备的母炼胶可被用于橡胶组合物中,尤其是用于轮胎的橡胶组合物。本领域技术人员知晓所述橡胶组合物中过高的铝含量可导致硫化方面的困难,并且会优选通过将二氧化硅掺杂的量限制在 3.5 重量%而限制母炼胶中存在的铝含量。

[0237] 如已知的,基于根据本发明的母炼胶的用于轮胎的橡胶组合物还包含偶联剂和硫化体系。

[0238] 此处将回想起的是,如已知的,术语“偶联剂”理解为是指能够在无机填料和二烯弹性体之间建立起化学和/或物理性质的充分结合的试剂。这种至少双官能的偶联剂具有例如简化的通式“Y-Z-X”,其中:

[0239] -Y 表示能够与无机填料物理地和/或化学地结合的官能团(“Y”官能),这种结合有可能建立在例如偶联剂的硅原子和无机填料表面上的羟(OH)基(例如,当填料为二氧化硅时的表面硅醇)之间;

[0240] -X 表示能够与二烯弹性体物理地和/或化学地结合的官能团(“X”官能),例如通过硫原子结合;和

[0241] -Z 表示能使 Y 连接至 X 的二价基团。

[0242] 偶联剂,特别是二氧化硅/二烯弹性体偶联剂,已在大量文献中描述,最为公知的是带有烷氧基官能团的双官能有机硅烷(亦即,按照定义,烷氧硅烷),所述双官能有机硅烷具有“Y”官能和作为“X”官能的能够与二烯弹性体反应的官能团,例如多硫化物官能团。

[0243] 在已知的烷氧硅烷多硫化物化合物中,应特别提及的是:双(3-乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(缩写为 TESPT),其具有化学式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$,其特别地由 Degussa 以名称“Si69”销售(或者,当其以 50 重量%负载于炭黑上时,为“X50S”),其形式为多硫化物 S_x 的市售共混物,其中平均 x 值接近 4。

[0244] 应注意的是,有可能设想在母炼胶的制备过程中引入偶联剂,从而直接得到也包含偶联剂的二氧化硅/弹性体母炼胶。因此,可在使经掺杂二氧化硅水分散体与天然橡胶胶乳接触的操作之前或操作过程中加入偶联剂。

[0245] 符合本发明的这些橡胶组合物还可包含旨在制备轮胎(特别是胎面)的弹性体组合物中通常使用的全部或某些添加剂,例如增塑剂、增量油(无论所述增量油是芳族或非芳族性质)、染料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、抗疲劳剂、增强树脂、例如在申请 WO 02/10269 中所述的亚甲基受体(例如酚醛清漆树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M),基于硫或硫给体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂和硫化活化剂。

[0246] 优选地,作为优选的非芳族或极弱芳族增塑剂,这些组合物包含至少一种选自如下的化合物:石蜡油、环烷油、MES 油、TDAE 油、甘油酯(特别是三油酸甘油酯)、表现出高 T_g (优选大于 30°C)的烃基增塑树脂和这些化合物的混合物。

[0247] 除了偶联剂之外,这些组合物还可包含增强无机填料的偶联活化剂、覆盖剂(例如仅包含 Y 官能团),或者更通常地已知用于改善无机填料在橡胶基质中的分散和用于降低组合物粘度的加工助剂,从而改善其在未固化状态下的易加工性,这些试剂例如为可水解硅烷,如烷基烷氧基硅烷(尤其是烷基三乙氧基硅烷),多元醇、聚醚(例如聚乙二醇),伯、仲或叔胺(例如三烷醇胺),羟基化的或可水解的 POS,例如 α, ω -二羟基-聚有机硅氧烷(尤其是 α, ω -二羟基-聚二甲基硅氧烷),以及脂肪酸,例如硬脂酸。

