



등록특허 10-2398810



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월17일
(11) 등록번호 10-2398810
(24) 등록일자 2022년05월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/193 (2006.01) *B29D 30/00* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 33/193 (2013.01)
B29D 30/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7022694
- (22) 출원일자(국제) 2015년02월12일
심사청구일자 2020년01월10일
- (85) 번역문제출일자 2016년08월19일
- (65) 공개번호 10-2016-0122744
- (43) 공개일자 2016년10월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/052921
- (87) 국제공개번호 WO 2015/121333
국제공개일자 2015년08월20일
- (30) 우선권주장
1400415 2014년02월14일 프랑스(FR)

- (56) 선행기술조사문현
WO2013092745 A1*
JP2008542163 A*
JP2017514773 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 침강 실리카의 신규 제조 방법, 신규 침강 실리카, 및 특허 증합체 강화를 위한 이의 용도

(57) 요 약

본 발명은, 실리케이트를 산성화제와 반응시켜 침강 실리카 혼탁액을 얻는 단계; 상기 침강 실리카의 혼탁액을 여과하여 여과 케이크를 얻는 단계; 상기 여과 케이크에 스플링 작업을 수행하는 단계; 스플링 작업 후 건조 단계를 수행하는 단계를 포함하는 침강 실리카를 제조하는 신규 방법에 관한 것으로서, 스플링 작업 동안 또는 그 후에 1 종 이상의 폴리카르복실산을 여과 케이크에 첨가하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 신규 침강 실리카 및 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B60C 1/0016 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

B29K 2509/02 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

(72) 발명자

페랭, 에릭

프랑스 애프-69400 빌프랑슈 쉬르 손 뤼 로베르 쉬
망 241 레지당스 브루이 아파트망 18

라미리, 퀄라니

프랑스 애프-69210 라르브레슬 뤼 벨르스타 1

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 2.0 내지 5.0, 또는 2.5 내지 5.0의 pH를 갖는 수성 공급 원료를 형성하고,
- (ii) 반응 매질의 pH가 2.0 내지 5.0에서 유지되도록 실리케이트 및 산성화제를 상기 공급 원료에 동시에 첨가하며,
- (iii) 산성화제의 첨가는 중단시키고, 반응 매질의 pH 값이 7.0 내지 10.0이 될 때까지 실리케이트를 반응 매질에 계속 첨가하며,
- (iv) 반응 매질의 pH가 7.0 내지 10.0에서 유지되도록 실리케이트 및 산성화제를 반응 매질에 동시에 첨가하고,
- (v) 실리케이트의 첨가는 중단시키며, 반응 매질의 pH 값이 6.0 미만이 될 때까지 산성화제를 반응 매질에 계속 첨가

하는 방식으로 침강 반응을 수행하는 단계,

- 얻어진 실리카 혼탁액을 여과하는 단계,
- 여과 후 얻어진 여과 케이크에 액화 작업을 수행하는 단계

를 포함하며, 1 종 이상의 폴리카르복실산을 액화 작업 동안 또는 액화 작업 후 및 건조 단계 전에 여과 케이크에 첨가하는 것을 특징으로 하는, 실리케이트와 산성화제 사이의 침강 반응에 의해 침강 실리카의 혼탁액을 얻는 것을 포함하는 유형의, 아디프산, 메틸글루타르산, 및 메틸숙신산을 포함하는 폴리카르복실산의 혼합물을 포함하는 침강 실리카의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액화 작업 동안 1 종 이상의 폴리카르복실산이 여과 케이크에 첨가되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 액화 작업 후 1 종 이상의 폴리카르복실산이 여과 케이크에 첨가되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리카르복실산의 혼합물이 여과 케이크에 첨가되는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 사용된 상기 폴리카르복실산(들) 중 일부 또는 전부는 무수물, 에스테르, 알칼리 금속 염(카르복실레이트), 알칼리 토금속 염(카르복실레이트) 또는 암모늄 염(카르복실레이트) 형태인 방법.

청구항 6

- $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $550 \text{ m}^2/\text{g}$, $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $370 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적,
- $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $525 \text{ m}^2/\text{g}$, $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 비표면적,
- 0.15 중량% 이상, 또는 0.20 중량% 이상의 폴리카르복실산 + 해당 카르복실레이트의 함량(C)(총 탄소로 표현됨),
- 초음파 응집 분해 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 0.91 이상의 물체 입도 분포 폭 $Ld((d84 - d16)/d50)$, 및
- 비율 $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ 이 0.65 이상, 또는 0.66 이상이 되도록 하는 세공 부피 분포

를 갖는 것을 특징으로 하는, 침강 실리카.

