



(51) МПК
C09C 1/48 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09C 1/48 (2020.02); *C08K 3/013* (2020.02); *C08K 3/04* (2020.02); *C10B 53/02* (2020.02); *C01P 2006/12* (2020.02); *C01P 2006/19* (2020.02); *C01P 2004/50* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018121627, 18.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.11.2016Дата регистрации:
11.08.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 21.11.2015 DE 10 2015 014 956.3;
 29.11.2015 DE 10 2015 015 549.0;
 29.11.2015 DE 10 2015 015 550.4;
 05.02.2016 DE 10 2016 201 801.9

(43) Дата публикации заявки: 23.12.2019 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 11.08.2020 Бюл. № 23

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 21.06.2018(86) Заявка РСТ:
EP 2016/078176 (18.11.2016)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/085278 (26.05.2017)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(54) ЗЕРНИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧАЕМЫЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности и охране окружающей среды и может быть использовано при изготовлении наполнителей для полимерных изделий. Зернистый углеродный материал получают гидротермальным способом из возобновляемого сырья, в частности, из лигносодержащей биомассы. Зернистый углеродный материал

(72) Автор(ы):

ВИТТМАНН Тобиас (DE),
БЕРГЕМАНН Клаус (DE)

(73) Патентообладатель(и):

САНКОУЛ ИНДАСТРИЗ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2010/043562 A1, 22.04.2010. US 2013/0312472 A1, 28.11.2013. WO 2014/096544 A1, 26.06.2014. ОРЛОВ В.Ю. и р., Производство и использование технического углерода для резин, Ярославль, Александр Рутман, 2002, с.с. 36, 42, 54, 56, 57. BO ZHANG et al, Reaction Kinetics of the Hydrothermal Treatment of Lignin, Appl. Biochem. Biotechnol., 2008, v. 147, (см. прод.)

R U
2 7 2 9 6 8 9
C 2C 2
9 6 8 9
2 7 2 9 6 8 9
R U

характеризуется содержанием ^{14}C более 0,20 Бк/г углерода и меньше 0,45 Бк/г углерода; содержанием углерода в расчете на беззолное сухое вещество 60-80 мас.%; STSA-поверхностью 5-200 м²/г; коэффициентом маслопоглощения (OAN) от 50 мл/100г до 150 мл/100г, при этом поверхность по БЭТ отличается от STSA-поверхности не более чем на 20 %, а также

R U 2 7 2 9 6 8 9 C 2

R U 2 7 2 9 6 8 9 C 2

отношением сигналов D/G в спектре комбинационного рассеяния от 0,20 до 0,90. 15%-ная суспензия зернистого углеродного материала в дистиллированной воде имеет электропроводность менее 5 мСм/см и pH >6. Также указанный материал малорастворим в щелочном растворе и обладает высокой

стойкостью к щелочам. Изобретение позволяет сохранить нейтральный баланс по CO₂ при получении данного материала и тем самым исключить дополнительные выбросы в атмосферу, а также заменить технический углерод высококачественным и экологичным наполнителем. 12 з.п. ф-лы, 11 табл., 17 пр., 6 ил.

(56) (продолжение):

р.п. 119-131. RU 2442806 C2, 20.02.2012. RU 2417172 C2, 27.04.2011. WO 2005/100502 A1, 27.10.2005. WO 2015/018944 A1, 12.02.2015. EP 2671632 A2, 11.12.2013.

R
U
C
9
6
8
9
2
7
2
9
2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 729 689⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C09C 1/48 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09C 1/48 (2020.02); *C08K 3/013* (2020.02); *C08K 3/04* (2020.02); *C10B 53/02* (2020.02); *C01P 2006/12* (2020.02); *C01P 2006/19* (2020.02); *C01P 2004/50* (2020.02)

(21)(22) Application: 2018121627, 18.11.2016

(24) Effective date for property rights:
18.11.2016

Registration date:
11.08.2020

Priority:

(30) Convention priority:
21.11.2015 DE 10 2015 014 956.3;
29.11.2015 DE 10 2015 015 549.0;
29.11.2015 DE 10 2015 015 550.4;
05.02.2016 DE 10 2016 201 801.9

(43) Application published: 23.12.2019 Bull. № 36

(45) Date of publication: 11.08.2020 Bull. № 23

(85) Commencement of national phase: 21.06.2018

(86) PCT application:
EP 2016/078176 (18.11.2016)

(87) PCT publication:
WO 2017/085278 (26.05.2017)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

WITTMANN, Tobias (DE),
BERGEMANN, Klaus (DE)

(73) Proprietor(s):

SUNCOAL INDUSTRIES GMBH (DE)

R
U
2
7
2
9
6
8
9
C
2

(54) GRANULAR CARBON MATERIAL OBTAINED FROM RENEWABLE RAW MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry; environmental protection.

SUBSTANCE: invention can be used in making fillers for polymer articles. Granular carbon material is obtained by hydrothermal method from renewable raw material, in particular, from ligno-containing biomass. Granular carbon material is characterized by ^{14}C content of more than 0.20 Bq/g of carbon and less than 0.45 Bq/g of carbon; carbon content in terms of ash-free dry substance of 60–80 wt %; STSA-surface of

5–200 m²/g; oil absorption coefficient (OAN) of 50 ml/100 g to 150 ml/100 g, wherein BET surface differs from STSA-surface by not more than 20 %, as well as ratio of D/G signals in the Raman spectrum from 0.20 to 0.90. 15 % suspension of granular carbon material in distilled water has electric conductivity less than 5 mS/cm and pH>6. Said material is also slightly soluble in alkaline solution and has high resistance to alkalis.

EFFECT: invention enables to maintain neutral CO₂

R U 2 7 2 9 6 8 9 C 2

balance when producing said material and thereby eliminate additional emissions to atmosphere, and also to replace technical carbon with high-quality and

environmentally friendly filler.

13 cl, 11 tbl, 17 ex, 6 dwg

R U 2 7 2 9 6 8 9 C 2

Зернистый углеродный материал применяется во многих областях. Одним из приложений является применение в качестве наполнителя в полимерах, таких как эластомеры, термопласти или реактопласти. При получении резиновых изделий из эластомеров используют наполнители, чтобы воздействовать на измеряемые

⁵ резинотехнические свойства сшитых резиновых изделий, таких как, например, прочность при растяжении, твердость, жесткость или прочность при разрыве. Кроме того, посредством наполнителей регулируют свойства продуктов, например такие, как, в случае автомобильных шин, сопротивление качению, истирание и прочность на разрыв во влажном состоянии. Влияние наполнителя на резинотехнические свойства называют

¹⁰ также армированием.

В настоящее время наиболее широко распространенными наполнителями являются сажа и кремниевая кислота. Сажу получают главным образом пиролизом природного газа, нефтяных фракций и/или каменноугольных масел, причем в зависимости от качества сажи при ее получении образуются значительные количества диоксида углерода.

¹⁵ Осажденную кремниевую кислоту получают из жидкого стекла, причем при получении жидкого стекла также образуются большие количества диоксида углерода.

Из-за все большего дефицита ископаемых ресурсов углерода (с учетом нефтяных и каменноугольных масел в качестве сырья для сажи), в целях экономии химреактивов (см. серная кислота при осаждении кремниевой кислоты), но, прежде всего, в целях

²⁰ предотвращения выделений углекислого газа из ископаемых источников (см. разложение карбоната при получении жидкого стекла, см. сжигание нефти или газа в форкамере сажевых реакторов, а также частичное сжигание сырья для сажи при образовании сажи) все больше возрастают потребность в производстве промышленных продуктов на основе возобновляемого сырья. В случае возобновляемого сырья весь углерод

²⁵ происходит из атмосферного углекислого газа. Таким образом, при рекуперации энергии из возобновляемого сырья баланс по диоксиду углерода является по существу нейтральным. В случае утилизации возобновляемого сырья при получении не выделяется ископаемого углерода, и даже атмосферный углерод не связывается в углеродсодержащем материале, по крайней мере в течение использования

³⁰ соответствующих продуктов.

Ниже описывается зернистый углеродный материал на основе возобновляемого сырья, подходящий, например, для использования в качестве наполнителя, который обладает удивительно хорошими свойствами при применении в качестве наполнителя в эластомерах по сравнению с классически получаемыми наполнителями сажей и

³⁵ кремниевой кислотой.

Ниже описываются значения использующихся в настоящем документе терминов.

Наполнитель представляет собой зернистое твердое вещество, которое добавляют в эластомеры, термопласти или реактопласти. В зависимости от свойств наполнителя, например, при добавлении к эластомерам, на резинотехнические свойства сшитой

⁴⁰ (например, путем вулканизации) резиновой смеси влияют в разной степени путем добавления наполнителя перед сшивкой, как правило, вместе с другими добавками.

Типичным наполнителем является кремниевая кислота. Под кремниевой кислотой подразумевается главным образом осажденная кремнекислота, которая применяется в основном в резиновых изделиях. Наряду с этим существует также пирогенная

⁴⁵ кремниевая кислота.

Другим типичным наполнителем является сажа. При этом всегда имеется в виду промышленная сажа, то есть технически целенаправленно полученная сажа с заданными свойствами. Сажу получают преимущественно посредством неполного сжигания или

пиролиза. Под сажей в настоящем документе не имеются в виду побочные продукты сгорания, как в случае дизельной сажи или сажи дымовых труб.

Армирующее действие сажи и/или кремниевой кислоты сильно коррелирует с размером первичных частиц наполнителя. Размер первичных частиц напрямую связан с удельной поверхностью.

В связи с этим сажу с низкой площадью поверхности называют неактивной сажей, сажу со средней площадью поверхности - полуактивной сажей, а сажу с высокой площадью поверхности называют активной сажей, причем под активностью здесь имеется в виду степень армирующего эффекта соответствующей сажи в каучуке. См. в

10 этой связи также стандарт ASTM D 1765. Обычно неактивная сажа имеет поверхность по БЭТ $<30 \text{ м}^2/\text{г}$, полуактивная сажа $30-70 \text{ м}^2/\text{г}$ и активная сажа от 90 до $>150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Важность поверхности как ведущего параметра выражается также в том, что первая цифра в обозначении сажи по ASTM отражает размер частиц и, соответственно, поверхность. В случае кремниевой кислоты эта дифференциация выражена слабее.

15 Кремниевая кислота с заметным армирующим эффектом обычно имеет поверхность по БЭТ $>100 \text{ м}^2/\text{г}$. Под наполнителем далее имеется в виду продукт, который достигает эффективности по меньшей мере неактивной сажи. Эффективность, которая сравнима с эффективностью по меньшей мере неактивной сажи, далее будет также называться армирующим эффектом. Типичной неактивной сажей является сажа N990.

20 Поверхность частиц складывается из наружной и внутренней поверхностей. Соответствующим измеряемым параметром является удельная поверхность зернистого материала. Удельную поверхность можно измерить как наружную поверхность с помощью метода *statistical thickness surface area* (статистическая площадь поверхности слоя), сокращенно STSA, или как суммарную площадь наружной и внутренней 25 поверхности посредством адсорбции азота согласно Брунауэру, Эммету и Теллеру, сокращенно БЭТ. Разница между внутренней и наружной поверхностью возникает по существу из-за пористости материала. Внутренняя поверхность учитывает, наряду с окружающей частицы поверхностью, также поверхность, которая находится в порах. Так, крупнодисперсный материал, который имеет сравнительно низкую наружную 30 поверхность (то есть STSA-поверхность), имеет, тем не менее, высокую суммарную поверхность (то есть поверхность по БЭТ), складывающуюся из наружной и внутренней поверхности, если он является высокопористым.

Таким образом, для описания тонкодисперсности материала через значения удельной 35 поверхности, строго говоря, следует использовать только STSA-поверхность. Напротив, разность "поверхность по БЭТ минут STSA-поверхность" является мерой пористости тонкодисперсных материалов, так как она представляет собой площадь поверхности пор. Чем меньше эта разность, тем менее пористым является материал. В случае непористых материалов метод БЭТ также хорошо описывает тонкодисперсность.

40 Определение поверхности по БЭТ и STSA-поверхности осуществляют в соответствии со стандартом ASTM D 6556-14. В отличие от этого, в настоящем изобретении подготовку образцов /дегазацию для измерений поверхности STSA и БЭТ проводят при 150°C .

Методы и их значение описаны также в монографии "Технология каучука" 45 ("Kautschuktechnologie", Fritz Röthemeier, Franz Sommer, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München 2013) на странице 289 на примере классической сажи. Важнейшим методом определения удельной поверхности является измерение адсорбции азота согласно Брунауэру, Эммету и Теллеру (метод БЭТ). При этом сначала образец сажи нагревают в вакууме, чтобы удалить адсорбированные на поверхности вещества. После охлаждения

образец обрабатывают азотом при температуре кипения (77К) и определяют абсорбировавшийся объем, а также соответствующее равновесное давление паров. При низких давлениях сначала образуется мономолекулярный слой, на который при повышении давления накладываются следующие слои. Удельную поверхность можно определить через оценку изотермы адсорбции по методу БЭТ при парциальном давлении азота от 0,1 до 0,3. Для обычных исследований достаточно одноточечных измерений.

Оценка поверхности по адсорбции N₂ дает для микропористой сажи более завышенную поверхность, так как молекулы азота могут также проникать в поры. Этот эффект можно предотвратить, применяя поверхностно-активные вещества, которые крупнее пор (метод СТАВ), или определяя адсорбцию N₂ при более высоких парциальных давлениях (0,2-0,5) и проводя последующую оценку (метод STSA).

Метод STSA (Statistical Thickness Surface Area): при анализе используются те же измеряемые параметры, что и в методе БЭТ, однако измерения проводят при более высоких парциальных давлениях (0,2-0,5). Метод STSA базируется на так называемом методе оценки "t-plot" де Бура, позднее модифицированном Маже. При этом исходят из того, что адсорбция локально происходит по-разному на разных высотах укладки и поэтому имеет статистическую толщину. STSA-поверхность также указывают в м²/г, она является мерой "наружной" поверхности частиц сажи, однако прежде всего это есть мера активной по отношению к каучуку поверхности.

При сравнении эффективности сажи или кремниевой кислоты в сшитых резиновых изделиях ввиду известной зависимости между удельной поверхностью и эффективностью имеет смысл сравнивать наполнители с близкой удельной поверхностью. Под близкими поверхностями здесь и далее имеется в виду, что значения поверхности по БЭТ непористых материалов или значения STSA-поверхности отличаются друг от друга не более чем на примерно 10-20 м²/г.

Сажа и кремниевая кислота образованы из первичных частиц. Они существуют не изолированно, но могут, при графическом представлении в виде заметных геометрических структур, вырастать до агрегатов, причем рост осуществляется через образование сильных химических связей. Кроме того, агрегаты могут быть ассоциированы в агломераты, но при этом соединение нескольких агрегатов в агломераты протекает через слабые силы. Агломераты можно разрушить диспергированием. Степень агрегирования раньше описывали через поглощение дибутилфталата (DBP), а в последнее время через маслопоглощение. Детали можно найти в ASTM D 2414. Говорят также о коэффициенте маслопоглощения, сокращенно OAN от английского *oil absorption number*. Высокое значение поглощения DBP или масла отличает материал с сильно разветвленными агрегатами. Прежде всего в случае сажи, так называемая структура имеет прямое влияние на ее усиливающий эффект.

Эффективность сажи или кремниевой кислоты в области каучуков устанавливают, как правило, через измерение резинотехнических параметров. Резинотехнические параметры описывают определенные свойства резиновой смеси в сшитом, например, вулканизованном состоянии. Таким образом, в настоящем документе под резиновыми изделиями следует понимать готовые изделия из каучука после их сшивки, соответственно вулканизации. Эти готовые резиновые изделия в настоящем документе называются также резиновыми деталями, формовками, изделиями из эластомерного материала или каучуковыми продуктами. Из-за широкого разнообразия резиновых деталей в самых разных областях применения существует большое число разных параметров для описания резиновых деталей. В зависимости от области применения

значения параметра, указанные как положительные, могут оцениваться как отрицательные в других условиях. В качестве резинотехнических параметров преимущественно используются прочность при растяжении (ASTM D 412, DIN 53504), прочность при разрыве (DIN 53455), а также значения напряжения при удлинении 50%, 5 100%, 200% и 300% (DIN 53504), далее называемые также соответственно модулем 50%, модулем 100%, модулем 200% или модулем 300%. Кроме того, определенную роль может играть, например, твердость (ASTM D 2240). Для этих параметров положительными считаются высокие, однако, не слишком высокие значения.