[0248] 上述添加剂（油、抗氧化剂和覆盖剂）也可在凝固胶乳形成之前并入母炼胶。

[0249] II-6) 橡胶组合物的制备

[0250] 根据本领域技术人员公知的通常程序，使用两个连续制备阶段在适当的混合器中制备本发明的橡胶组合物：在直至 130℃ 和 200℃ 之间且优选在 145℃ 和 185℃ 之间的最大温度的高温下，进行热机械捏合或加工的第一阶段（有时称作“非制备”阶段），接着在通常为 120℃ 以下、例如在 60℃ 和 100℃ 之间的较低温度下进行机械加工的第二阶段（有时称作“制备”阶段），在所述第二阶段的结束阶段中并入交联或硫化体系。

[0251] 根据本发明的一个优选的具体实施方案，在所述非制备第一阶段过程中，将本发明组合物的除硫化体系之外的所有基本组分，亦即母炼胶、偶联剂（如果其并非已经存在于母炼胶中）和（如果合适的话）炭黑通过捏合而紧密并入二烯弹性体，亦即，将至少这些各种基本组分引入混合器并在一个或多个步骤中热机械捏合，直至达到在 130℃ 和 200℃ 之间、优选在 145℃ 和 185℃ 之间的最大温度。

[0252] 举例而言，第一（非制备）阶段在单个热机械步骤中进行，在所述单个热机械步骤中将除硫化体系之外的所有必要组分、可能的补充覆盖剂或加工助剂以及其它各种添加剂引入合适的混合器，如标准密炼机。在该非制备阶段中的总捏合时间优选为在 1 和 15 分钟之间。在非制备第一阶段过程中由此得到的胶料已经冷却之后，在低温下并入硫化体系（通常在如双辊磨的开放式混合器中），随后混合所有成分（在生产阶段中）数分钟，例如在 2 和 15 分钟之间。

[0253] 当使用覆盖剂时，覆盖剂的并入可完全在非制备阶段中与无机填料同时间进行，或者完全在制备阶段过程中与硫化体系同时间进行，或者可在两个连续阶段中分别进行。

[0254] 应该注意的是，有可能将所有的或部分的覆盖剂以负载（所述覆盖剂预先置于载体上）在固体上的形式引入，所述固体与对应于该化合物的化学结构相容。例如，在上述两个连续阶段之间的间隔中，有利的是用开放式混合器引入第二部分的覆盖剂（将其置于载体上之后），从而使其易于并入和分散。

[0255] 交联体系优选为硫化体系，亦即基于硫（或基于硫给体）且基于主硫化促进剂的体系。将各种已知的硫化活化剂或副促进剂，如氧化锌、硬脂酸或等效化合物、胍衍生物（特别是二苯胍）加入该基本硫化体系，这些物质如下所述地在非制备第一阶段和/或在制备阶段中并入。

[0256] 以在 0.5 和 12phr 之间，特别是在 1 和 10phr 之间的优选含量使用硫。以在 0.5 和 10phr 之间，更特别地在 0.5 和 5.0phr 之间的优选含量使用主硫化促进剂。

[0257] 有可能使用能够在硫的存在下充当促进二烯弹性体硫化的试剂的任何化合物作为促进剂（无论主促进剂或副促进剂），特别是噻唑型促进剂及其衍生物、秋兰姆型促进剂和二硫代氨基甲酸锌。这些促进剂例如选自 2-巯基苯并噻唑二硫化物（缩写为 MBTS）、四苄基秋兰姆二硫化物（TBZTD）、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（CBS）、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（DCBS）、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（TBBS）、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（TBSI）、二苄基二硫代氨基甲酸锌（ZBEC）和这些化合物的混合物。

[0258] 然后将由此得到的最终组合物压延成例如片材或板材的形式（尤其是用于实验室表征），或者挤出成能用作例如客用车辆的轮胎胎面的橡胶带的形式。

[0259] III. 本发明的示例性具体实施方案

[0260] III. 1 铝掺杂二氧化硅的制备

[0261] 在实验室中进行 Al 掺杂操作的方法（预定掺杂水平：5 重量%）。

[0262] 以预定 5 重量%，用由 Rhodia 以名称 160MP 出售的二氧化硅进行的 Al 掺杂操作（所制备的经掺杂产物的理论质量：165.30g）：

[0263] - 对于预定 5 重量%的 Al，引入 6.2 重量%的 Al，因为掺杂产率为大约 70-80 重量%（来源：专利 W0 2002/051750A1）；