청구항 7

- $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $550 \text{ m}^2/\text{g}$, $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $370 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적,
- $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $525 \text{ m}^2/\text{g}$, $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 비표면적,
- 0.15 중량% 이상, 또는 0.20 중량% 이상의 폴리카르복실산 + 해당 카르복실레이트의 함량(C)(총 탄소로 표현됨),
- 0.65 초과, 0.70 초과, 또는 0.80 초과의 세공 분포 폭 1dp

를 갖는 것을 특징으로 하는, 침강 실리카.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 침강 실리카는 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $320 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 침강 실리카는 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 침강 실리카는 0.24 중량% 이상, 또는 0.30 중량% 이상의 폴리카르복실산 + 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)(총 탄소로 표현됨)을 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

청구항 11

제6항 또는 제7항에 있어서, 52 mJ/m^2 미만, 50 mJ/m^2 미만, 45 mJ/m^2 이하, 또는 40 mJ/m^2 미만의 표면 에너지의 분산 성분 γ_s^d 를 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

청구항 12

중합체를 위한, 또는 타이어를 위한 강화용 충전재로서, 제6항 또는 제7항에 기재된 침강 실리카, 또는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 방법을 통해 수득되는 침강 실리카를 사용하는 방법.

청구항 13

제6항 또는 제7항에 기재된 침강 실리카, 또는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 방법을 통해 수득되는 침강 실리카를 포함하는 중합체 조성물.

청구항 14

제13항에 기재된 조성물 1 종 이상을 포함하는 물품으로서, 상기 물품은 신발 밀창, 바닥재, 가스 배리어, 난연성 물질, 공중케이블 롤러, 생활가전제품용 밀봉재, 액체 또는 가스 파이프용 밀봉재, 제동 장치 밀봉재, 파이프, 피복재료(sheathing), 케이블, 엔진 지지체, 배터리 분리막, 컨베이어 벨트, 트랜스미션 벨트, 또는 타이어로 이루어진 것인 물품.

청구항 15

제14항에 따른 타이어.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 침강 실리카의 신규 제조 방법, 신규 침강 실리카, 및 중합체의 강화와 같은 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중합체, 특히 엘라스토머에서 강화 백색(white) 충전제, 예를 들어 침강 실리카를 사용하는 것은 관례로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 특히 중합체 조성물의 기계적 특성을 유지하면서, 유리하게는 중합체 조성물의 점도를 감소시키고, 중합체 조성물의 동적 특성을 개선시키는, 중합체 조성물을 위한 대안적인 충전제를 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 유리하게 히스테리시스(hysteresis)/강화 타협의 개선을 가능하게 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 특히 액화 작업 동안 또는 그 후에 1 종 이상의 폴리카르복실산을 사용하는 침강 실리카의 신규 제조 방법을 제공한다.

[0005] 일반적으로, 침강 실리카의 제조는, 실리케이트, 예컨대 알칼리 금속 실리케이트(예를 들어, 나트륨 실리케이트)와 산성화제(예를 들어, 황산)의 침강 반응, 그 후 여과에 의한 분리로 얻어진 침강 실리카의 여과 케이크의 제조, 그 후, 상기 여과 케이크의 액화, 및 마지막으로, (일반적으로 분무화에 의한) 건조에 의해 수행된다. 실리카는 임의의 방식: 특히, 실리케이트 공급 원료로의 산성화제의 첨가, 또는 물 또는 실리케이트의 공급 원료로의 산성화제 및 실리케이트의 완전한 또는 부분적인 동시에 첨가로 침강될 수 있다.