В качестве следующего резинотехнического параметра используется коэффициент

10 потерь $\text{tg}\delta$ как частное от деления модуля потерь E'' на модуль накопления E' эластомерного материала. Различают значения $\text{tg}\delta$ в области высоких температур, в частности, $\text{tg}\delta$ при 60°C, и $\text{tg}\delta$ в области более низких температур, в частности, $\text{tg}\delta$ при 0°C. Тогда как $\text{tg}\delta$ при 60°C позволяет судить о трении качения шины, $\text{tg}\delta$ при 0°C используется для оценки сцепления шины с мокрой дорогой. В этой связи для $\text{tg}\delta$ при 15 60°C предпочтительны более низкие значения, а для $\text{tg}\delta$ при 0°C высокие значения. Значения $\text{tg}\delta$ определяют в ходе динамического механического анализа (*temperature sweep, температурная развертка*). Динамический механический анализ (DMA) в описываемом здесь случае осуществляют на призматических профилях с размерами 2×10×35 мм для изменения температуры на динамическом механическом термическом 20 спектрометре Eplexor 150N.

Необработанная кремниевая кислота является наполнителем с полярными функциональными группами, который может препятствовать сшивке в системах, сшиваемых серой. Препятствия сшиванию серой могут быть обусловлены, например, адсорбцией вспомогательных вулканизирующих добавок на полярных функциональных

25 группах на поверхности наполнителя. Кроме того, разные поверхностные энергии полимера и наполнителя могут, например, препятствовать хорошей дисперсии наполнителя в полимере и при повторном нагревании смеси (например, при вулканизации) могут привести к нежелательной повторной агломерации уже диспергированных частиц наполнителя (так называемая флокуляция наполнителя).

30 Это является исходной точкой для добавления реагентов к кремниевой кислоте. В простейшем случае полярные группы кремниевой кислоты приводят в реакцию с подходящими щелочными соединениями, в результате чего эти группы деактивируются или маскируются. В результате активируется функция самой кремниевой кислоты как усиливающего наполнителя, т.е. химия поверхности кремниевой кислоты в результате

35 этой активации или маскировки подстраивается к химии поверхности полимера. В этой связи смотри публикацию Fritz Röthemeier, Franz Sommer, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München 2013, S. 301-302.

Для улучшения резинотехнических свойств кремниевая кислота применяется, как правило, вместе со связующими реагентами. Связующие реагенты представляют собой

40 бифункциональные соединения, которые связываются, с одной стороны, с кремниевой кислотой, а с другой стороны с каучуком, и в результате можно создать соединение между кремниевой кислотой и каучуком. Это особенно важно, так как кремниевая кислота и каучук химически не совместимы друг с другом. Типичным связующим реагентом при использовании кремниевой кислоты в каучуке является бис (триэтоксипропилсилил)тетрасульфид.

В области пластмасс используются промоторы адгезии, которые также служат для соединения между полимером и другими компонентами, которые могут представлять собой другой полимер или наполнитель. В настоящей заявке промотор адгезии также

считается связующим реагентом.

При характеристизации порошков часто указывают также размер зерна или гранулометрическое распределение. Их определяют преимущественно методом лазерной дифракции или ситовым анализом. Как правило, указывается, какая процентная доля от числа (распределение Q0) или объема (распределение Q3) частиц имеет определенный геометрический размер в расчете на полное количества частиц. Данные обычно приводятся в мкм. При этом под размером зерна понимается размер частиц, присутствующих в конкретных условиях как индивидуальные частицы. Он зависит от диспергирующей среды и качества дисперсии. Размер зерна не различает частицы как результат макроскопического слеживания, например, за счет посторонних примесей, частицы как результат микроскопической агломерации при недостаточной энергии дисперсии или частицы в виде отдельных агрегатов или первичных частиц. Он указывает размер тела, ограниченного снаружи, даже если оно, возможно, состоит из нескольких соединенных частей. Зная плотность материала (объемную плотность), из распределения по объему можно рассчитать распределение по массе.

Морфология наполнителей может быть волокнистой, пластинчатой или сферической. В качестве критерия отличия можно использовать отношение длины к диаметру. Размер в разных пространственных направлениях определяют для этого, например, электронно-микроскопическими методами измерения (TEM, REM). Часто говорят также о коэффициенте формы, являющемся отношением наибольшего размера к наименьшему. Его можно указать как в форме отношения x:y, так и в форме рассчитанного частного. Таким образом, сфера имеет коэффициент формы в виде рассчитанного частного, равный 1, эллипсоидная структура примерно 1,5-2, а волокнистая структура более 10.

Обычная сажа, полученная из сырья ископаемого происхождения, то есть на основе каменноугольной смолы, природного газа или нефти, называется далее классической сажей. Напротив, если сажа была получена из возобновляемого сырья, то говорят о биогенной саже.

Сырьем ископаемого происхождения являются прежде всего все вещества, полученные из нефти, такие как дистилляты, остатки дистилляции, или компоненты нефти, обработанные способом крекинга. К ископаемому сырью относятся также все продукты, образующиеся при дистилляции, коксовании или сжижении бурого угля, каменного угля или антрацита. Природный газ также является ископаемым сырьем. Общим для всех ископаемых источников углерода является то, что содержание в них ¹⁴C имеет значение ниже, чем в возобновляемом сырье, так как они больше не принимают участия в непрерывном изотопном обмене.

Напротив, к возобновляемому сырью относятся все продукты, получаемые при непосредственном использовании растений или животных. Если речь идет о процессе получения сажи, то это могут быть преимущественно растительные масла или животные жиры. В более широком смысле и, таким образом, в контексте настоящей заявки, сюда относится любая биомасса.

Биомассой называют все органические вещества, которые становятся доступными в результате использования растений или животных или которые накапливаются как отходы от этого использования, включая полученные или отделенные из них дочерние продукты и отходы. В качестве типичных форм биомассы можно, без ограничения указанным, назвать древесину, солому, сахар, крахмал, растительное масло, листву, скорлупу, багассу, пустые соплодия, растительные отходы, зеленые отходы или органические бытовые отходы. Обычно биомассой называют органический материал, который имеет более короткое время регенерации, чем торф. В частности, сюда

относятся также отходы от промышленного использования растений. Например, в целлюлозно-бумажной промышленности перерабатывают большие количества древесины, при котором скапливаются лигносодержащие отходы, такие как черный щелок. Общим для всех видов биомассы является то, что содержание ^{14}C в ней имеет более высокое значение, чем в ископаемом сырье, так как она участвует в непрерывном изотопном обмене.

Одним из видов биомассы является лигнин, который образуется в некоторых процессах переработки древесины. Лигнин является природным полимером, который можно получить преимущественно из таких основных структурных компонентов как кумариловый, конифериловый и синапиловый спирт. В зависимости от способа переработки древесины он образуется в больших количествах в виде KRAFT-лигнина, как правило, растворенного в черном щелоче, гидролизного лигнина или лигносульфоната. В зависимости от величины pH в соответствующем процессе обработки атомы водорода в типичных для лигнина гидроксильных группах могут быть пропорционально заменены катионами металлов. В принципе, лигносульфонат уже является химическим производным лигнина, так как он содержит дополнительные сульфонатные группы, введенные во время обработки.

HTC является сокращением от гидротермальной карбонизации (HydroThermal Carbonization). При этом речь идет об обработке вещества в водной фазе под давлением и при повышенной температуре. Благодаря повышенному давлению можно осуществить реакции в жидкой воде, температура которой намного превышает 100°C, то есть выше точки кипения воды при нормальном давлении.

Согласно уровню техники, наполнители с армирующим эффектом применяются в основном для улучшения резинотехнических свойств резиновых изделий. Двумя наиболее широко распространенными наполнителями для применения в области каучуков являются сажа и кремниевая кислота. Сажу почти исключительно получают из ископаемого сырья. Так как предлагаемый изобретением продукт представляет собой зернистый углеродный материал, применимый, например, в качестве наполнителя и получаемый из возобновляемого сырья, классическая сажа, добываемая из ископаемого сырья, не является в этом отношении частью современного уровня техники. Кремниевая кислота представляет собой наполнитель, получаемый из неорганических соединений кремния. Поэтому кремниевые кислоты также не относятся к уровню техники.

Объектом исследований является разработка альтернативных наполнителей из возобновляемого сырья. Основная часть этой программы исследований направлена на максимально возможное воспроизведение свойств сажи путем облагораживания возобновляемого сырья. Это относится, в частности, к содержанию углерода, которое устанавливают, как правило, выше 90%, но также к содержанию графитового углерода. Поэтому созданные в результате материалы можно также назвать биосажей или *bio-based Carbon Black*. Чаще всего параллельной целью является создать наполнитель из возобновляемого сырья, который по меньшей мере частично может заменить классическую сажу. Кроме того, предпринимаются исследовательские усилия, направленные на прямое применение возобновляемого сырья в качестве наполнителя, при необходимости после очистки, фракционирования или измельчения.

Например, из WO 2010/043562 A1 известно, что сажу можно также получить из возобновляемого сырья. Описанная сажа как наполнитель при особенно узком распределении агрегатов по размеру должна прежде всего иметь улучшенный модуль в областях применения каучука. Сажа, охарактеризованная в WO 2010/043562 A1, в отношении своих основных свойств соответствует классической саже N220 и N375.

Сажу, описанную в указанном документе, получают классическим печным способом, при этом в форкамере используют природный газ, и происходит выделение ископаемого углерода. Сажа, полученная этим способом, имеет содержание серы не выше 2,5%, содержание летучих компонентов согласно DIN 53552 не выше 2,5% и, таким образом, 5 содержание С приблизительно более 95% углерода.

В WO 2014/096544 A1 заявлен углеродный продукт, который образован из пористых углеродных частиц с поверхностью более $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним объемом пор менее 1 мл/г, которые, в свою очередь, состоят из первичных частиц, таких как агрегаты, имеющих размер менее 250 нм. Углеродный продукт получают путем гидротермальной 10 карбонизации биоматериала, содержащего более 40% углерода в расчете на сухое вещество. В качестве исходного материала указываются лигнин, танин и бетулин, гидролизный лигнин, продукты, образованные при производстве бумаги, плит, биотоплива или продукты пивоварения. Содержание углерода в продуктах, описанных 15 в примерах, составляет при этом от 77,31% до 86,44%. Указанное в примерах сильное обогащение материала углеродом означает, что он должен быть обеднен другими элементами, прежде всего кислородом и водородом. Это неизбежно приводит к тому недостатку, что обедняется химия поверхности материала, то есть на поверхности находится меньше функциональных групп. Меньшее количество поверхностных групп 20 отрицательно сказывается на возможных механизмах присоединения к полимеру.

Известно также о прямом введении в резиновые смеси такого возобновляемого сырья, как лигнин или производные лигнина, как без, так и со связующими реагентами, чтобы повлиять на резинотехнические свойства в сшитом состоянии.

Так, в документе DE10/2008 050966 A1 описывается резиновая смесь, содержащая производное лигнина, более конкретно, производное лигносульфокислоты, вплоть до 25 щелочных или щелочноземельных солей лигносульфокислоты. Резиновая смесь, полученная при использовании этого производного лигносульфокислоты, может также содержать сажу или кремнезем. Заявка притягивает также на шины из вышеназванной резиновой смеси. Как показывают примеры, описанные в DE10/2008 050966 A1, недостатком является то, что производные лигнина всегда используются в дополнение 30 к 40 phr сажи или 80 phr кремнезема /5phr сажи. Термин «кремнезем» в этой работе применяется для обозначения кремниевой кислоты. Таким образом, улучшение резинотехнических параметров достигается только в комбинации с классическими наполнителями.

Что касается использования возобновляемого сырья в резиновых смесях с поддержкой 35 связующими реагентами можно, в частности, воспользоваться опытом по применению кремниевой кислоты.

О кремниевой кислоте в принципе известно, что в сшиваемых серой системах 40 наполнители с полярными функциональными группами, как, например, необработанная кремниевая кислота, мешают сшивке. В то же время известно, что эту помеху можно смягчить добавлением подходящих реагентов, таких как амины или гликоли.

Функциональные группы блокируются или маскируются. Смотри в этой связи: Fritz Röthemeier, Franz Sommer, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München 2013, S.301-302.

Для случая армирования кремниевой кислотой известно, что действие кремниевой 45 кислоты можно значительно улучшить связующими реагентами. При этом используются функциональные аллоксисиланы, которые, с одной стороны, при смешении с аллоксисилановой группой могут связываться с кремниевой кислотой с образованием связи Si-O-Si и позднее с другой группой во время вулканизации, при необходимости с участием добавляемой серы в каучуковый полимер. В качестве армирующих светлых

наполнителей подходят кремниевая кислота и силикаты. Обработка кремниевой кислоты силанами существенно улучшает механические и технологические свойства (смотри Fritz Röthemeier, Franz Sommer: Kaushchuktechnologie, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München 2013, Seite 112-113, Kapitel 2.5.4.3 Füllstoffe).

⁵ Аналогично, известно о применении силана как связующего реагента в случае возобновляемого сырья, которое должно использоваться в качестве наполнителя.

Так, в заявке EP 2223928 A1 описывается функционализированный лигнин, причем содержащиеся в лигнине группы реагируют с функционализирующими агентами, и эти агенты могут быть ангидридами, сложными эфирами и силанами. Кроме того, описана ¹⁰ резиновая смесь, которая в качестве наполнителя содержит функционализированный лигнин, при необходимости в смеси с классической сажей или кремниевой кислотой и, необязательно, связующий реагент для функционализированного лигнина или для кремниевой кислоты.

Известно также о получении тонкодисперсных материалов (которые можно ¹⁵ применять как наполнители) путем гидротермальной карбонизации (HTC).

Например, можно сослаться на документ WO 2014/122163 A1, который описывает способы получения обогащенного углеродом материала из биомассы, полученный биоматериал и его применение. Исходный лигноцеллюлозный материал обрабатывают при повышенной температуре, предпочтительно при максимум 120-320°C, в условиях ²⁰ парциального окисления, т.е. при подстехиометрическом присутствии кислорода, предпочтительно в диапазоне 0,15-0,45 моль/кг сухого лигноцеллюлозного материала, и после открывания реактора факультативно отделяют твердые продукты от реакционной смеси. Исходный материал имеет влагосодержание от 10% до 70% и размер от 0,2 до 100 нм. Приложенное давление составляет от 1 до 100 абсолютных бар. В ²⁵ качестве продолжительности реакции указано 2-500 мин. Предпочтительно используется 0,1-1 кг воды или пара на кг лигноцеллюлозы. Концентрацию углерода повышают на 8-25%. Полученный материал содержит максимум 45-60% углерода, около 5-8% водорода и 35-50% кислорода. В качестве применения указано только сжигание, в частности, в измельченном состоянии для пылеугольной топки.

³⁰ Кроме того, известен способ получения карбонизованного лигнина с заданным гранулометрическим распределением из лигносодержащей жидкости, согласно которому лигносодержащую жидкость подвергают гидротермальной карбонизации, в результате чего лигнин превращается в карбонизованный лигнин, и карбонизованный лигнин отделяют от жидкости, содержащей карбонизованный лигнин, лигносодержащую ³⁵ жидкость подвергают гидротермальной карбонизации при температурах в диапазоне от примерно 150°C до примерно 280°C, и гранулометрическое распределение карбонизованного лигнина корректируют путем подбора концентрации ионов H⁺ в лигносодержащей жидкости перед и/или во время гидротермальной карбонизации.

⁴⁰ Таким образом, известно, что установкой концентрации ионов H⁺ в лигносодержащей жидкости можно влиять на гранулометрическое распределение получаемых продуктов, т.е. на размер агломератов.