[0264] - 在加入硫酸铝的过程中将 pH 保持在 7.5，从而避免介质粘度剧烈增加。

[0265] 设备：

[0266] - 一个 5 升的双壁反应器，其装有具有 6 个 Teflon 桨叶的叶片搅拌器；

[0267] - 一个 Heidolf 搅拌电机，型号 RZR2101；

[0268] - 一个 Huber 恒温浴，型号 CC245；

[0269] - 两个 Masterflex 蠕动泵（对于 10 至 600rpm 的型号为 7523-25，或者对于 1 至 100rpm 的型号为 7523-37），其装有易装载泵头，型号 7518-60；

[0270] - 一个经校准的经温度补偿的 Mettler Toledo Inlab® Reach Pro pH 电极 + 1MP225 Mettler Toledo pH 计；

[0271] - 一个磁力搅拌器 + 一个磁棒；

[0272] - Tygon 管，玻璃器皿；

[0273] - Ultra-Turrax® T25B 转子-定子均质机，其装有密封的发生器轴、N 型 S25N-18G 和由 Sonics and Materials Inc. 生产的 1500 瓦特 Vibracell 发生器，所述 Vibracell 发生器具有 PZT 晶体压电转换器（编号 75010），用于探头的增力装置和直径为 19mm 的钛合金探头（高为 127mm）。

[0274] 反应物示于下表中：

[0275]

向介质中加入的速率	反应物	细节	量
—	160MP	MV: 6.26 重量%	157.43 g 干燥 等效量，即，称 重 167.95 g
—	软化水	—	3.935 l
15 ml/min	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	208 g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水 溶液（约 350 ml）	在 258.78 g 水中 131.05 g
11-15 ml/min	NaOH	5M	约 280 ml
15 ml/min	H_2SO_4	0.82M	约 90 ml

[0276] 操作方法

[0277] 使用上述均质机在 17500rpm 下剪切两个烧杯的内容物 [2×（在 485.17g 水中的 83.97g 的 160MP）] 5 分钟，然后在 1500W 探头的 100% 最大功率下超声处理 8 分钟。

[0278] 将如此剪切的悬浮体引入反应器中并加入 2964.67ml 的软化水从而得到 40g/l，即 3.8 重量%的初始浓度。

[0279] 该介质在 650rpm 下搅拌并加热至 60℃（使用被整合至电极中且设置在该温度下的温度探头控制）。

[0280] 以 15ml/min 加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 且通过同时加入氢氧化钠将介质的 pH 稳定至 7.5。

[0281] 伴随搅拌和加热,将反应混合物放置 30 分钟（调节 pH 至 7.5）,然后通过加入 H_2SO_4 将 pH 降低至 4.5。

[0282] 伴随搅拌并在温度下将介质继续放置 10 分钟,从而使 pH 稳定至 4.5,然后使用由 Rousselet Centrifugation S.A. 出售的 RC30VxR 型旋转干燥机旋转干燥,并用 10 升软化水清洗由此产生的滤饼。将得到的饼再次悬浮于软化水中至约 10 重量%的浓度。

[0283] 测量悬浮瓶中包含的悬浮体中的挥发性物质（为了将其用于制备母炼胶的目的）从而得知悬浮体的精确质量浓度。

[0284] 设备：

[0285] -Mettler Toledo 卤素水分分析仪（热天平）,型号 HR73,连接至电脑；

[0286] -一次性铝样品盘（适用于装置的消耗品）。

[0287] 操作方法：

[0288] 在已经得到关于试样和测量条件的信息之后（160℃,无温度波动,持续 30 分钟）,并且在已经校准铝样品盘之后,将约 2.5g 的试样引入样品盘并开始测量。