[0006] 본 발명의 목적 중 하나는

[0007] - (i) 2.0 내지 5.0의 pH를 갖는 수성 공급 원료를 형성하고,

[0008] (ii) 반응 매질의 pH가 2.0 내지 5.0에서 유지되도록 실리케이트 및 산성화제를 상기 공급 원료에 동시에 첨가 하며,

[0009] (iii) 산성화제의 첨가는 중단시키고, 반응 매질의 pH 값이 7.0 내지 10.0이 될 때까지 실리케이트를 반응 매질에 계속 첨가하고,

[0010] (iv) 반응 매질의 pH가 7.0 내지 10.0에서 유지되도록 실리케이트 및 산성화제를 반응 매질에 동시에 첨가하며,

[0011] (v) 실리케이트의 첨가는 중단시키고, 반응 매질의 pH 값이 6.0 미만이 될 때까지 산성화제를 반응 매질에 계속 첨가

[0012] 하는 방식으로 침강 반응을 수행하는 단계,

[0013] - 얻어진 실리카 혼탁액을 여과하는 단계,

[0014] - 여과 후 얻어진 여과 케이크에 액화 작업을 수행하는 단계

[0015] 의 연속적인 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 1 종 이상의 폴리카르복실산(예를 들어, 폴리카르복실산의 혼합물)을 액화 작업 동안 또는 액화 작업 후 및 건조 단계 전에 여과 케이크에 첨가하는 것을 특징으로 하는, 실리케이트와 산성화제 사이의 침강 반응에 의해, 침강 실리카의 혼탁액을 얻은 후, 이 혼탁액을 분리 및 건조시키는 것을 포함하는 유형의 침강 실리카의 신규 제조 방법이다.

[0016] 본 발명에 따르면, 여과 케이크에 액화 작업이 수행되며, 상기 액화 작업 동안 또는 액화 작업 후에 1 종 이상의 폴리카르복실산이 도입된다. 이렇게 얻어진 혼합물(침강 실리카의 혼탁액)은 이어서 (일반적으로 분무화에 의해) 건조된다.

[0017] 액화 작업은 여과 케이크가 액체가 되고, 침강 실리카가 한 번 더 혼탁액으로 존재하게 되는 유동화 또는 분해 작업이다.

[0018] 본 발명의 제1 변형에서, 이러한 액화 작업은, 바람직하게 보통 부유(suspended) 실리카의 입도의 감소를 야기시키는 기계적 작용(예를 들어, 연속적인 교반 탱크를 또는 콜로이드 유형의 밀을 통과시킴으로써)과 커플링된 1 종 이상의 폴리카르복실산의 첨가에 의한 화학적 작용을 여과 케이크에 수행함으로써 수행된다. 액화 후에 얻

어진 혼탁액(특히, 수성 혼탁액)은 비교적 낮은 점도를 갖는다.

[0019] 제2 변형에서, 이러한 액화 작업은 보통 혼탁된 실리카의 입도의 감소를 가져오는 기계적 작용(예를 들어, 연속적인 교반 탱크 또는 콜로이드 유형의 밀을 통과시킴으로써)을 여과 케이크에 수행함으로써 수행된다.

[0020] 이러한 제2 변형에서, 1 종 이상의 폴리카르복실산은 액화 작업 후에, 즉 액화된 실리카 케이크에 첨가된다.

[0021] 액화 작업이 수행될 여과 케이크는 몇 개의 여과 케이크의 혼합물로 구성될 수 있으며, 상기 케이크 각각은 단계 (v) 후에 얻어진 실리카 혼탁액(이러한 혼탁액은 여과 전에 몇 개의 부분으로 나누어짐)의 일부분의 여과에 의해 얻어진다.

[0022] 본 발명에 따르면, 용어 "폴리카르복실산"은 2 개 이상의 카르복실산 관능기를 포함하는 폴리카르복실산을 의미한다. 용어 "카르복실산 관능기"는 본원에서 이의 일반적인 의미를 취하며, -COOH 관능기를 나타낸다.

[0023] 본 발명에 따라서 사용된 폴리카르복실산은 2 개, 3 개, 4 개 또는 4 개 초과의 카르복실산 관능기를 함유할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 폴리카르복실산은 바람직하게 디카르복실산 및 트리카르복실산으로부터 선택된다.

[0025] 본 발명에 따르면, 사용된 폴리카르복실산은 2 개 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 폴리카르복실산, 또는 방향족 폴리카르복실산일 수 있다. 폴리카르복실산은 선택적으로 히드록실 기 및/또는 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 지방족 폴리카르복실산은 선택적으로 주쇄에 헤테로원자, 예를 들어 N 또는 S를 포함할 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따라서 사용되는 폴리카르복실산은 2 개 내지 16 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 폴리카르복실산, 및 방향족 폴리카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0026] 지방족 폴리카르복실산 중에서, 2 개 내지 14 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 개 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 선형, 포화 또는 불포화 폴리카르복실산을 언급할 수 있다. 사용된 폴리카르복실산은 2 개, 3 개, 4 개, 5 개, 6 개, 7 개, 8 개, 9 개, 10 개, 11 개 또는 12 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 유리하게, 사용된 폴리카르복실산은 4 개, 5 개, 6 개, 7 개, 8 개, 9 개 또는 10 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 개, 5 개, 6 개, 7 개 또는 8 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 예를 들어, 사용된 폴리카르복실산은 4 개, 5 개 또는 6 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