Задачей изобретения является разработка зернистого углеродного материала из ⁴⁵ возобновляемого сырья, применимого, например, в качестве наполнителя, который, будучи введен, например, в резиновые смеси, после их сшивки демонстрирует резинотехнические свойства, сравнимые как в отношении размеров зерна, так и в отношении поверхности БЭТ/STSA, со свойствами классической сажи. Кроме того, задачей изобретения является разработка способа, эффективного с точки зрения использования энергии и вспомогательных веществ, которым можно получать материал

согласно изобретению.

Эта задача решена посредством зернистого углеродного материала с отличительными признаками пункта 1 и способа его получения с отличительными признаками пункта 9 формулы изобретения.

5 Соответственно, предлагается зернистый углеродный материал, получаемый из возобновляемого сырья, в частности, из лигносодержащей биомассы, со следующими отличительными признаками:

10 - содержание ^{14}C , которое соответствует содержанию в возобновляемом сырье, предпочтительно более 0,20 Бк/г углерода, особенно предпочтительно более 0,23 Бк/г углерода, но предпочтительно в любом случае меньше 0,45 Бк/г углерода,

15 - содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество от 60 мас.% до 80 мас.%,

- STSA-поверхность по меньшей мере $5 \text{ m}^2/\text{г}$ до максимум $200 \text{ m}^2/\text{г}$, и

15 - коэффициент маслопоглощения (OAN) от 50 мл/100г до 150 мл/100г.

Как упоминалось выше, в качестве возобновляемого сырья предпочтительно применяется лигносодержащая биомасса, в данном случае, в частности, лигносодержащая биомасса с содержанием лигнина Клосона более 80% (для определения доли лигнина применяется способ Клосона, в котором полисахариды разлагаются 20 двухстадийным кислотным гидролизом и затем выделяют оставшийся лигнин как лигнин Клосона). Лицо образуется как побочный продукт процессов фракционирования древесной биомассы. В процессе фракционирования лигнин, как правило, либо переводят в раствор и затем отделяют от нерастворимых компонентов древесной биомассы (например, сульфатный способ), либо древесную биомассу 25 деполимеризуют таким образом, чтобы лигнин оставался преимущественно как твердое вещество (например, гидролизный способ). Соответственно, в зависимости от типа процесса фракционирования лигнин или остается растворенным в лигносодержащей жидкости, например, черном щелоче, или, как правило, находится в виде механически дегидратированного твердого вещества. Если лигнин растворен в лигносодержащей 30 жидкости, то лигнин можно высадить из нее, как правило, с использованием, например, кислот или кислотных газов и получить как механически дегидратированное твердое вещество (ср., например, способ LignoBoost).

Содержание ^{14}C , которое соответствует содержанию в возобновляемом сырье, отличает обсуждаемый зернистый углеродный материал, применимый, например, в 35 качестве наполнителя в эластомерах, термо- или реактопластиках, от классической сажи, полученной на основе ископаемого сырья. В настоящей заявке зернистый углеродный материал имеет содержание ^{14}C более 0,20 Бк/г углерода, особенно предпочтительно более 0,23 Бк/г углерода, но предпочтительно всегда меньше 0,45 Бк/г углерода.

40 Содержание ^{14}C в биомассе, выращенной в 1950 году, то есть в начале широких испытаний ядерного оружия человечеством, составляло 0,226 Бк/г углерода. В период испытаний ядерного оружия оно возросло до 0,42 Бк/г углерода и к настоящему времени снова почти вернулось к исходному уровню. В 2009г. было измерено 0,238 Бк/г углерода. Следовательно, чтобы различить углеродный материал согласно изобретению и 45 материалы с искусственно повышенным содержанием ^{14}C , следует указать, что содержание ^{14}C в углеродном материале согласно изобретению составляет не более 0,45 Бк/г углерода.

Содержание углерода (в расчете на беззольное сухое вещество), составляющее от

более 60 мас.% до менее 80 мас.%, предпочтительно от более 65 мас.% до менее 75 мас.%, более предпочтительно от более 68 мас.% до менее 74 мас.%, еще более предпочтительно от более 70 мас.% до менее 73 мас.% (определенено согласно элементному анализу в соответствии с DIN 51732; зольность согласно DIN 51719 при 815°C) отличает рассматриваемый зернистый углеродный материал, подходящий для применения в качестве наполнителя, от напрямую используемого возобновляемого сырья, такого как древесная мука и т.д., которое типично имеет более низкое содержание углерода. Далее, содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество, составляющее от более 60 мас.% до менее 80 мас.%, отличает зернистый углеродный материал согласно изобретению от продуктов, полученных из возобновляемого сырья, например, фракционированием, экстракцией, дистилляцией или кристаллизацией, таких как сахар, крахмал, целлюлоза и т.д., которые обычно имеют более низкое содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество, 40-50 мас.%. Кроме того, зернистый углеродный материал согласно изобретению в предпочтительных вариантах его осуществления отличается от лигнина, который был выделен из биомассы сульфатным способом и который типично имеет содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество 65 мас.%.

Кроме того, содержание углерода, рассчитанное на беззольное сухое вещество, в интервале от более 60 мас.% и до менее 80 мас.%, отличает зернистый углеродный материал согласно изобретению от классической сажи, получаемой в обычных процессах производства сажи, или от вариантов биогенной сажи, которую получают как обычными способами получения сажи, так и, например, пиролизом, парциальным окислением, карбонизацией или аналогичными способами, и которая имеет более высокое содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество, например, около 95% и больше. И в случае высокоокисленной сажи с содержанием летучих компонентов, определенным согласно DIN 53552 при 950°C, 20% и дополнительными 2,5% серы содержание углерода, рассчитанное на беззольное сухое вещество, ориентировочно превышает 88%.

Преимуществом низкого по сравнению с сажей содержания углерода в рассматриваемых продуктах является то, что функциональность поверхности, обусловленная возобновляемым сырьем, частично сохраняется и может с выгодой использоваться при применении, например, посредством связующих реагентов.

Кроме того, STSA-поверхность, составляющая от по меньшей мере 5 м²/г и до максимум 200 м²/г, предпочтительно от 8 м²/г до 100 м²/г, отличает зернистый углеродный материал согласно изобретению от непористого лигнина или непористого зернистого материала, который был получен гидротермальной карбонизацией и который обычно имеет поверхность по БЭТ менее 2 м²/г, причем STSA-поверхность, как правило, не измеряемая, естественно, лежит чуть ниже.

Далее, зернистый углеродный материал согласно изобретению отличается от зернистых материалов из возобновляемого сырья, которые имеют высокую удельную поверхность по БЭТ вследствие их высокой пористости, как, например, пиролизный уголь, уголь, полученный парциальным окислением, уголь, полученный гидротермальной карбонизацией, и активированный уголь, тем, что зернистый углеродный материал согласно изобретению по существу не имеет пор и является очень тонкодисперсным, что следует из его STSA-поверхности.

В одном варианте зернистого углеродного материала согласно изобретению STSA-поверхность имеет значения от 10 м²/г до 80 м²/г, предпочтительно от 12 м²/г до 70

$\text{m}^2/\text{г}$, более предпочтительно от $15 \text{ m}^2/\text{г}$ до $70 \text{ m}^2/\text{г}$, особенно предпочтительно от $20 \text{ m}^2/\text{г}$ до $70 \text{ m}^2/\text{г}$.

Предпочтительно, поверхность по БЭТ зернистого углеродного материала согласно изобретению отличается от STSA-поверхности всего не более чем на 20%,
5 предпочтительно не более чем на 15%, более предпочтительно не более чем на 10%.

Предпочтительно, объем пор зернистого углеродного материала составляет $< 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$,
10 более предпочтительно $< 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, особенно предпочтительно $< 0,005 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, зернистый углеродный материал согласно изобретению отличается от тонкодисперсных пористых материалов, таких, например, как молотый биогенный пылевидный активированный уголь, который наряду с поверхностью по БЭТ, как правило, более $500 \text{ m}^2/\text{г}$, может также иметь STSA-поверхность максимум $10 \text{ m}^2/\text{г}$.

Преимуществом высокой по сравнению с лигнином и НТС-углями STSA-поверхности является высокая тонкодисперсность продуктов, которая позволяет высокую степень взаимодействий между рассматриваемым продуктом и, например, полимерами.

Преимуществом почти полного отсутствия пористости в рассматриваемых продуктах является, например, то, что в отличие от использования пористых углеродных материалов, добавки и сшивающие реагенты не смогут потерять свою эффективность из-за попадания в поры.

Однако предпочтительно, чтобы средний размер первичных частиц зернистого углеродного материала был ограничен значением более 8 нм, предпочтительно более 10 нм, более предпочтительно более 15 нм.

Первичные частицы зернистого углеродного материала предпочтительно имеют гетерогенное распределение по размерам. Соответственно, фракция более мелких частиц имеет размер более 8 нм, предпочтительно более 10 нм, более предпочтительно более 15 нм и до 250 нм. Фракция более крупных частиц имеет размеры выше 250 нм.

Предпочтительно, первичные частицы вырастают в агрегаты, вследствие чего размер первичных частиц отличается от размера агрегатов. При этом размер первичных частиц предпочтительно составляет менее 250 нм. В этом предпочтительном случае первичные частицы меньше, чем агрегаты, предпочтительно в среднем по меньшей мере в два раза, более предпочтительно в среднем по меньшей мере в 4 раза. Для ясности следует добавить, что и в этом предпочтительном варианте осуществления первичные частицы могут присутствовать по отдельности и в таком случае теоретически могут быть приравнены к агрегатам. Однако в указанном предпочтительном варианте осуществления это имеет место редко, предпочтительно в менее чем 25%, более предпочтительно в менее чем 20%, особенно предпочтительно в менее чем 15% случаев. Это относится, в частности, к первичным частицам с размером более 250 нм.

Так как размер первичных частиц и агрегатов невозможно определить через измерения размера зерен, например, методом лазерной дифракции или ситовым анализом, или такие измерения недостаточно доступны, для определения этого параметра можно воспользоваться, например, снимками в растровый электронный микроскоп.

Коэффициент маслопоглощения (OAN) в интервале от 50 до 150 мл/100г отличает зернистый углеродный материал согласно изобретению от углеродных материалов, получаемых, например, размолом или паровзрывным распылением, которые из-за отсутствия агрегатов или их разрушения в процессе размола имеют более низкие значения OAN.

В следующем варианте зернистого углеродного материала по изобретению параметр

OAN составляет от 65 мл/100г до 150 мл/100г, более предпочтительно от 70 мл/100г до 130 мл/100г, еще более предпочтительно от 75 мл/100г до 130 мл/100г, особенно предпочтительно от 80 мл/100г до 120 мл/100г. Параметр OAN определяют в соответствии со стандартом ASTM D 2414-00.

⁵ Преимуществом высокого коэффициента маслопоглощения по сравнению с углеродными продуктами с более низким коэффициентом маслопоглощения является наличие агрегатов, которые благоприятно влияют на взаимодействия между указанным зернистым углеродным материалом и, например, полимерами.

¹⁰ В одном варианте зернистый углеродный материал согласно изобретению имеет влагосодержание менее 5 мас.%, предпочтительно менее 3 мас.%, более предпочтительно менее 2 мас.%. Указанное низкое влагосодержание, или сухое состояние, углеродного материала позволяет вводить его, например, в качестве наполнителя в полимеры, так как предотвращается образование пузырьков пара при высокой температуре. Кроме того, повышенная влажность углеродного материала препятствовала бы использованию ¹⁵ связующих агентов.

¹⁰ В следующем варианте осуществления 15%-ная суспензия зернистого углеродного материала в дистиллированной воде имеет электропроводность менее 5 мСм/см, предпочтительно менее 3 мСм/см и особенно предпочтительно менее 2 мСм/см. Электропроводность (определенная как проводимость измерительного зонда прибора ²⁰ РСЕ-PHD1 при температуре 20-25°C) служит в настоящем документе мерой ионности, или концентрации ионов, в частности, ионов, выбранных из группы, содержащей Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , HS^- . Преимуществом низкой проводимости является малое содержание водорастворимых ионов, которые можно было бы удалить из ²⁵ рассматриваемого продукта при использовании, например, в полимерах.

²⁰ Кроме того, в одном варианте осуществления зернистого углеродного материала его 15%-ная суспензия в дистиллированной воде имеет значение pH > 6, предпочтительно > 7, более предпочтительно > 8. Предпочтительно, значение pH 15%-ной суспензии зернистого углеродного материала в дистиллированной воде меньше 10, более предпочтительно меньше 9. Преимуществом нейтрального или чуть щелочного pH ³⁰ рассматриваемого продукта является, например, его хорошая совместимость с другими компонентами полимерной смеси.

³⁵ Выгодно также, если зернистый углеродный материал согласно изобретению имеет отношение сигналов D/G в спектре комбинационного рассеяния, использующееся как мера содержания графитового углерода, от 0,20 до 0,90, предпочтительно от 0,40 до 0,75, более предпочтительно от 0,45 до 0,70.

В качестве меры содержания графитового углерода в материале можно использовать отношение площадей D/G полосы D и полосы G в спектре комбинационного рассеяния.

⁴⁰ Полоса D (*disorder band*) соответствует диапазону от более 1300 cm^{-1} до примерно 1360 cm^{-1} , а полоса G (*graphite band*) соответствует диапазону примерно 1580-1590 cm^{-1} . Для расчета отношения площадей D/G рассчитывают интегралы спектра комбинационного рассеяния по полосе D и по полосе G и затем вставляют в отношение.

⁴⁵ Преимуществом указанного отношения D/G является то, что материал, благодаря наличию в нем графитового углерода, можно использовать в некоторых приложениях как классическую сажу, и, кроме того, благодаря наличию в нем аморфного углерода и связанных с ним элементов, доступны дополнительные функциональные возможности.

В следующем варианте осуществления зернистый углеродный материал согласно изобретению имеет низкую растворимость в щелочном растворе.

Таким образом, зернистый углеродный материал согласно изобретению предпочтительно имеет высокую стойкость к щелочам. Под высокой стойкостью к щелочам в настоящем документе следует понимать, что менее 40%, предпочтительно менее 30%, особенно предпочтительно менее 15%, в частности, менее 10% зернистого углеродного материала согласно изобретению переходит в раствор. Определение стойкости к щелочам предпочтительно осуществляют следующим образом:

- отвешивание сухого твердого зернистого углеродного материала, который до этого дважды промывали дистиллированной водой, используя каждый раз пятикратное количество,
- 10 - суспензирование в дистиллированной воде, чтобы содержание сухих веществ составляло 5%,
- повышение значения pH дистиллированной воды до примерно 9 путем добавления раствора едкого натра,
- повышение до примерно 80°C температуры отрегулированной по pH суспензии обсуждаемого углеродного материала и дистиллированной воды,
- 15 - перемешивание в течение 2 часов в вышеуказанных условиях,
- после охлаждения суспензии до комнатной температуры повторение процесса, начиная с этапа установки pH, до тех пор, пока значение pH после охлаждении суспензии до комнатной температуры не будет снова соответствовать примерно 9,
- 20 - центрифугирование суспензии в течение 15 минут на 9000 оборотах в минуту,
- отделение жидкой фазы и сушка оставшегося твердого остатка, и
- взвешивание сухого остатка.

Стойкость к щелочам (в процентах) определяют, деля сухую массу взвешенного остатка на сухую массу взвешенного зернистого углеродного материала и умножая на 100. Растворимость зернистого углеродного материала (в процентах) определяют путем вычитания стойкости к щелочам из 100.

В этом отношении зернистый углеродный материал согласно изобретению отличается от лигнина тем, что его стойкость к щелочам заметно выше. Это выгодно тем, что зернистый углеродный материал согласно изобретению, например, при применении в качестве наполнителя в резиновых или пластмассовых изделиях, при контакте с водой плохо вымывается из резинового или пластмассового продукта.

Зернистый углеродный материал согласно изобретению предпочтительно имеет сравнимую с кремниевой кислотой химию поверхности. Под сравнимой с кремниевой кислотой химией поверхности имеется в виду, что обсуждаемый углеродный материал имеет высокую плотность OH-групп. В частности, содержание кислорода в безольном зернистом углеродном материале по изобретению составляет от 20 мас.% до 30 мас.%, предпочтительно от 20 мас.% до 25 мас.%.