[0289] 对于不同的掺杂水平,除了待引入的铝前体盐的量之外,接下来的方案相同并概括于下表 1 中,其中给出了对于预定掺杂水平所使用的铝盐的量。

[0290] 表 1

[0291]

Al 掺杂	
预定的掺杂水平（重量%）	铝盐的质量（g）
5	131.05
2.5	52.42
1	19.44

[0292] III.2 母炼胶的制备

[0293] 将上述得到的铝掺杂二氧化硅分散于水中,从而得到在水中的 4 重量%的二氧化硅浓度。

[0294] 使经过超声处理并随后伴随搅拌放置 10 分钟（在最后一分钟中有可能调节 pH）的各个二氧化硅分散体与保持在磁力搅拌下的天然橡胶田间胶乳接触,将二氧化硅水分散体极迅速地倒入该胶乳中。

[0295] 根据二氧化硅的浓度和胶乳的浓度,调节相对于胶乳体积的经掺杂二氧化硅水分散体体积,从而在使两种分散体（二氧化硅和弹性体胶乳）相互接触时具有所需的制剂 pH。

[0296] 例如,选择 50 重量份二氧化硅 / 一百份弹性体的量,此处对应于 50% mo（因为此处描述的母炼胶仅包含二氧化硅和二烯弹性体）。

[0297] 已经倒入所有的经掺杂二氧化硅水分散体之后,立即将 pH 测量电极插入混合物中从而测量制剂 pH。

[0298] 如前文解释的,为了得到所需的 pH,有必要在已经将其剪切之后但在将其与胶乳接触之前调节经掺杂二氧化硅水分散体的 pH。因此有必要进行实验从而调节经掺杂二氧化硅水分散体的 pH。

[0299] 在回收形成的凝固胶乳之前,将混合物伴随磁力搅拌放置数分钟。为了使各个试验的操作方法条件相同,对形成的凝固胶乳或形成的固体(通常称作碎料)进行离心分离,包括当凝固胶乳的视觉外观允许设想过滤操作时的情况。在转移至 250ml 的 Nalgene 瓶之后,使用 Sigma4K15 桶式离心分离机在 8000rpm 下进行离心分离 10 分钟。

[0300] 由此回收的凝固胶乳在通风橱下在室温下干燥 24 小时,然后在烘箱中在 65℃ 下在 300 毫巴的压力下干燥 24 小时从而除去最后的痕量水。

[0301] 然后用 TGA 测量填料含量并确定凝固产率。

[0302] III-3 实施例 1

[0303] 本实施例的目的是证明根据本发明的方法的合适操作,特别是对于给定的二氧化硅掺杂水平测量的制剂 pH。

[0304] 根据上文部分详细描述的方法进行试验 E1、E2、E3 和 E4,其中:

[0305] - 来自 Société Africaine des Plantations d'Hévéas (SAPH; African Hevea Plantation Company) 的天然橡胶田间胶乳,所述天然橡胶田间胶乳具有 0.71 重量%的氨 $\text{NH}_4(\text{OH})$ 和 37.2 重量%的固体,在 160℃ 下 30 分钟;

[0306] - 铝掺杂二氧化硅,所述铝掺杂二氧化硅具有 1 重量%的掺杂水平;和

[0307] - 在使两种分散体相互接触时的 50phr 的二氧化硅量。

[0308] 在上文详细描述的操作方法中,这四个试验之间的唯一不同在于改变经掺杂二氧化硅水分散体的 pH 从而改变制剂 pH。

[0309] 因此,试验 E1、E2、E3 和 E4 的彼此间的不同在于使分散体(二氧化硅水分散体和弹性体胶乳)相互接触时的所述试验中的制剂 pH,如下:

[0310] - 在 E1 的情况下,制剂 pH 为 4.5;

[0311] - 在 E2 的情况下,制剂 pH 为 6.5;

[0312] - 在 E3 的情况下,制剂 pH 为 7;