[0027] 특히, 본 발명에 사용된 선형 지방족 폴리카르복실산의 언급될 수 있는 비제한적인 예로는 옥살산, 말론산, 트리카르발릴산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 세바스산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산을 포함한다.

[0028] 분지형 폴리카르복실산 중에서, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 옥살로숙신산, 메틸아디프산, 메틸글루타르산 및 디메틸글루타르산을 언급할 수 있다. 용어 "메틸글루타르산"은 2-메틸글루타르산 및 3-메틸글루타르산 둘 다 및 또한 이를 두 이성질체의 모든 비율의 혼합물을 의미한다. 용어 "2-메틸글루타르산"은 화합물의 (S) 및 (R) 형태 둘 다 및 라세미 혼합물을 나타내기 위하여 사용된다.

[0029] 불포화 폴리카르복실산 중에서, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 뮤콘산, 아코니트산, 트라우마티산 및 글루타콘산을 언급할 수 있다.

[0030] 히드록실 기를 포함하는 폴리카르복실산 중에서, 말산, 시트르산, 이소시트르산 및 타르타르산을 언급할 수 있다.

[0031] 방향족 폴리카르복실산 중에서, 프탈산류, 즉 프탈산, 오르토프탈산, 이소프탈산, 트리메스산 및 트리멜리트산을 언급할 수 있다.

[0032] 바람직하게, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 폴리카르복실산은 옥살산, 말론산, 트리카르발릴산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 메틸아디프산, 메틸글루타르산, 디메틸글루타르산, 말산, 시트르산, 이소시트르산 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0033] 바람직하게, 디카르복실산 및 트리카르복실산은 아디프산, 숙신산, 에틸숙신산, 글루타르산, 메틸글루타르산, 옥살산 및 시트르산으로부터 선택된다.

[0034] 또한, 폴리카르복실산은 옥살산, 말론산, 트리카르발릴산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 메틸아디프산, 메틸글루타르산, 디메틸글루타르산, 말산, 시트르