В этом отношении зернистый углеродный материал согласно изобретению отличается от сажи, которую получают, например, интенсивной карбонизацией (пиролиз, окисление, гидротермальная карбонизация и т.д.) их возобновляемого сырья, тем, что функциональные группы возобновляемого сырья, используемого для получения зернистого углеродного материала по изобретению, по существу не удаляются вследствие термической обработки, но, напротив, остаются доступными для соединения с полимерами или связующими реагентами.

Зольность зернистого углеродного материала, рассчитанная на сухое вещество, предпочтительно больше или равна 1 мас.%, но меньше 8 мас.%, более предпочтительно больше или равна 2 мас.%, но меньше 6 мас.%, еще более предпочтительно больше или равна 3 мас.%, но меньше 6 мас.%, в частности, больше или равна 4 мас.%, но меньше

6 мас.% (зольность согласно DIN 51719 при 815°C).

В следующем варианте зернистого углеродного материала согласно изобретению значение D90 объемного гранулометрического распределения (Q3-распределения) как показателя размера частиц, присутствующих в конкретных условиях в виде

- 5 индивидуальных частиц, составляет менее 30 мкм, предпочтительно менее 20 мкм, более предпочтительно менее 15 мкм, более предпочтительно менее 10 мкм, в частности, менее 5 мкм.
- 10 В следующем варианте зернистого углеродного материала согласно изобретению значение D99 гранулометрического Q3-распределения составляет менее 30 мкм, предпочтительно менее 20 мкм, более предпочтительно менее 15 мкм, более предпочтительно менее 10 мкм, в частности, менее 5 мкм.
- 15 В следующем варианте зернистого углеродного материала согласно изобретению значение D99 гранулометрического Q3-распределения составляет более 1 мкм, предпочтительно более 2 мкм.

Преимуществом указанных выше максимальных значений гранулометрического

- 15 Q3-распределения является то, что зернистый углеродный материал согласно изобретению при применении, например, в полимерах, из-за максимального размера индивидуальных частиц не вызывает дефектов, которые могли бы, например, привести к преждевременному растрескиванию или разрушению полимера или к поверхностным дефектам при экструзии.

- 20 При этом предпочтительно, чтобы средний диаметр сферы, определенный через STSA-поверхность в предположении плотности материала (кажущаяся плотность) 1500 кг/м³, был по меньшей мере в 2 раза, предпочтительно по меньшей мере в 3 раза, более предпочтительно по меньшей мере в 4 раза, в частности, по меньшей мере в 6 раз меньше среднего диаметра D50, определенного из гранулометрического Q3-распределения
- 25 индивидуальных частиц. При этом средний диаметр сферы рассчитывается с помощью следующих формул:

1. STSA-поверхность=площадь сферы/(объем сферы * плотность материала)

2. площадь сферы=π * (средний диаметр сферы)²

30 3. объем сферы=π/6 * (средний диаметр сферы)³

После подстановки выражений 2 и 3 в 1 получается следующее соотношение:

средний диаметр сферы=6/(STSA-поверхность * плотность материала)

Измерение гранулометрического распределения зернистого углеродного материала проводят методом лазерной дифракции в 10%-ной суспензии в дистиллированной воде.

- 35 Перед и/или во время измерения гранулометрического распределения исследуемый образец диспергируют посредством ультразвука до тех пор, пока после нескольких измерений не будет получено стабильное гранулометрическое распределение.

- 40 STSA-поверхность зернистого углеродного материала согласно изобретению предпочтительно по существу не зависит от его гранулометрического Q3-распределения и характеризует масштаб тонкодисперсности первичных частиц.

В одном предпочтительном варианте осуществления зернистый углеродный материал согласно изобретению имеет

- содержание ¹⁴C, которое соответствует содержанию в возобновляемом сырье, предпочтительно более 0,20 Бк/г углерода, особенно предпочтительно более 0,23 Бк/г углерода, но предпочтительно всегда меньше 0,45 Бк/г углерода,
- содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество от 60 мас.% до 80 мас.%,
- STSA-поверхность от по меньшей мере 5 м²/г и до максимум 200 м²/г,

- коэффициент маслопоглощения (OAN) от 50 мл/100г до 150 мл/100г и
- значение D90 гранулометрического Q3-распределения меньше 20 мкм, предпочтительно меньше 15 мкм.

Зернистый углеродный материал согласно изобретению предпочтительно имеет форму, по существу соответствующую форме классической сажи. Сопоставимая с классической сажей форма зернистого углеродного материала по изобретению характеризуется, например, тем, что зернистый углеродный материал

- состоит из малопористых первичных частиц,
- из которых некоторые вырастают до агрегатов,
- которые, в свою очередь, по меньшей мере частично агломерированы.

В этом отношении обсуждаемый зернистый углеродный материал, то есть который подходит, наряду с прочим, для применения в качестве наполнителя, отличается от наполнителей согласно уровню техники, которые получены, например, размолом возобновляемого сырья, тем, что наполнитель имеет четкую структуру, сравнимую со структурой классической сажи. Форму можно установить, например, из снимков, полученных с помощью растрового электронного микроскопа.

Зернистый углеродный материал, использующийся как наполнитель, предпочтительно имеет неволокнистую морфологию, под этим понимается, что его коэффициент формы меньше 10, предпочтительно меньше 5.

В другом предпочтительном варианте осуществления зернистый углеродный материал по изобретению имеет:

- содержание ^{14}C , которое соответствует содержанию в возобновляемом сырье, предпочтительно более 0,20 Бк/г углерода, особенно предпочтительно более 0,23 Бк/г углерода, но предпочтительно меньше 0,45 Бк/г углерода,
- содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество от более 60 мас.% и до менее 80 мас.%,
- STSA от по меньшей мере $5 \text{ m}^2/\text{g}$ и до максимум $200 \text{ m}^2/\text{g}$,
- OAN в интервале 50-150 мл/100г,
- сравнимую с кремниевой кислотой химию поверхности и
- форму, по существу соответствующую форме классической сажи.

Благодаря выгодной комбинации свойств, соответствующих классической саже в отношении ее формы, и свойств, соответствующих кремниевой кислоты в отношении ее химии поверхности, этот предпочтительный вариант осуществления зернистого углеродного материала по изобретению обладает близким к классической саже потенциалом взаимодействия между наполнителем и полимером и позволяет дополнительно расширить этот потенциал взаимодействия посредством механизма, близкого к кремниевой кислоте, например, с помощью связующих реагентов.

Зернистый углеродный материал может применяться, например, в качестве наполнителя или армирующего наполнителя. Зернистый углеродный материал согласно изобретению может использоваться, например, в каучуке и резиновых смесях или в пластмассе.

Следующим объектом изобретения являются полимерные смеси, отличающиеся тем, что они содержат по меньшей мере один полимер и по меньшей мере один зернистый углеродный материал согласно изобретению. Полимеры могут представлять собой термопласти, реактопласти или эластомеры.

Список полимеров, в которые можно вводить зернистый углеродный материал согласно изобретению, указан, например, в заявке WO 2010/043562 A1 со страницы 10, строка 20, до страницы 12, строка 36. Предпочтительные полимеры выбраны из списка

следующих синтетических материалов или каучуков: сложный полиэфир, полиэтилен, полипропилен, полиэфиркарбонаты, полиамиды, полииимида, сложные полиэфирамиды, простые полиэфиримиды, полиуретаны, поливиниловые спирты, поливинилацетаты, поливинилхлориды, полиметакрилаты, полистиролы, сополимер стирола с малеиновым 5 ангидридом, поликаапролактоны, полибутилентерефталаты, полиэпоксиды, целлюлозные продукты, такие как ацетат целлюлозы или нитрат целлюлозы, вулканизированная фибра, полимолочная кислота, полигидроксиалканоаты, хитин, казеин, желатин; формальдегидные смолы, такие как меламиноформальдегидная смола, мочевиноформальдегидная смола, меламинофенольные смолы, фенолформальдегидные 10 смолы; силиконовый полимер, натуральный каучук, бутадиен-стирольные сополимеры, полибутадиен, полизопрен, сополимеры изобутилена с изопреном, сополимеры этилен-пропилен-диен, акрилонитрил-бутадиеновые сополимеры, хлоропрен, фторкаучук или акриловый каучук, а также их смеси.

Следующим объектом изобретения являются резиновые смеси, отличающиеся тем,

15 что они содержат по меньшей мере один каучук и по меньшей мере один зернистый углеродный материал согласно изобретению.

Зернистый углеродный материал может использоваться в количестве от 10 мас.% до 150 мас.%, предпочтительно от 20 мас.% до 120 мас.%, более предпочтительно от 40 мас.% до 100 мас.%, особенно предпочтительно от 50 мас.% до 80 мас.%, в расчете 20 на массу используемого каучука.

Резиновая смесь предпочтительно содержит по меньшей мере зернистый углеродный материал согласно изобретению и наряду с ним минеральные, силикатные, известковые или содержащие известь наполнители натурального происхождения.

Резиновая смесь предпочтительно содержит зернистый углеродный материал согласно

25 изобретению и связующий реагент, предпочтительно органосилан. В качестве органосиланов можно использовать, например, бис(триалкоксисилилалкил)-олиго- или -полисульфид, например, бис(триэтоксисилилпропил)дисульфид или бис (триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, меркаптосиланы, аминосиланы, силаны с ненасыщенными углеводородными группами, например, винилсиланы. Наконец, силаны 30 с большими насыщенными углеводородными группами, например, додецилтриэтоксисилан, могут действовать как связующие реагенты, но при этом для определенного связывания с полимером служат не ковалентные связи, а силы Ван-дер-Ваальса.

Органосилан используется в количествах предпочтительно от 2 мас.% до 16 мас.% ,

35 более предпочтительно от 4 мас.% до 14 мас.%, особенно предпочтительно от 6 мас.% до 12 мас.% в расчете на массу используемого зернистого углеродного материала.

При использовании органосилана вместе с конкретной формой зернистого углеродного материала согласно изобретению, STSA-поверхность которого сравнима с поверхностью неактивной сажи, резиновая смесь в сшитом состоянии с успехом 40 достигает выбранных резинотехнических параметров, которые сравнимы с параметрами, достигаемыми при использовании полуактивной сажи или кремниевой кислоты вместе с органосиланом.

При использовании органосилана вместе с зернистым углеродным материалом по изобретению выбранные резинотехнические параметры в сшитом состоянии резиновой 45 смеси предпочтительно не только достигаются, но и превосходят параметры, достигаемые при использовании сажи с STSA-поверхностью, сравнимой с STSA-поверхностью зернистого углеродного материала.

В следующем предпочтительном варианте резиновая смесь содержит зернистый

углеродный материал согласно изобретению и реагент, маскирующий функциональные группы, предпочтительно органосилан, амин или гликоль. В этой связи, в качестве амина можно использовать, например, триэтаноламин, гексаметиленетрамин, ди-⁵толилгуанидин или дифенилгуанидин. В качестве гликоля подходят этиленгликоль,

¹⁰ тетраэтиленгликоль или полиэтиленгликоль. Органосилан может представлять собой триалкоксисилилкилсилан, например, триэтоксиметилсилан, триэтоксиэтилсилан или триэтоксипропилсилан. Указанные реагенты не способны встраиваться в сетку через сульфидные мостики. Однако они реагируют с поверхностью углеродного материала согласно изобретению, расходуя функциональные группы, так что они слабее влияют на вулканизацию серой. Таким образом, триэтоксиалкилсиланы не действуют как связующий реагент. Помимо предотвращения возмущения вулканизации серой такие силаны действуют как компатибилизаторы, которые приводят в соответствие поверхностную энергию частиц наполнителя с полимерной матрицей, и, тем самым, ведут к заметному улучшению диспергируемости.

¹⁵ Предпочтительно, до 100% сажи в резиновой смеси можно заменить зернистым углеродным материалом согласно изобретению, и, тем не менее, достигать в сшитом состоянии эффективности, сравнимой с эффективностью сажи в отношении выбранных резинотехнических параметров.

²⁰ Кроме того, до 100% кремниевой кислоты в резиновой смеси можно с успехом заменить зернистым углеродным материалом по изобретению и, несмотря на это, достичь в сшитом состоянии эффективности, сравнимой с эффективностью кремниевой кислоты в отношении выбранных резинотехнических параметров, причем предпочтительно использовать органосилан.

²⁵ Предпочтительными резинотехническими параметрами являются модуль 50% и модуль 200%, определяемые в испытании на растяжение. Предпочтительны высокие значения модуля 50% и модуля 200%.

³⁰ Следующим предпочтительным резинотехническим параметром является коэффициент потерь $\text{tg}\delta$ (частное от деления модуля потерь E'' и модуля накопления E' эластомерного материала) при температурах от 40°C, предпочтительно от 50°C, более предпочтительно от 60°C до 100°C, определяемый динамическим механическим анализом (*temperature sweep, температурная развертка*). Этот параметр широко используется в шинной промышленности как параметр предсказания трения качения. Для $\text{tg}\delta$ в указанном диапазоне температур предпочтительны низкие значения, более предпочтительно снижение $\text{tg}\delta$ составляет по меньшей мере 10% по сравнению с эталонной углеродной сажей, в высшей степени предпочтительно снижение $\text{tg}\delta$ составляет по меньшей мере 15% по сравнению с эталонной углеродной сажей. Кроме того, предпочтительным резинотехническим параметром является коэффициент потерь $\text{tg}\delta$ при 0°C, определяемый динамическим механическим анализом (*temperature sweep*). Этот параметр широко используется в шинной промышленности как параметр, прогнозирующий сцепление с мокрой дорогой, причем для $\text{tg}\delta$ при 0°C предпочтительны высокие значения, более предпочтительно увеличение $\text{tg}\delta$ по сравнению с эталонной углеродной сажей составляет по меньшей мере 10%.

³⁵ В одном предпочтительном варианте осуществления резиновая смесь помимо зернистого углеродного материала содержит также сажу, предпочтительно полуактивную сажу или активную сажу.

Эта резиновая смесь предпочтительно содержит по меньшей мере зернистый углеродный материал, по меньшей мере одну сажу, предпочтительно полуактивную сажу или активную сажу и минеральные, силикатные, известковые или содержащие

известь наполнители натурального происхождения.

Эта резиновая смесь предпочтительно содержит по меньшей мере зернистый углеродный материал, по меньшей мере одну сажу, предпочтительно полуактивную сажу или активную сажу и минеральные, силикатные, известняковые или содержащие известняк наполнители натурального происхождения и по меньшей мере один органосилан.

Преимуществом одновременного использования зернистого углеродного материала вместе с сажей является то, что можно улучшить некоторые резинотехнические параметры вулканизированной резиновой смеси.

В другом варианте осуществления резиновая смесь предпочтительно содержит также, наряду с зернистым углеродным материалом согласно изобретению, кремниевые кислоты, предпочтительно осажденные, и пирогенные кремниевые кислоты, и кроме того, может содержать минеральные, силикатные, известковые или содержащие известь наполнители натурального происхождения и органосилан.

Для получения резиновых смесей согласно изобретению, помимо натурального каучука (NR), годятся также синтетические каучуки. Предпочтительные синтетические каучуки описаны, например, W. Hofmann в Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980, или в WO 2010/043562 со страницы 15, строка 4, до страницы 15, строка 24. Кроме того, в следующем списке приводятся другие предпочтительные синтетические каучуки:

бутадиен-стирольные сополимеры (SBR), полибутадиен (BR), полизопрен, сополимеры изобутилен-изопрен, сополимеры этилен-пропилен-диен, сополимеры акрилонитрил-бутадиен (NBR), хлоропрен, фторкаучук или акриловый каучук, а также их смеси.