[0313] - 在 E4 的情况下,制剂 pH 为 8.3。

[0314] 这四个试验得到的结果(产率和填料含量)示于下表 2 中:

[0315] 表 2

[0316]

试验	制剂 pH	产率(重量%)	填料含量(%mo)
E1	4.5	81.1	57.2
E2	6.5	86.8	50.8
E3	7	-	-
E4	8.3	-	-

[0317] 表格显示,试验 E3 和 E4(分别具有 7 和 8.3 的制剂 pH)不允许弹性体与经掺杂二氧化硅凝固。在这两个试验中,在离心分离回收步骤中出现了二氧化硅和胶乳之间的分离,

因此未得到凝固胶乳。对于试验 E1 和 E2,得到了可接受的二氧化硅含量(在 40% mo 和 60% mo 之间),同时得到了 80%以上的产率。

[0318] III-4 实施例 2

[0319] 本实施例的目的是证明根据本发明的方法的合适操作,特别是对于不同于实施例 1 的二氧化硅掺杂水平下测量的制剂 pH。

[0320] 根据上文部分详细描述的方法,用如下物质制备试验 E' 1、E' 2、E' 3 和 E' 4:与实施例 1 提及的田间胶乳相同的田间胶乳以及具有 2.5 重量%的掺杂水平的铝掺杂二氧化硅,使两种分散体相互接触时的二氧化硅量为 50phr。

[0321] 如实施例 1 中一样,在进行上文详细描述的操作方法时,这四个试验之间的唯一不同在于改变经掺杂二氧化硅水分散体的 pH 从而改变制剂 pH,因此:

[0322] - 在 E' 1 的情况下,制剂 pH 为 3;

[0323] - 在 E' 2 的情况下,制剂 pH 为 5;

[0324] - 在 E' 3 的情况下,制剂 pH 为 7;

[0325] - 在 E' 4 的情况下,制剂 pH 为 8。

[0326] 这四个试验得到的结果(产率和填料含量)示于下表 3 中:

[0327] 表 3

[0328]

试验	制剂 pH	产率(重量%)	填料含量(%mo)
E'1	3	91.6	48.2
E'2	5	94.5	45.6
E'3	7	85.6	49.3
E'4	8	78.5	69.1

[0329] 该表格显示,在试验 E' 4(其制剂 pH 为 8)的情况下,二氧化硅含量不在可接受的公差(与 50% mo 的目标相比相差 20%)或产率(其为 80%以下)以内。相反,试验 E' 1、E' 2 和 E' 3 使得到的母炼胶能够同时具有可接受的二氧化硅含量(在 40% mo 和 60% mo 之间)和 80%以上的凝固产率。

[0330] III-5 实施例 3

[0331] 与上述两个实施例相同,本实施例的目的是证明根据本发明的方法的合适操作,特别是对于不同于前两个实施例的二氧化硅掺杂水平下测量的制剂 pH。

[0332] 在与前述实施例相同的条件下,用掺杂水平为 5 重量%的铝掺杂二氧化硅进行试验 E'' 1 和 E'' 2。

[0333] 试验 E'' 1 和 E'' 2 彼此间的不同之处如下:

[0334] - 在 E'' 1 的情况下,制剂 pH 为 6.5;

[0335] - 在 E'' 2 的情况下,制剂 pH 为 9。

[0336] 这两个试验得到的结果(产率和填料含量)示于下表 4 中:

[0337] 表 4

[0338]	试验	制剂 pH	产率 (重量%)	填料含量 (%mo)
	E"1	6.5	91.4	48.3
	E"2	9	94.7	47

[0339] 对于试验 E" 1 和 E" 2 (分别具有 6.5 和 9 的制剂 pH), 得到了可接受的二氧化硅含量 (在 40% mo 和 60% mo 之间), 同时得到 80% 以上的产率。

[0340] 这三个实施例清楚表明, 对于给定的二氧化硅掺杂水平而言, 重要的是落入给定的制剂 pH 范围内, 从而满足在相应的填料含量和所得的产率方面的所需标准。