산, 이소시트르산 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 폴리카르복실산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 메틸아디프산, 메틸글루타르산, 디메틸글루타르산, 말산, 시트르산, 이소시트르산 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 매우 바람직하게, 폴리카르복실산은 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 메틸아디프산, 메틸글루타르산, 디메틸글루타르산, 말산, 시트르산 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0035] 본 발명의 제1 구현예에서, 단일 폴리카르복실산이 여과 케이크에 첨가된다.
- [0036] 바람직하게, 이 때 폴리카르복실산은 숙신산이다.
- [0037] 바람직하게, 폴리카르복실산이 숙신산일 경우, 이를 액화 작업 후에 여과 케이크에 첨가한다.
- [0038] 본 발명의 제2 바람직한 구현예에서, 폴리카르복실산의 혼합물이 여과 케이크에 첨가되며, 상기 혼합물은 상기 정의한 바와 같은 2 종 이상의 폴리카르복실산을 포함한다. 혼합물은 2 종, 3 종, 4 종 또는 4 종 초과의 폴리카르복실산을 포함할 수 있다.
- [0039] 바람직하게, 이 때 혼합물 중 폴리카르복실산은 아디프산, 숙신산, 에틸숙신산, 글루타르산, 메틸글루타르산, 옥살산 및 시트르산으로부터 선택된다.
- [0040] 본 발명에 따르면, 폴리카르복실산의 혼합물은 바람직하게 디카르복실산 및/또는 트리카르복실산의 혼합물, 특히 2 종 이상, 바람직하게는 3 종 이상의 디카르복실산 및/또는 트리카르복실산의 혼합물, 특히 3 종의 디카르복실산 및/또는 트리카르복실산의 혼합물이다.
- [0041] 바람직하게, 폴리카르복실산의 혼합물은 디카르복실산의 혼합물, 특히 3 종 이상의 디카르복실산의 혼합물, 특히 3 종의 디카르복실산의 혼합물이다. 일반적으로, 혼합물은 3 종의 디카르복실산으로 이루어지지만, 일반적으로 전체 혼합물의 2.00 중량%를 초과하지 않는 양으로 불순물이 존재할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 변형에 따르면, 본 발명에 사용되는 폴리카르복실산의 혼합물은 아디프산, 글루타르산 및 숙신산을 포함한다. 예를 들어, 폴리카르복실산의 혼합물은 15.00 중량% 내지 35.00 중량%의 아디프산, 40.00 중량% 내지 60.00 중량%의 글루타르산 및 15.00 중량% 내지 25.00 중량%의 숙신산을 포함한다.
- [0043] 본 발명의 이러한 제1 바람직한 변형에 따른 폴리카르복실산의 혼합물은 아디프산의 제조 방법으로부터 생성될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 바람직한 변형에 따르면, 본 발명에 사용되는 폴리카르복실산의 혼합물은 메틸글루타르산, 에틸숙신산 및 아디프산을 포함한다. 3 종의 산은 혼합물에 모든 비율로 존재할 수 있다. 예를 들어, 폴리카르복실산의 혼합물은 60.00 중량% 내지 96.00 중량%의 메틸글루타르산, 3.90 중량% 내지 20.00 중량%의 에틸숙신산 및 0.05 중량% 내지 20.00 중량%의 아디프산을 포함한다.
- [0045] 본 발명의 이러한 제2 바람직한 변형에 따른 폴리카르복실산의 혼합물은 아디프산의 제조 방법으로부터 생성될 수 있다.
- [0046] 유리하게, 본 발명의 이러한 제2 바람직한 변형에 따른 폴리카르복실산의 혼합물은 메틸글루타로니트릴, 에틸숙시노니트릴 및 아디포니트릴(부타디엔의 히드로시안화(hydrocyanation)에 의한 아디포니트릴의 제조 방법으로부터 생성됨)의 혼합물의 산 가수분해, 바람직하게는 염기성 가수분해에 의해 얻어질 수 있으며, 아디포니트릴은 헥사메틸렌디아민의 합성에 있어서 중요한 중간체이다.
- [0047] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카르복실산(들), 특히 디카르복실산 및/또는 트리카르복실산의 일부 또는 전부는 카르복실산 유도체의 형태, 즉 무수물, 에스테르, 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨) 염(카르복실레이트), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘) 염(카르복실레이트) 또는 암모늄 염(카르복실레이트) 형태로 존재할 수 있다. 용어 "카르복실레이트"는 상기 정의된 바와 같은 카르복실산 관능기의 유도체를 나타내기 위하여 이하에서 사용될 것이다.
- [0048] 예를 들어, 폴리카르복실산의 혼합물은
- [0049] - 메틸글루타르산(특히, 60.00 중량% 내지 96.00 중량%, 예를 들어 90.00 중량% 내지 95.50 중량%),
- [0050] - 에틸숙신산 무수물(특히, 3.90 중량% 내지 20.00 중량%, 예를 들어 3.90 중량% 내지 9.70 중량%),