Резиновые смеси согласно изобретению могут содержать дополнительные, известные в резиновой промышленности, вспомогательные добавки в каучуки, такие как ускорители реакции, противостарители, термостабилизаторы, светостабилизаторы, антиозонанты, технологические добавки, пластификаторы, вещества для повышения клейкости, вспениватели, красители, пигменты, воски, мягчители, органические кислоты, замедлители, оксиды металлов и активаторы, как, например, дифенилгуанидин, триэтаноламин, полиэтиленгликоль, полиэтиленгликоль с концевыми алcoxси-группами или гексантриол.

Связующим реагентом может служить сера, органический донор серы или радикальный инициатор. Кроме того, резиновые смеси согласно изобретению могут содержать ускоритель вулканизации.

Смешивание каучуков с зернистым углеродным материалом, при необходимости с сажей, при необходимости с кремниевыми кислотами, при необходимости с вспомогательными добавками к каучукам и при необходимости с органосиланами можно осуществить в обычных смесителях, как валковые смесители, закрытые смесители и смесители-экструдеры. Обычно такие резиновые смеси получают в закрытом смесителе, причем сначала на одной или нескольких последовательных ступенях термомеханического смешения добавляют каучуки, зернистый углеродный материал, при необходимости сажу, при необходимости кремниевую кислоту, при необходимости вспомогательные добавки в каучук и при необходимости органосиланы при температуре 100°C-170°C. При этом очередность добавления и время добавления отдельных компонентов могут иметь решающее влияние на свойства получаемой смеси. Затем полученную таким способом резиновую смесь обычно смешивают в закрытом смесителе или на валковом смесителе при 40-120°C со связующими реагентами и перерабатывают с получением так называемой шихты для последующих технологических стадий, как, например, формование и вулканизация.

Вулканизацию резиновых смесей согласно изобретению можно проводить при температурах от 80°C до 200°C, предпочтительно 130°C до 180°C, при необходимости под давлением от 10 до 200 бар.

Резиновые смеси согласно изобретению подходят для получения резиновых изделий,

то есть изделий из готовых сшитых, соответственно вулканизованных, эластомеров, так называемые формованные изделия, например, для получения пневматических шин, беговых дорожек протектора, боковых стенок покрышки, оболочек кабеля, шлангов, приводных ремней, конвейерных лент, покрытий валов, шин, подошв обуви, амортизаторов, уплотнительных колец, профилей и демпфирующих элементов.

Следующим объектом изобретения являются смеси синтетических материалов, характеризующиеся тем, что они содержат по меньшей мере один синтетический материал и по меньшей мере один зернистый углеродный материал согласно изобретению. Синтетический материал в этом контексте означает термопласт или реактопласт.

Зернистый углеродный материал можно использовать в количествах от 10 мас.% до 150 мас.%, предпочтительно от 20 мас.% до 120 мас.%, более предпочтительно от 30 мас.% до 100 мас.% в расчете на массу используемого синтетического материала.

Смесь синтетических материалов предпочтительно содержит зернистый углеродный материал согласно изобретению и промотор адгезии или связующий реагент.

Предпочтительно, промотирование адгезии базируется на использовании малеинового ангидрида или других органических кислот, предпочтительно ненасыщенных карбоновых кислот. В качестве промотора адгезии можно также использовать, например, силаны, предпочтительно с особенно большими углеводородными остатками, например, триэтоксидодецилсилан.

Промотор адгезии предпочтительно используется в количествах от 2 мас.% до 16 мас.%, более предпочтительно от 4 мас.% до 14 мас.%, особенно предпочтительно от 6 мас.% до 12 мас.% в расчете на массу используемого синтетического материала.

В качестве синтетических материалов можно использовать, например, полиэтилен (PE), полипропилен (PP), поливинилацетат (PVA) или термопластичные эластомеры (TPE). Смеси синтетических материалов согласно изобретению предпочтительно используются для производства кабелей, труб, волокон, пленок, в частности, пленок для сельского хозяйства, технических пластмасс и литьевых изделий.

Обсуждаемый зернистый углеродный материал получен способом по изобретению, который позволяет, в частности, регулировать STSA-поверхность и параметр OAN в вышеуказанном диапазоне.

Согласно изобретению, предлагается многостадийный, в частности, четырехстадийный способ гидротермальной обработки, в частности, карбонизации возобновляемого сырья, в частности, возобновляемого сырья с долей лигнина Класона более 80%, в соответствии с которым

- на первом этапе готовят жидкость, содержащую возобновляемое сырье, - которую на втором этапе подвергают гидротермальной обработке при температуре от 150°C до 250°C,

- на третьем этапе твердое вещество, имеющееся после гидротермальной обработки, по существу отделяют от жидкости и

- на четвертом этапе остаточную влажность твердого вещества по существу удаляют сушкой, получая в результате зернистый углеродный материал,

причем STSA-поверхность и значение OAN полученного на четвертом этапе зернистого углеродного материала контролируют путем взаимного согласования

- концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое

сырье,

- температуры гидротермальной обработки и

- времени пребывания на гидротермальной обработке,

и тем самым устанавливают STSA-поверхность от по меньшей мере 5 м²/г и до

10 максимум 200 м²/г и значение OAN от по меньшей мере 50 мл/100г и до максимум 150 мл/100г.

Вместо концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, предпочтительно использовать проводимость жидкости, содержащей возобновляемое сырье.

15 Благодаря взаимному согласованию значения pH, проводимости и доли органического сухого вещества, а также температуры и времени пребывания на гидротермальной обработке, в процессе гидротермальной обработки создаются условия, которые ведут к получению зернистого углеродного материала по изобретению. В частности, во время гидротермальной обработки изменяются pH и проводимость, и только в ходе процесса 20 образуются условия, приводящие к зернистому углеродному материалу по изобретению.

Предпочтительно, STSA-поверхность и параметр OAN получаемого на четвертом этапе зернистого углеродного материала контролируют посредством взаимного согласования

25 - концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- температуры гидротермальной обработки, и

30 - времени пребывания на гидротермальной обработке

и желаемую STSA-поверхность устанавливают таким образом, чтобы при желаемом повышении STSA-поверхности

- снижалась концентрация органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или

35 - повышалось значение pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или

- снижалась концентрация неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье.

Более предпочтительно, желаемую STSA-поверхность устанавливают так, чтобы если желательно было повысить STSA-поверхность, повышают температуру гидротермальной обработки и/или увеличивают время пребывания на гидротермальной обработке.

40 Предпочтительно, для желаемого повышения STSA-поверхности повышают температуру гидротермальной обработки и/или увеличивают время пребывания на гидротермальной обработке, если выход сухого зернистого углеродного материала 45 является очень низким, предпочтительно составляет менее 10%, более предпочтительно менее 20%, еще более предпочтительно менее 30%, особенно предпочтительно менее 40% в расчете на сухое вещество возобновляемого сырья.

Предпочтительно, STSA-поверхность и значение OAN полученного на четвертом этапе зернистого углеродного материала контролируют путем взаимного согласования

- концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,
 - значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье,
 - концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,
- 5 сырье,
- температуры гидротермальной обработки и
 - времени пребывания на гидротермальной обработке
- и желаемую STSA-поверхность устанавливают тем, что для желаемого снижения STSA-поверхности
- 10 повышают концентрацию органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или
- снижают значение pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или
 - повышают концентрацию неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье.
- 15 Более предпочтительно желаемую STSA-поверхность устанавливают так, что для желаемого снижения STSA-поверхности снижают температуру гидротермальной обработки и/или сокращают время пребывания на гидротермальной обработке.
- Под температурой и временем пребывания имеется в виду не только максимальная температура, которая выдерживается в течение заданного времени пребывания, но и
- 20 изменение температуры во времени, имеющее место на втором этапе. Однако если ниже температурный профиль не указан, то под температурой подразумевается максимальная температура, выдерживаемая в течение заданного времени пребывания. Ниже температура и время пребывания совместно называются также технологическим режимом.
- 25 Преимуществом способа по изобретению по сравнению с уровнем техники является то, что образование желаемых тонкодисперсных частиц не завершается уже на первом этапе, но только во время гидротермальной обработки на втором этапе создаются условия, которые ведут к образованию зернистого углеродного материала с соответствующими STSA-поверхностью и значением OAN. Только благодаря такому
- 30 образу действий можно одновременно вызвать образования частиц и реакцию, которая в результате приведет к зернистому углеродному материалу, который отличается от использовавшегося возобновляемого сырья, например, в отношении содержания в нем углерода или стойкости к основаниям.
- При этом преимуществом способа по изобретению является, в частности, то, что
- 35 путем предпочтительной установки и взаимного согласования
- концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,
 - значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье,
 - концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое
- 40 сырье,
- температуры гидротермальной обработки и
 - времени пребывания на гидротермальной обработке
- можно по существу подавить полимеризацию возобновляемого сырья на втором этапе или ограничить ее настолько, чтобы получить зернистый углерод с
- 45 соответствующей STSA-поверхностью и значением OAN, и через гранулометрический состав, т.е. распределение по размерам агломератов или присутствующих в определенных условиях индивидуальных частиц можно напрямую влиять на размер первичных частиц, который можно определить через STSA-поверхность. Кроме того,

подавляется образование пористой структуры в материале, что следует из малого различия между STSA-поверхностью и поверхностью по БЭТ зернистого углеродного материала.

Предпочтительно, для установки и взаимного согласования

- 5 - концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

 - значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье,
 - концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- 10 - температуры гидротермальной обработки и
- времени пребывания на гидротермальной обработке
привлекается один или несколько из следующих измеряемых параметров:
- удельная плотность жидкости, содержащей возобновляемое сырье, после второго этапа,
- 15 - проводимость жидкости, содержащей возобновляемое сырье, после второго этапа,
- значение pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, после второго этапа,
- разность значений pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, перед и после второго этапа.
- разность проводимостей жидкости, содержащей возобновляемое сырье, перед и
- 20 после второго этапа.

Предпочтительно, STSA-поверхность и значение OAN зернистого углеродного материала, полученного на четвертом этапе, контролируют путем установки

- концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, предпочтительно в интервале от 5 до 40 мас.%,
25 более предпочтительно от 10 до 20 мас.%,
- pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, при температуре 20-25°C предпочтительно на значение ≥7, более предпочтительно ≥8, особенно предпочтительно ≥8,5, более предпочтительно ≤ 11,
- концентрации неорганических ионов (определенную как проводимость
- 30 измерительного зонда PCE-PHD1 при 20°C-25°C) в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, предпочтительно на значение от 10 до 200 мСм/см, предпочтительно от 10 до 150 мСм/см, более предпочтительно от 10 до 50 мСм/см, еще более предпочтительно от 10 до 40 мСм/см, особенно предпочтительно от 10 до 25 мСм/см,
- температуры гидротермальной обработки предпочтительно на максимальное значение в пределах 200-250°C, предпочтительно на максимальное значение в пределах 210-245°C и/или
35 - времени пребывания на гидротермальной обработке предпочтительно на период от 1 минуты до 6 часов, предпочтительно от 30 минут до 4 часов, особенно предпочтительно от 1 часа до 3 часов,

и тем самым устанавливают STSA-поверхность в интервале от 5 м²/г до 200 м²/г и значение OAN от 50 мл/100г до 150 мл/100г.

Предпочтительно полностью растворять возобновляемое сырье на первом этапе в жидкости, содержащей возобновляемое сырье. Альтернативно, возобновляемое сырье не полностью растворяют на первом этапе в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, но при этом, однако

- концентрацию органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

- значение pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и
- концентрацию неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье,

устанавливают так, чтобы возобновляемое сырье из-за повышения температуры во время гидротермальной обработки сначала полностью растворилось на втором этапе, прежде чем на втором этапе будет образовано твердое вещество, отделяемое на третьем этапе.

Преимуществом полного растворения возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, является то, что подавляется переход твердое - твердое, и отделяемое на третьем этапе твердое вещество полностью выделяется из раствора, то есть имеет место переход из раствора в твердое вещество.

Предпочтительно вести процесс в непрерывном режиме, при этом технологические условия гидротермальной обработки на втором этапе сохраняются постоянными, и на первом этапе осуществляют непрерывную корректировку значения pH и проводимости жидкости, содержащей возобновляемое сырье, чтобы компенсировать колебания качества возобновляемого сырья.

Такой подход выгоден тем, что можно избежать существенно более трудоемкой установки технологических условий на втором этапе.

В одном частном варианте способа температуру и время пребывания на втором этапе устанавливают так, что для достижения STSA-поверхности от $5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и значения OAN от 50 мл/100г до 150 мл/100г

- сначала требуется чуть более высокая концентрация неорганических ионов, чем первоначально получается после установки содержания органического сухого вещества возобновляемого сырья в содержащей его жидкости и корректировки значения pH, и
- затем можно осуществить дальнейшее повышение концентрации неорганических ионов путем добавления солей, пока не будет достигнута подходящая для технологических условий второго этапа концентрация неорганических ионов, измеряемая через проводимость.

Этот подход выгоден тем, что для точной установки качества жидкости, содержащей возобновляемое сырье, можно использовать проводимость, так как ее можно измерять существенно проще и надежнее, чем pH.

Предпочтительно, установку концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, проводят на первом этапе.

Альтернативно, установку концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, можно с успехом проводить на первом этапе и на втором этапе.

Альтернативно, установку концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, предпочтительно осуществляют на втором этапе.

В вариантах осуществления, в которых установку концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и/или концентрации

неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, проводят также на втором этапе, выгодно на первом этапе полностью растворить возобновляемое сырье в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, и образование желаемых тонкодисперсных частиц во время гидротермальной обработки на втором этапе

5 обеспечивается не только желательными технологическими условиями, но дополнительно также повышением концентрации органического сухого вещества возобновляемого сырья в жидкости, содержащей возобновляемое сырье, снижением значения pH жидкости, содержащей возобновляемое сырье, или повышением концентрации неорганических ионов в жидкости, содержащей возобновляемое сырье.

10 Преимуществом такого режима процесса является то, что условия, которые ведут к образованию желаемых тонкодисперсных частиц, на втором этапе можно вызывать целенаправленно и тем самым можно повысить стабильность способа и, при необходимости, снизить время пребывания на втором этапе.

Кроме того, после образования желаемых тонкодисперсных частиц на втором этапе

15 предпочтительно снижается концентрация органического сухого вещества в жидкости, содержащей зернистый углеродный материал, повышается значение pH жидкости, содержащей зернистый углеродный материал, или снижается концентрация неорганических ионов в жидкости, содержащей зернистый углеродный материал. Это предпочтительно осуществляют уже на втором этапе или позднее, на третьем этапе.

20 Благодаря такому режиму процесса гарантируется, что после образования искомого тонкодисперсного материала не будет образовываться никаких других твердых веществ, например, в фазе охлаждения в конце второго этапа или из-за повышения концентрации органического сухого вещества в жидкости, содержащей зернистый углеродный материал, например, в результате выпаривания на третьем этапе.

25 При гидротермальной обработке давление соответствует по меньшей мере давлению паров жидкости, содержащей возобновляемое сырье.

В одном предпочтительном варианте осуществления

- концентрация органического сухого вещества в лигносодержащей жидкости на первом этапе составляет от 10 до 20 мас.%,

30 - значение pH лигносодержащей жидкости на первом этапе составляет более 8,5, но менее 10,5,

- концентрация неорганических ионов в лигносодержащей жидкости на первом этапе такова, чтобы проводимость составляла от 10 мСм/см до 25 мСм/см,

35 - максимальная температура гидротермальной обработки на втором этапе составляет от 210°C до 240°C, и

- время пребывания лигносодержащей жидкости на гидротермальной обработке на втором этапе составляет от 120 до 240 минут,

в результате чего STSA-поверхность полученного таким способом зернистого углеродного материала, измеренная после дегидратации на третьем этапе и сушки на

40 четвертом этапе, имеет значение от 5 до 50 м²/г, и значение OAN составляет от 50 до 100 мл/100г.

Кроме того, способ согласно изобретению может включать промывку после дегидратации на третьем этапе или измельчение в порошок после сушки на четвертом этапе.

45 Сушку на четвертом этапе предпочтительно проводить при температурах ниже точки размягчения зернистого углеродного материала, предпочтительно при температурах ниже 150°C, более предпочтительно при температурах ниже 130°C.

Предпочтительно установить значение D90 гранулометрического Q3-распределения

зернистого углеродного материала после сушки на четвертом этапе путем измельчения в порошок на значение меньше 30 мкм, предпочтительно меньше 20 мкм, более предпочтительно меньше 15 мкм, особенно предпочтительно меньше 10 мкм.

При этом способ обходится, в частности, без добавления сополимеризующегося

5 соединения или инициатора полимеризации, а также без ферментации биомассы.

Способ осуществляют в жидкой фазе, причем всегда работают при температуре ниже критической точки воды.

Далее настоящее изобретение подробнее поясняется на примерах осуществления.

Показано:

10	фигура 1:	график кривой деформация-растяжение в испытании на растяжение как пример резинотехнических характеристик сшитых резиновых изделий из SBR с зернистым углеродным материалом согласно изобретению и из соответствующего эталона;
	фигура 2:	график кривых коэффициента потерь tgδ (логарифмическая шкала) в зависимости от температуры готового сшитого изделия из SBR с зернистым углеродным материалом согласно изобретению или из эталона с N660;
15	фигура 3:	график зависимости деформация-растяжение в испытании на растяжение как сравнение резинотехнических параметров сшитых резиновых изделий из SBR с необработанным лигнином, с зернистым углеродным материалом согласно изобретению, но без связующего реагента, и с зернистым углеродным материалом согласно изобретению и связующим реагентом;
20	фигура 4:	график зависимости деформация-растяжение в испытании на растяжение как сравнение резинотехнических параметров сшитых резиновых изделий из SBR, снабженных зернистым углеродным материалом согласно изобретению, но без дополнительных добавок, зернистым углеродным материалом согласно изобретению и реагентом для маскировки функциональных групп, а также зернистым углеродным материалом согласно изобретению и связующим реагентом;
	фигура 5:	график зависимости деформация-растяжение в испытании на растяжение как сравнение резинотехнических параметров изделий из смеси эластомерных материалов на основе натурального каучука и бутиadiенового каучука (NR/BR) и зернистого углеродного материала с различными процедурами смешения, а также из эталона
25	фигура 6:	график зависимости деформация-растяжение в испытании на растяжение как сравнение резинотехнических параметров сшитых резиновых изделий из NBR, которые снабжены зернистым углеродным материалом согласно изобретению без связующего реагента, и из эталона.

25 В примерах осуществления описаны предлагаемый изобретением способ получения зернистого углеродного материала согласно изобретению, его свойства и его эффективность в сшитом каучуке.

Примеры 1-11 : Получение зернистого углеродного материала из лигнина

На первом этапе готовят жидкость, содержащую возобновляемое сырье.

30 Сначала смешивают воду (1) и лигнин (2) и получают лигносодержащую жидкость с установленным содержанием органического сухого вещества (3).

Затем лигнин полностью растворяют в лигносодержащей жидкости. Для этого добавкой основания или кислоты (6) устанавливают желательное значение pH (7).

35 Растворение облегчают интенсивным перемешиванием при подходящей температуре (4) в течение достаточного времени (5). Добавление основания или кислоты и посредством солей, которые добавляют (8) дополнительно и/или которые также происходят из зольной фракции лигнина, устанавливают определенную концентрацию неорганических ионов, которую можно измерить как проводимость (9). Состав и свойства полученной в результате лигносодержащей жидкости приведены в таблице 1.

40 Таблица 1

При- мер	1		2		3	4	5	6		7	8		9
	мл	Тип	Тип	г	%	°C	ч	Добав- ка	г		Добав- ка	г	мСм/см
45 1	10200	дистиллированная вода	лигнин 1	1800	14,1	80	2	NaOH	107,25	10,1	-	0,0	15,1
2	10200	дистиллированная вода	лигнин 1	1800	14,1	80	2	NaOH	128,40	10,3	-	0,0	17,5
3	10200	дистиллированная вода	лигнин 2	1800	14,2	80	2	NaOH	111,60	10,2	-	0,0	18,1

4	10200	дистиллированная вода	лигнин 2	1800	14,2	80	2	NaOH	111,60	10,2	-	0,0	20,1
6	3854	водопроводная вода Людвигсфельде	лигнин 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
7	38,54	водопроводная вода Людвигсфельде	лигнин 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
8	3854	водопроводная вода Людвигсфельде	лигнин 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
9	3854	водопроводная вода Людвигсфельде	лигнин 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
10	3854	водопроводная вода Людвигсфельде	лигнин 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
10	48,23	дистиллированная вода	лигнин 1	20,9	14,1	80	2	NaOH	0,44	9,8	-	0,0	17,7

Состав используемого лигнина приведен в таблице 2.

Таблица 2

	лигнин 1	лигнин 2	лигнин 3
C	62,8	64,0	67,2
H	4,8	5,2	5,5
O (расчет)	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
Зола (без Na)	3,6	4,1	1,2

На втором этапе содержащую возобновляемое сырье жидкость подвергают гидротермальной обработке и в результате получают твердое вещество.

Раствор, полученный на первом этапе, нагревают от начальной температуры (10) в течение периода нагрева (11) до реакционной температуры (12), которую выдерживают на всем протяжении реакции (13). Затем осуществляют охлаждение в течение периода охлаждения (14) до конечной температуры (15). В результате получают твердое вещество. В зависимости от вышеуказанных технологических условий изменяются значение pH (16) и проводимость (17) жидкости, содержащей твердое вещество.

При подходящей установке содержания органического сухого вещества, значения pH и концентрации неорганических ионов на первом этапе и при подходящем выборе технологических условий на втором этапе, на этом втором этапе устанавливаются условия, при которых зернистый углеродный материал в сырой форме выпадает в осадок из раствора. Технологические условия на втором этапе указаны в таблице 3.

Таблица 3

Пример	10	11	12	13	14	15	16	17
	°C	мин	°C	мин	мин	°C		MСм/см
1	80	90	240	150	3600	80	9,0	19,7
2	80	90	240	150	3600	80	9,1	21,4
3	80	00	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

На третьем этапе этот сырой зернистый углеродный материал дегидратируют и при необходимости промывают. В результате дегидратации (18) сырой зернистый

углеродный материал по существу полностью отделяется от содержащей его жидкости. Затем сырой зернистый углеродный материал промывают в многократно большем количестве воды и снова дегидратируют (19). Технологические условия на третьем этапе приведены в таблице 4.

5 **Таблица 4**

Пример	18	19		Количество промывной жидкости, кг/кг сухого зернистого углеродного материала
	Тип	Тип	Промывная жидкость	
10	1	центрифуга, 6000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	дистиллированная вода
	2	центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	дистиллированная вода
	3	центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	дистиллированная вода
15	4	центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 6000 об/мин/15 мин	дистиллированная вода
	6	центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	водопроводная вода Людвигсфельде
	7	центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	водопроводная вода Людвигсфельде
20	8	центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	водопроводная вода Людвигсфельде
	9	центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	водопроводная вода Людвигсфельде
	10	центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	водопроводная вода Людвигсфельде
25	11	центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	рессупенсирование/центрифуга; 9000 об/мин/15 мин	дистиллированная вода
				2

На четвертом этапе дегидратированный и при необходимости промытый сырой зернистый углеродный материал сушат и при необходимости измельчают.

Дегидратированный сырой зернистый углеродный материал и оставшуюся жидкость сушат при повышенной температуре (20, см. таблицу 5), получая в результате зернистый углеродный материал. Затем зернистый углеродный материал можно деагломерировать (21, см. таблицу 5).

30 **Таблица 5**

Пример	20	21
	°C	-
35 1	105	струйная мельница с ротором классификатора
2	105	струйная мельница с ротором классификатора
3	105	струйная мельница с ротором классификатора
4	105	струйная мельница с ротором классификатора
6	105	-
7	105	-
40 8	105	-
9	105	-
10	105	-
11	105	-

Качество зернистого углеродного материала, полученного в примерах 1-11: в результате получают ярко выраженный зернистый углеродный материал согласно изобретению (см таблицу 6).

45 **Таблица 6**

Пример	Углерод	Кислотность	Зольность	STSA	Значение	pH ¹⁾	ВВ ²⁾	D/G ³⁾	D50 ⁴⁾	D90 ⁴⁾	D99 ⁴⁾	средний	диаметр	БЭТ	Содержание воды
--------	---------	-------------	-----------	------	----------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	---------	---------	-----	-----------------

					OAN						диаметр сфер	D50 сфер				
	мас.% с.в. без золы	мас.% с.в. без золы	мас.% с.в.	$\text{м}^2/\text{г}$	мл/100г	-	%	-	МКМ	МКМ	МКМ	МКМ	-	$\text{м}^2/\text{г}$	%	
5	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	},5	2,8	4,0	0,32	ü	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.	<,5	2,8	3,3	0,37	4,1	10,0	1,5
	6	69,5	n.b.	n.b.	28,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,15	n.b.	28,3	'6
	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
10	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.	H'	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

1=в 15%-ной суспензии;

15 2=стойкость к основаниям? % растворенного материала;

3=из спектра комбинационного рассеяния;

4=из определения гранулометрического распределения лазерной дифракцией

5=рассчитано из STSA и плотности частиц;

n.b.: не определено

20 Примеры 12 А-Д и эталонный пример : Получение резиновых изделий из SBR с зернистым углеродным материалом по примерам 1 и 2 или с сажей N660

Углеродные материалы, полученные по примерам осуществления 1 и 2, вводили как наполнитель в резиновую смесь и вулканизировали с помощью дополнительных добавок. Состав резиновой смеси представлен в таблице 7.

25 Таблица 7

	Эталон	A	B	C	D	
Тип эластомера	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	-
Количество эластомера	100	100	100	100	100	phr
30 Тип наполнителя	N660	зернистый углеродный материал по примеру 2	зернистый углеродный материал по примеру 2	зернистый углеродный материал по примеру 1	зернистый углеродный материал по примеру 2	-
	40	40	40	40	60	phr
Количество связующего реагента	-	-	Si69	Si69	Si69	-
Количество связующего реагента	-	-	3,2	3,2	4,6	phr
ZnO	3	3	3	3	3	phr
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	phr
DPG	2	2	2	2	2	phr
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	phr
Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	phr

40 phr: частей на сто частей каучука, количество в расчете на количество эластомера

DPG, CBS: ускоритель вулканизации

Si69: связующий реагент

В качестве SBR использовали растворный SBR (sSBR) Buna VSL 4526-0 HM от Lanxess.

45 Он представляет собой сополимер 26 мас.% стирола с бутадиеном. Его вязкость по Муни составляет 65 МЕ (ASTM D 1646). Оксид цинка, стеариновая кислота и сера приобретены у Fischer Scientific. 2-N-циклогексил бензотиазол сульфенамид (CBS) приобретен у Lanxess. Использовали 1,3-дифенилгуанидин (DPG) от Sigma-Aldrich Co.

LLC, США. Использовали технологическое масло TDAE (VIVATEC 500) от фирмы Klaus Dahleke KG. Антиоксидант: полимерный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (TMQ) был поставлен С.Н.Erbslöh, Крефельд. N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-Р-фенилендиамин (6PPD) был приобретен у abcr GmbH & Co. KG, Карлсруэ. В качестве связующего реагента использовали бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, который выпускается в продажу фирмой Evonik Industries под наименованием Si69®.

SBR помещали в закрытый смеситель (Haake Rheomix 600P, ThermoFisher Scientific, Карлсруэ) при 145°C, степень наполнения 0,7, что соответствует объему 56 см³. Затем в две ступени добавляли наполнители. После необязательного добавления силана Si69 температуру в закрытом смесителе для полного силанизирования выдерживали 10 мин в интервале 140-165°C и перемешивали при числе оборотов 60 мин⁻¹.

Добавление антиоксидантов и вулканизационных присадок проводили в двухвалковом смесителе (Polymix-110L, Servitec Maschinen Service GmbH, Вустермарк) при начальной температуре 50°C и постоянном трении 1:1,2.

Резиновые смеси эталон и А (таблица 7) сшивали, применяя обычный для использования сажи процесс вулканизации. Резиновые смеси В, С и D (таблица 7) сшивали, применяя процесс вулканизации, обычный для использования кремниевой кислоты вместе с Si69. Образцы вулканизировали в лабораторном прессе TP1000 (Fontijne 20 Grotnes B.V., Vlaardingen, Нидерланды) при 160°C и усилии прессования 150 кН. Оптимальное время вулканизации t₉₀ определяли с помощью анализатора Rubber Process Analyzers (Scarabaeus SIS-V50, Scarabaeus GmbH, Вецлар).

Определение механических характеристик проводили на образцах для испытания DIN S2 в соответствии с DIN 53504 с помощью машины для испытания материалов Zwick/Roell-Z010 (Zwick GmbH & Co KG, Ульм) с оптическим тензодатчиком при скорости перемещения перекладины 200 мм/мин при комнатной температуре. Кривые деформации-напряжения в испытании на растяжение как пример резинотехнических свойств резиновых изделий, полученных в примерах А-Д таблицы 7, представлены на графике 1.

Они показывают, в частности, в случае примеров В, С и D (в которые добавлялся связующий реагент), свойства, сравнимые со свойствами, получаемыми с наполнителем N660. Так, значения модуля 50%, модуля 100% и модуля 200% в примерах В и С по меньшей мере такие же высокие, как для эталона. Далее, показано, что повышение степени наполнения с 40 phr (В) до 60 phr (D) зернистым углеродным материалом по примеру 2 при растяжении в нижней области (до 100%) ведет к повышению значений напряжения, то есть модуля 50% и модуля 100%. Кроме того, очевидно, что увеличение STSA-поверхности и параметра OAN зернистого углеродного материала со значений в примере 2 до значений в примере 1 при одинаковой степени наполнения ведет к улучшению прочности при растяжении и к более высоким значениям модуля 50%, модуля 100% и модуля 200% (ср. В и С). Кроме того, очевидно, что уже зернистый углеродный материал из примера 2 с его STSA-поверхностью 12,6 м²/г демонстрирует кривую деформации-напряжения в испытании на растяжение, сравнимую с кривой для классической сажи N660, которая характеризуется STSA-поверхностью 34±5 м²/г.

Коэффициент потерь tgδ (частное от деления модуля потерь E" и модуля накопления E' эластомерного материала) в зависимости от температуры, определенный динамическим механическим анализом (*temperature sweep, температурная развертка*), представлен на фигуре 2 и в таблице 8.

Смеси с N660 (эталон) и смеси с зернистым углеродным материалом из примера 2 без связующего реагента (пример 12А) обнаруживают близкие температуры стеклования ($T_{g,SBR}=-2,91^{\circ}\text{C}$; смотри пик кривой $\text{tg}\delta$ от температуры на фигуре 2). Обе эти смеси имеют также близкую жесткость на участке плато резины выше температуры стеклования.⁵ Кривые $\text{tg}\delta$ лежат близко друг к другу, но, однако, кривая эталонной смеси, начиная с примерно 76°C , лежит несколько ниже, чем кривая для примера 12А и, тем самым, указывает на чуть более низкую потерю энергии.

Применение зернистого углеродного материала из примера 2 в комбинации со связующим реагентом (пример 12В) ведет к заметным изменениям. По сравнению с эталоном и примером 12А температура стеклования смеси по примеру 12В повышается до $T_{g,SBR}=-0,48^{\circ}\text{C}$. В условиях слабого динамического растяжения (0,5%) характеристики потери энергии смеси 12В заметно улучшаются по сравнению с эталоном с N660, что можно видеть по более низкому ходу кривой в температурном диапазоне выше температуры стеклования.¹⁰

Видно, что эластомерный материал, который содержит зернистый углеродный материал из примера 2 и связующий реагент, имеет по сравнению с эталоном с N 660 более низкие значения $\text{tg}\delta$ при температуре выше температуры стеклования, что позволяет ожидать сравнительно более низкого трения качения у шины из этого материала.¹⁵

Таблица 8

	$\text{tg}\delta 60^{\circ}\text{C}$	$\text{tg}\delta 0^{\circ}\text{C}$
Эталон N660	0,1020	1,4342
Пример 12А	0,1035	1,4023
Пример 12В	0,0840	1,6208

Кроме того, из фигуры 2 ясно, что $\text{tg}\delta$ в примере 12В при 0°C выше, чем у эталонного примера, что позволяет ожидать улучшенного сцепления с мокрой дорогой шины из смеси по примеру 12В.²⁰

Сравнительный пример 13 : Получение резиновых изделий из SBR с необработанным лигнином

В соответствии с уровнем техники, в резиновые смеси уже вводился необработанный лигнин. Следующий сравнительный пример показывает разный эффект необработанного лигнина и углеродного материала согласно изобретению в резиновой смеси.