- [0051] - 아디프산(특히, 0.05 중량% 내지 20.00 중량%, 예를 들어 0.10 중량% 내지 0.30 중량%)을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0052] 폴리카르복실산의 혼합물은 또한
- 메틸글루타르산(특히, 10.00 중량% 내지 50.00 중량%, 예를 들어 25.00 중량% 내지 40.00 중량%),
 - 메틸글루타르산 무수물(특히, 40.00 중량% 내지 80.00 중량%, 예를 들어 55.00 중량% 내지 70.00 중량%),
 - 에틸숙신산 무수물(특히, 3.90 중량% 내지 20.00 중량%, 예를 들어 3.90% 내지 9.70%),
 - 아디프산(특히, 0.05 중량% 내지 20.00 중량%, 예를 들어 0.1 중량% 내지 0.3 중량%)을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따라서 사용되는 혼합물은 선택적으로 불순물을 포함할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 사용되는 폴리카르복실산은 여과 케이크에 첨가되기 전에 선택적으로 (특히, 폴리카르복실산을 염기, 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 유형의 염기를 사용하여 전처리함으로써) 예비중화될 수 있다. 이것은 특히 얻어진 실리카의 pH를 변형시킬 수 있게 한다.
- [0055] 폴리카르복실산은 수용액 형태로 사용될 수 있다.
- [0056] 사용되는 폴리카르복실산(들)의 양은 일반적으로 (1 종 이상의 폴리카르복실산을 첨가할 때) 여과 케이크에 함유된 실리카(SiO_2 로 표현됨)의 양에 대한 폴리카르복실산(들)의 비가 0.50 중량% 내지 2.00 중량%, 바람직하게는 0.60 중량% 내지 2.00 중량%, 특히 0.55 중량% 내지 1.75 중량%, 특히 0.60 중량% 내지 1.50 중량%, 예를 들어 0.65 중량% 내지 1.25 중량%이도록 하는 것이다.
- [0057] 본 발명에서, 여과 케이크는 선택적으로 세척될 수 있다.
- [0058] 액화 작업 동안 또는 그 후에 1 종 이상의 폴리카르복실산의 사용 및 단계의 특정 순서, 그리고 특히 2.0 내지 5.0의 pH에서 산성 매질 중 산성화제 및 실리케이트의 제1 동시 첨가의 존재, 및 7.0 내지 10.0의 pH에서 염기 성 매질 중 산성화제 및 실리케이트의 제2 동시 첨가의 존재는 얻어진 생성물에 특정 특징 및 특성을 제공한다.
- [0059] 산성화제 및 실리케이트의 선택은 자체로 잘 알려진 방식으로 이루어진다.
- [0060] 산성화제로는, 일반적으로, 황산, 질산 또는 염산과 같은 강한 광산이나, 또는 아세트산, 포름산 또는 탄산과 같은 유기산을 사용한다.
- [0061] 산성화제는 희석되거나 농축된 형태일 수 있으며; 이의 규정 농도는 0.4 N 내지 36 N, 예를 들어 0.6 N 내지 1.5 N일 수 있다.
- [0062] 특히, 산성화제가 황산인 경우, 이의 농도는 40 g/1 내지 180 g/1, 예를 들어 60 g/1 내지 130 g/1일 수 있다.
- [0063] 실리케이트로는, 임의의 일반적 형태의 실리케이트, 예컨대 메타실리케이트, 디실리케이트 및 유리하게는 알칼리 금속 실리케이트, 구체적으로 나트륨 실리케이트 또는 칼륨 실리케이트를 사용할 수 있다.
- [0064] 실리케이트는 40 g/1 내지 330 g/1, 예를 들어 60 g/1 내지 300 g/1, 특히 60 g/1 내지 260 g/1의 농도(SiO_2 로 표현됨)를 가질 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 산성화제로서 황산 및 실리케이트로서 나트륨 실리케이트가 사용된다.
- [0066] 나트륨 실리케이트가 사용되는 경우, 나트륨 실리케이트는 일반적으로 2.0 내지 4.0, 특히 2.4 내지 3.9, 예를 들어 3.1 내지 3.8의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 중량비를 갖는다.
- [0067] 2.0 내지 5.0의 pH를 갖는 수성 공급 원료가 먼저 형성된다 (단계 (i)).
- [0068] 바람직하게, 형성된 공급 원료는 2.5 내지 5.0, 특히 3.0 내지 4.5의 pH를 갖고, 이러한 pH는, 예를 들어 3.5 내지 4.5이다.
- [0069] 이러한 초기 공급 원료는 산성화제를 물에 첨가하여 2.0 내지 5.0, 바람직하게는 2.5 내지 5.0, 특히 3.0 내지 4.5, 예를 들어 3.5 내지 4.5의 공급 원료 중 pH 값을 얻음으로써 얻어질 수 있다.