Лигнин 3 из таблицы 2 вводили для сравнения в резиновую смесь в качестве

наполнителя и вулканизировали с помощью дополнительных добавок. Состав резиновой смеси соответствует составу в примере 12В, но вместо зернистого углеродного материала из примера 2 на этот раз использовали необработанный лигнин 3. Резиновую смесь для примера 13 сшивали, применяя процесс вулканизации, обычный для использования кремниевой кислоты вместе с Si69.³⁵

Кривая напряжение-деформация в испытании на растяжение в качестве примера резинотехнических свойств полученного резинового изделия приведена на графике на фигуре 3 вместе с результатами для примеров 12А и 12В.⁴⁰

Можно видеть, что эффект, вызванный необработанным лигнином (пример 13) в резиновой смеси, даже при использовании связующего реагента силан Si69 заметно слабее, чем эффект, вызванный углеродным материалом согласно изобретению самим по себе (пример 12А), и намного уступает эффекту углеродного материала согласно изобретению, используемого в комбинации с силаном Si69 (пример 12В).⁴⁵

Пример 14: Определение содержания ^{14}C в продукте по примеру 2

Материал из примера 2 передали для определения содержания ^{14}C в познанскую радиоуглеродную лабораторию (Фонд университета им. А. Мицкевича, ul. Rubież 46, 61-612, Poznań). Использовавшийся метод описан руководителем лаборатории Томашем Госларом на интернет-сайте института. Основные компоненты лигнина приведены ниже.

Принцип действия для датировки ^{14}C методом AMS с шагами:

a) предварительная химическая обработка

b) получение CO_2 и графитизация

c) измерение ^{14}C методом AMS

d) расчет и калибровка возраста по ^{14}C

Методы предварительной химической обработки подробно описаны в Brock *et al.*, 2010, Radiocarbon, 52, 102-112.

Пробы растительных остатков обрабатывали 1 М HCl (80°C, 20+ мин), 0,025-0,2 М NaOH (80°C) и затем 0,25 М HCl (80°C, 1 ч). После обработки каждым реагентом образец промывали деионизированной водой (Millipore) до pH=7. Первую обработку HCl проводили дольше (20+), если еще можно было наблюдать выделение пузырьков газа из образца. Стадию обработки NaOH повторяли несколько раз, обычно до прекращения изменения окраски раствора NaOH (окрашивание раствора вызвано растворенными в NaOH гуминовыми кислотами), однако обработку NaOH прекращали, если возникала опасность полного растворения образца.

b) В случае органических образцов CO_2 получали путем сжигания образца.

Сжигание образца проводят под вакуумом в закрытой кварцевой трубке вместе с CuO и серебряной ватой при 900°C в течение 10 часов. Полученный газ (CO_2 +водяной пар) сушат затем в вакуумной аппаратуре и восстанавливают водородом (H_2) с использованием 2 мг Fe в порошке как катализатора. Полученную смесь углерода и железа прессуют затем в особом алюминиевом держателе, как описано в Czernik J., Goslar T., 2001, Radiocarbon, 43, 283-291. Аналогично получают стандартные образцы, например, образцы, которые не содержат ^{14}C (уголь или каррарский мрамор IAEA C1) и образцы "Internationalen modernen ^{14}C -Standard" (современный международный стандарт ^{14}C) (щавелевая кислота II).

c) Описанные здесь измерения проводили в лаборатории AMS ^{14}C университета им. А. Мицкевича в Познани.

Содержание ^{14}C в образцах углерода измеряли на спектрометре "Compact Carbon AMS" (производитель: National Electrostatics Corporation, США), который описан в статье Goslar T., Czernik J., Goslar E., 2004, Nuclear Instruments and Methods B, 223-224, 5-11.

Измерение основано на сравнении интенсивностей ионных пучков ^{14}C , ^{13}C и ^{12}C , измеряемых для каждого образца и каждого стандарта (современный стандарт:

"щавелевая кислота II" и стандарт для углерода без ^{14}C "фон"). В каждом проходе AMS измеряли 30-33 образцов неизвестного возраста поочередно с 3-4 измерениями на современном стандарте и 1-2 измерениями фона. Если датируются органические образцы, фон представлен углем.

d) Обычный возраст ^{14}C рассчитывается с применением коррекции для фракционирования изотопов (согласно Stuiver, Polach 1977, Radiocarbon 19, 355),

базирующейся на отношении $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, которое в AMS-спектрометре рассчитывается одновременно с отношением $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (следует отметить, что измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ зависят от изотопного фракционирования при восстановлении CO_2 и изотопного 5 фракционирования в AMS-спектрометре, и как таковые не могут сравниваться со значениями $\delta^{13}\text{C}$, которые определяются на обычных масс-спектрометрах на пробах газа). Погрешность рассчитанного возраста ^{14}C , а также флуктуации (стандартное 10 отклонение) отдельных результатов $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ рассчитывают через погрешность, которая получается из статистики подсчетов. Дополнительно учитываются погрешности отношений $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, которые были измерены на стандартных образцах. Указанная в сообщении погрешность 1-сигма обычного возраста ^{14}C является наилучшим приближением к абсолютной погрешности измерения.

15 Калибровка возраста ^{14}C осуществлялась по программе OxCal, версия 4.2 (2014), принципы которой описаны в Bronk Ramsey C., 2001, Radiocarbon, 43, 355-363, тогда как текущая версия описана в Bronk Ramsey C., 2009, Radiocarbon, 51, 337-360 и Bronk Ramsey C., Lee S., 2013, Radiocarbon, 55, 720-730. Калибровку проводили по последней версии 20 ^{14}C -калибровочной кривой, т.е. INTCAL13 (Reimer P. J., et al. 2013, Radiocarbon, 55(4), 1869-1887).

Анализ дает для археологических целей возраст углеродного образца. Однако результат измерений можно определить также как удельную активность. В настоящем случае материала из примера 2 анализ удельной активности дал значение $243,30 \pm 0,52$ Бк/кгС или Бк/кг углерода.

25 **Пример 15: Получение резиновых изделий из SBR с зернистым углеродным материалом по примеру 2 в присутствии реагента, маскирующего функциональные группы**

Углеродный материал, полученный в соответствии с примером осуществления 2, вводили как наполнитель в резиновую смесь и вулканизировали с помощью 30 дополнительных добавок. Состав резиновой смеси и ее обработка соответствуют указанным в примере 12В (таблица 7), но, однако, силан Si69 заменен эквимолярным количеством триэтоксиметилсилана, что соответствует введению 1,06 phr. Дальнейшая обработка аналогична примеру 12.

Триэтоксиметилсилан не способен встраиваться в сетку через серные мостики. Однако 35 он реагирует с поверхностью углеродного материала согласно изобретению с расходованием функциональных групп. Реагирующие с силаном функциональные группы заменяются снаружи метильными группами, что, в отличие от немодифицированного исходного материала, ведет к компатibilизации поверхности наполнителя с неполярной резиновой матрицей.

40 Обработанный триэтоксиметилсиланом углеродный материал согласно изобретению обеспечивает в резине, например, более высокую прочность при растяжении, чем углеродный материал, применяющийся без силана, но, как и следовало ожидать, он уступает углеродному материалу в комбинации со связующим силаном Si69.

45 Приведенная на фигуре 4 кривая напряжение-деформация в испытании на растяжение в качестве примера резинотехнических свойств полученного резинового изделия показывает, что в выбранной резиновой системе и для выбранного применения может быть целесообразным предпринять маскирование функциональных групп.

Примеры 16 А и В, а также эталонный пример : Получение резиновых изделий из NR/

BR с зернистым углеродным материалом по примеру 2 или с сажей N660

Углеродный материал, полученный в соответствии с примером осуществления 2, вводили как наполнитель в смесь NR и BR и вулканизировали с помощью дополнительных добавок.

⁵ При этом в случае примера 16А и эталонного примера сначала в закрытом смесителе (Haake Rheomix 600P, ThermoFisher Scientific, Карлсруэ) при начальной температуре 120°C получали смесь (предварительную смесь) NR и BR, которую затем смешивали с соответствующим наполнителем и другими компонентами. В отличие от этого, в примере 16В также сначала в закрытом смесителе (начальная температура 35°C, число оборотов

¹⁰ 60 мин⁻¹) получали маточную смесь из BR, наполнителя и силана, которую затем обрабатывали дальше с NR и остальными компонентами (также в закрытом смесителе, начальная температура 120°C, число оборотов 60 мин⁻¹). Количественный состав для обоих вариантов обработки идентичен.

¹⁵ Кривые напряжение-деформация в испытании на растяжение в качестве примера резинотехнических свойств полученного резинового изделия по примерам А и В, приведены на графике на фигуре 5. Они показывают, что углеродный материал согласно изобретению может применяться в смесях NR/BR для усиления. Кроме того, очевидно, что очередность обработки влияет на эффективность наполнителя в изделиях из ²⁰ соответствующей резиновой смеси NR/BR в сшитом состоянии. Этим можно влиять на модуль и прочность при растяжении.

Примеры 17 А и В, а также эталонный пример : Получение резиновых изделий из NBR с применением зернистого углеродного материала из примера 4 или с применением N990

²⁵ Углеродный материал, полученный в соответствии с примером осуществления 4, вводили как наполнитель в NBR и вулканизировали с помощью других добавок, однако без связующего реагента. Состав резиновой смеси приведен в таблице 9.

Таблица 9

		Эталон	А	В
³⁰	Perbunan 3945	100,0	100,0	100,0
ZnO	5,0	5,0	5,0	
Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	
Mesamoll II	15,0	15,0	15,0	
Тальк	80,0	80,0	80,0	
N 550	30,0	30,0	30,0	
³⁵ N 990	80,0	40,0		
Материал по примеру 4		40,0	80,0	
Vulkanoz	3,0	3,0	3,0	
Сера	0,5	0,5	0,5	
MBTS	1,0	1,0	1,0	
⁴⁰ TMTD	3,0	3,0	3,0	

Смеси получали на смесителе Haake Rheomix 600 (тангенциальная геометрия ротора, 78 см³) при начальной температуре 40°C и скорости ротора 100 мин⁻¹. Сначала 2 мин перемешивали NBR-полимер, затем еще 2 мин, добавляя стеариновую кислоту, ZnO, при необходимости материал из примера 4 и тальк, еще 4 мин, добавляя при необходимости N990 и Mesamoll II, следующие 3 мин, добавляя антиоксиданты, еще 2 мин, добавляя вулканизационные реагенты. Оптимальную продолжительность вулканизации определяли с помощью анализатора *Rubber Process Analyzers*, и смесь вулканизировали при 160°C в течение времени, выраженному в минутах, из расчета (t_{90}

+1/мм толщины слоя).

Твердость по Шору А определяли в соответствии со стандартом DIN 53505:2000-08, испытание на растяжение проводили согласно DIN 53504:2009-10 и хранение в течение 72ч при 70°C в масле Lubrizol OS 206304 осуществляли согласно DIN ISO 1817:2008-08].

5 При этом были установлены значения, приведенные в таблице 10.

Таблица 10

Пример	Эталон	A	B
Твердость по Шору А	83	84	85
Прочность при растяжении (МПа)	9,9	11,1	11,4
Разрывное удлинение (%)	253	253	248
Модуль (МПа) 50%	4,7	5,3	5,6
100%	6,6	7,5	8,0
200%	9,7	10,8	11

Очевидно, что как при частичной, так и при полной замене N 990 углеродным материалом согласно изобретению из примера 4 без добавления связующего реагента достигаются сравнимые или даже чуть лучшие значения в испытании на растяжении (смотри фигуру 6). Это же справедливо для указанных в таблице 11 изменений параметров после хранения в масле. При замене неактивной сажи, такой как N990, для достижения сравнимых значений достаточно введения углеродного материала по изобретению с качеством согласно примеру 4 и без связующего реагента.

Таблица 11

Изменения после хранения в моторном масле	Эталон	A	B
в весе, %	-2,6	-2,6	-2,7
в объеме, %	-3,4	-3,3	-3,3
в твердости	+3	+3	+3
в прочности при растяжении, %	+6	+12	+11
в разрывном удлинении, %	+9	-6	-10

(57) Формула изобретения

30 1. Зернистый углеродный материал, который может быть получен из возобновляемого сырья, в частности, из лигносодержащей биомассы, характеризуемый:

- содержанием ^{14}C , составляющим более 0,20 Бк/г углерода и меньше 0,45 Бк/г углерода;
- содержанием углерода в расчете на беззольное сухое вещество от 60 до 80 мас.%;
- 35 - STSA-поверхностью от по меньшей мере $5\text{ m}^2/\text{g}$ и до максимум $200\text{ m}^2/\text{g}$; и
- коэффициентом маслопоглощения (OAN) от 50 мл/100г до 150 мл/100г.

2. Зернистый углеродный материал по п. 1, отличающийся тем, что его поверхность по БЭТ отличается от его STSA-поверхности не более чем на 20%.

40 3. Зернистый углеродный материал по п. 1 или 2, отличающийся тем, что содержание ^{14}C , которое соответствует содержанию в возобновляемом сырье, составляет более 0,23 Бк/г углерода и меньше 0,45 Бк/г углерода.

45 4. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что содержание углерода в расчете на беззольное сухое вещество составляет от 65 до 75 мас.%.

5. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что STSA-поверхность имеет площадь от 8 до $100\text{ m}^2/\text{g}$.

6. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающейся

тем, что площадь поверхность по БЭТ зернистого углеродного материала отличается от его STSA-поверхности не более чем на 15%, более предпочтительно не более чем на 10%.

7. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающийся

- 5 тем, что 15%-ная суспензия зернистого углеродного материала в дистиллированной воде имеет электропроводность менее 5 мСм/см, предпочтительно менее 3 мСм/см и особенно предпочтительно менее 2 мСм/см.

8. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что 15%-ная суспензия зернистого углеродного материала в дистиллированной

- 10 воде имеет значение pH >6, предпочтительно >7.

9. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающийся отношением сигналов D/G в спектре комбинационного рассеяния от 0,20 до 0,90, предпочтительно от 0,40 до 0,75.

10. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов,

- 15 отличающийся низкой растворимостью в щелочном растворе и высокой стойкостью к щелочам, при которой менее 40%, предпочтительно менее 30%, особенно предпочтительно менее 15%, в частности, менее 10% зернистого углеродного материала переходит в раствор.

11. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов,

- 20 отличающийся значением D90 гранулометрического Q3-распределения менее 30 мкм, предпочтительно менее 20 мкм.

12. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что химия его поверхности сопоставима с кремниевой кислотой с высоким содержанием групп -OH, причем содержание кислорода в беззольном зернистом

- 25 углеродном материале составляет от 20 до 30 мас.%.

13. Зернистый углеродный материал по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что содержание кислорода в беззольном зернистом углеродном материале составляет от 20 до 30 мас.%, предпочтительно от 20 до 25 мас.%.

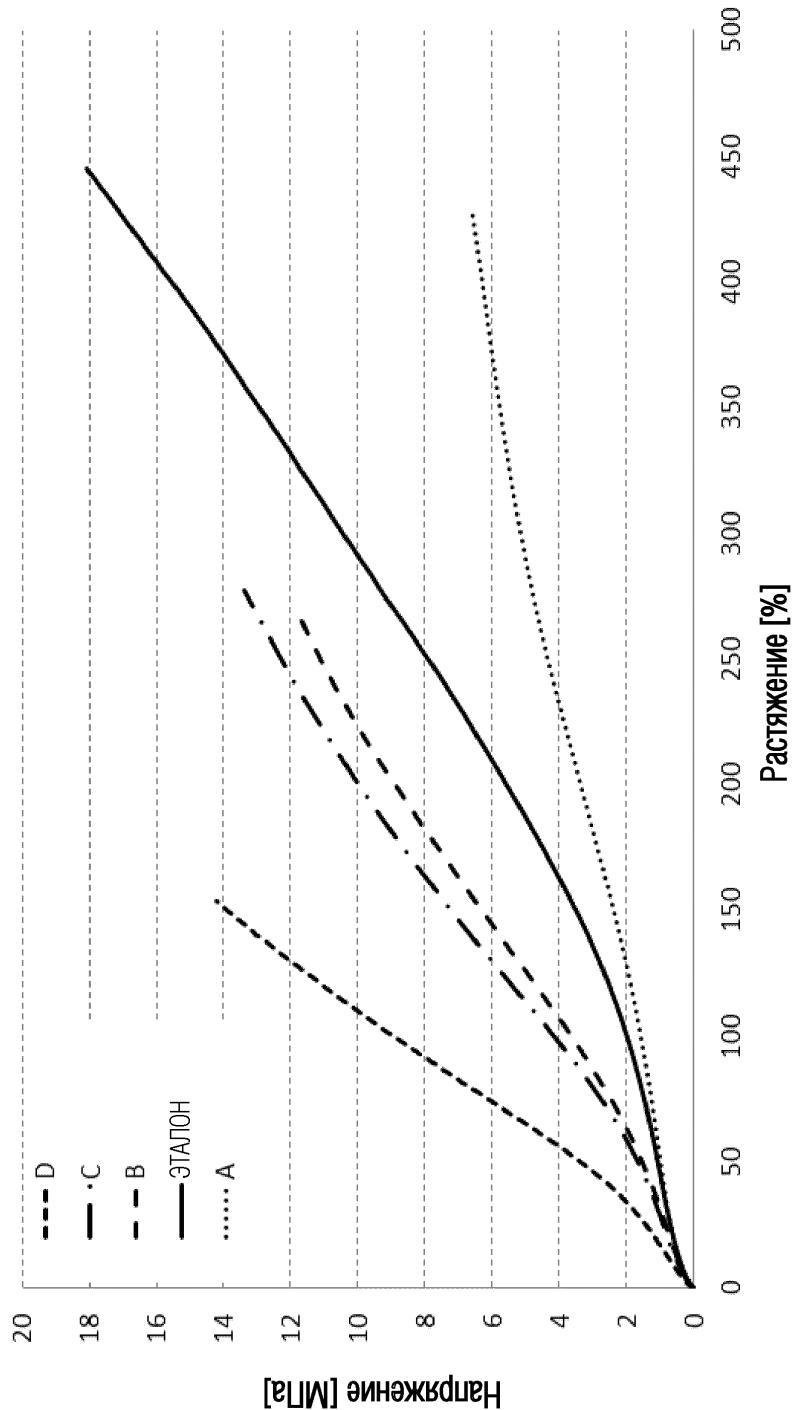
30

35

40

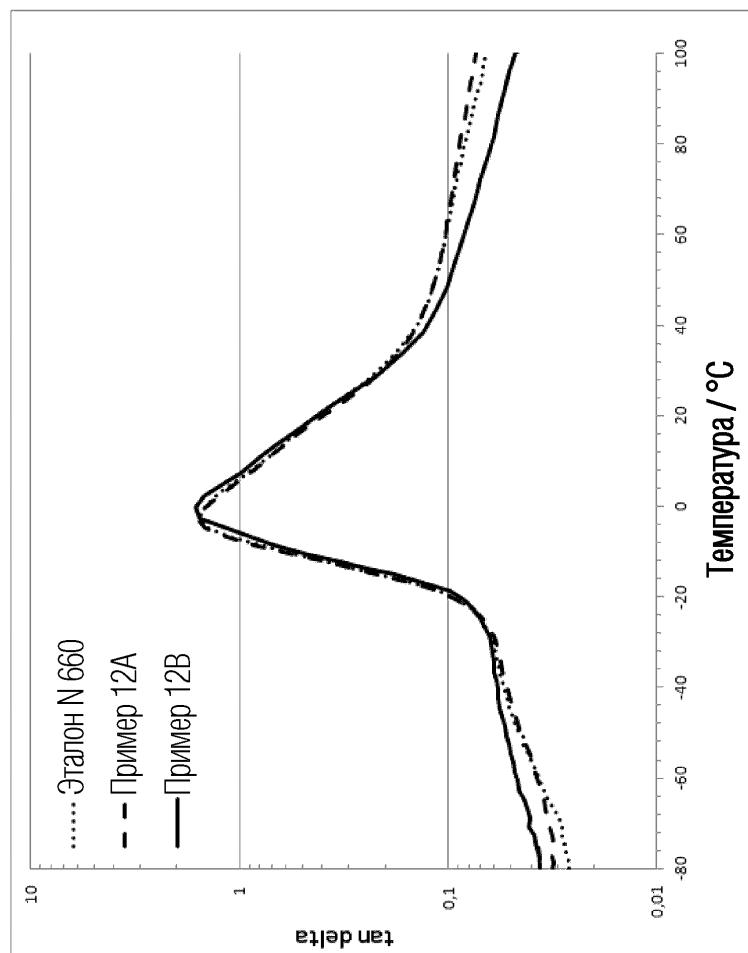
45

1/6



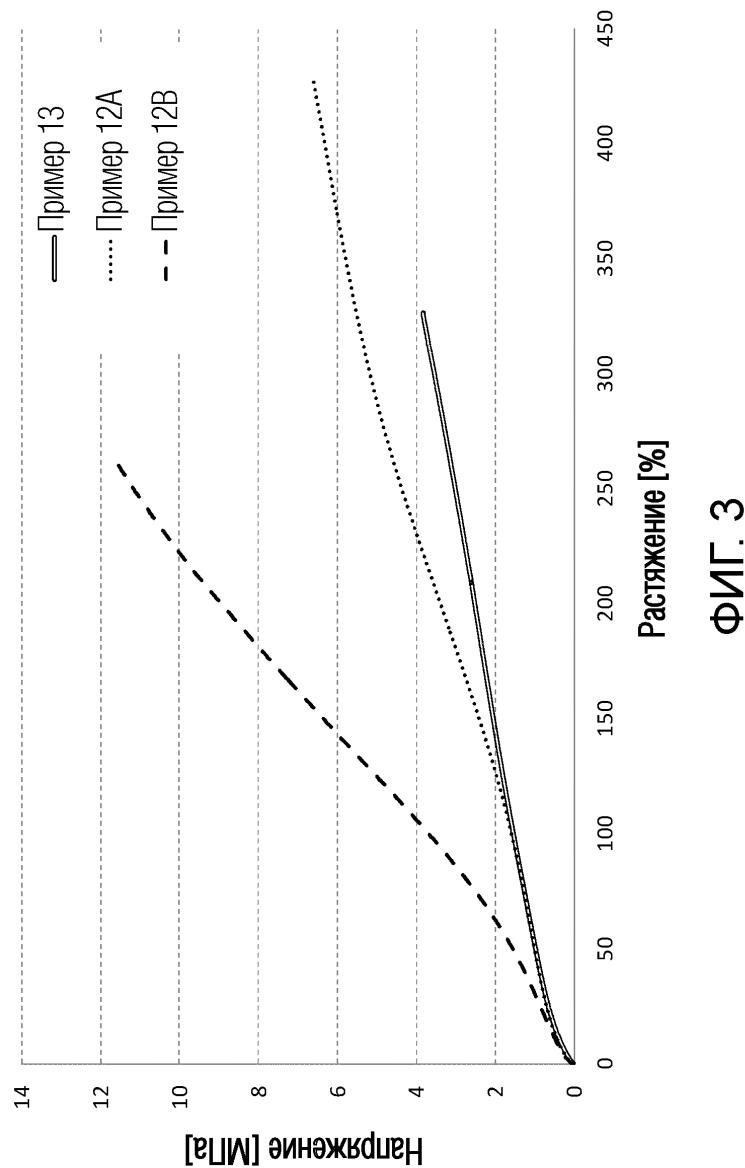
ФИГ. 1

2/6

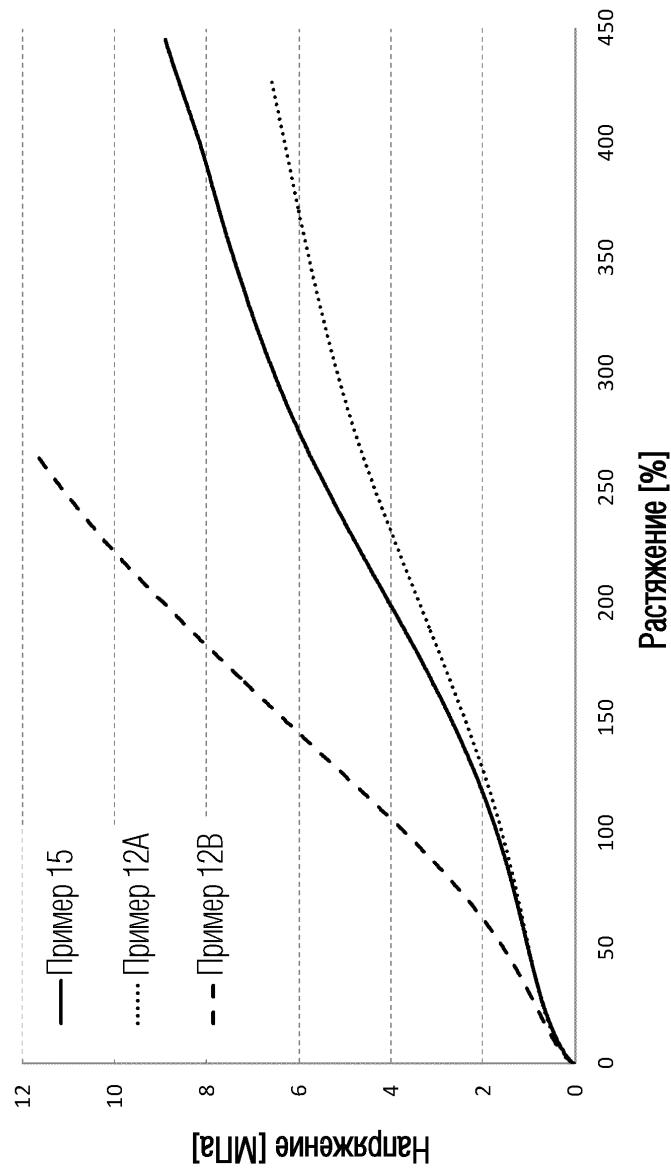


ФИГ. 2

3/6

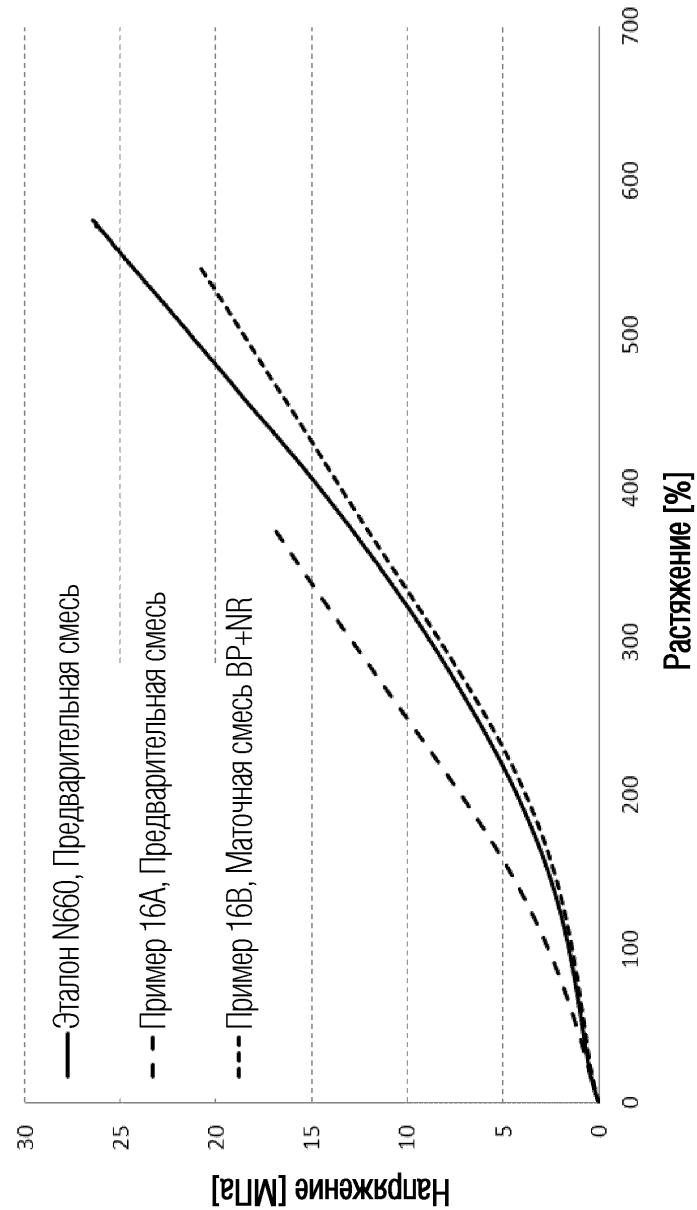


4/6



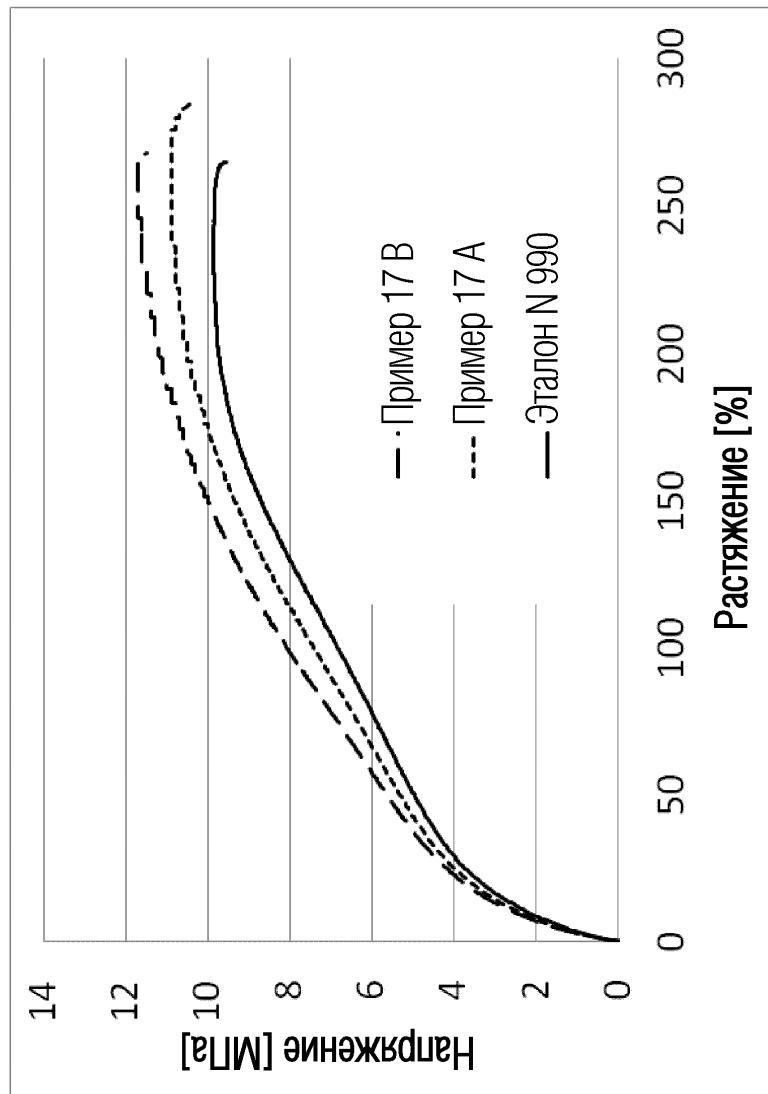
ФИГ. 4

5/6



ФИГ. 5

6/6



ФИГ. 6