- [0076] 또한, 이는 산성화제를 물 + 실리케이트 혼합물에 첨가하여 이러한 pH 값을 얻음으로써 얻어질 수 있다.
- [0077] 또한, 이는 산성화제를 7.0 미만의 pH에서 예비형성된 실리카 입자를 함유하는 공급 원료에 첨가하여 2.0 내지 5.0, 바람직하게는 2.5 내지 5.0, 특히 3.0 내지 4.5, 예를 들어 3.5 내지 4.5의 pH 값을 얻음으로써 제조될 수 있다.
- [0078] 단계 (i)에서 형성된 공급 원료는 전해질을 포함할 수 있다.
- [0079] 바람직하게, 단계 (i)에서 형성된 공급 원료는 전해질을 함유한다.
- [0080] 용어 "전해질"은 여기서 일반적으로 용인되는 의미로 이해되며, 즉 이것은 용액에 있을 때 분해 또는 해리되어 이온 또는 하전된 입자를 형성하는 임의의 이온성 또는 분자 물질을 의미한다. 전해질로서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염, 특히 출발 실리케이트의 금속 및 산성화제의 염, 예를 들어 나트륨 실리케이트와 염산의 반응의 경우 염화나트륨, 또는 바람직하게는 나트륨 실리케이트와 황산의 반응의 경우 황산나트륨의 군으로부터의 염을 언급할 수 있다.
- [0081] 바람직하게는, 황산나트륨이 단계 (i)에서 전해질로서 사용될 경우, 초기 공급 원료 중 이의 농도는 특히 8 g/1 내지 40 g/1, 특히 10 g/1 내지 20 g/1, 예를 들어 13 g/1 내지 18 g/1이다.
- [0082] 제2 단계(단계 (ii))는 반응 매질의 pH가 2.0 내지 5.0, 바람직하게는 2.5 내지 5.0, 특히 3.0 내지 4.5, 예를 들어 3.5 내지 4.5에서 유지되도록(특히 유지되도록 하는 속도로) 산성화제 및 실리케이트를 동시 첨가하는 것으로 이루어진다.
- [0083] 이러한 동시 첨가는 유리하게 반응 매질의 pH 값이 초기 단계 (i) 후에 도달된 값과 (± 0.2 내에서) 항상 같도록 하는 방식으로 수행된다.
- [0084] 그 다음, 단계 (iii)에서, 산성화제의 첨가를 중단시키고, 반응 매질 중 pH 값이 7.0 내지 10.0, 바람직하게는 7.5 내지 9.5이도록 실리케이트를 반응 매질에 계속 첨가한다.
- [0085] 그 후, 이러한 단계 (iii) 직후에, 및 따라서 실리케이트의 첨가 중단 직후에, 특히 단계 (iii) 후에 얻어진 pH에서 일반적으로 교반하면서 반응 매질의 성숙을 수행하는 것이 유리할 수 있으며; 이러한 성숙은 예를 들어 2 분 내지 45 분, 특히 5 분 내지 25 분 동안 지속될 수 있고, 우선적으로는 임의의 산성화제의 첨가 또는 실리케이트의 첨가를 포함하지 않는다.
- [0086] 단계 (iii) 및 선택적인 성숙 후에, 반응 매질의 pH가 7.0 내지 10.0, 바람직하게는 7.5 내지 9.5에서 유지되도록(특히 유지되도록 하는 속도로) 산성화제 및 실리케이트의 새로운 동시 첨가가 수행된다.
- [0087] 이러한 제2 동시 첨가(단계 (iv))는 유리하게 반응 매질의 pH 값이 선택 단계 후에 도달된 값과 (± 0.2 내에서) 변함없이 동일하도록 수행된다.
- [0088] 단계 (iii)과 단계 (iv) 사이, 예를 들어 한편으로는 단계 (iii) 후 선택적인 성숙과 다른 한편으로는 단계 (iv) 사이에 반응 매질에 산성화제를 첨가할 수 있으나, 이러한 산의 첨가 후 반응 매질의 pH는 7.0 내지 9.5, 바람직하게는 7.5 내지 9.5임을 인지하여야 한다.
- [0089] 마지막으로, 단계 (v)에서, 실리케이트의 첨가를 중단시키고, 반응 매질 중 pH 값이 6.0 미만, 바람직하게는 3.0 내지 5.5, 특히 3.0 내지 5.0, 예를 들어 3.0 내지 4.5이도록 산성화제를 반응 매질에 계속 첨가한다.
- [0090] 그 후, 이러한 단계 (v) 후에, 및 따라서 산성화제의 첨가 중단 직후에, 특히 단계 (v) 후에 얻어진 pH에서 일반적으로 교반하면서 반응 매질의 성숙을 수행하는 것이 유리할 수 있으며; 이러한 성숙은 예를 들어 2 분 내지 45 분, 특히 5 분 내지 20 분 동안 지속될 수 있고, 우선적으로는 산의 임의의 첨가 또는 실리케이트의 첨가를 포함하지 않는다.
- [0091] 실리케이트와 산성화제의 전체 반응이 수행되는 반응 챔버에는 일반적으로 적절한 교반 장비 및 가열 장비가 장착된다.
- [0092] 실리케이트와 산성화제의 전체 반응은 일반적으로 70°C 내지 95°C, 특히 75°C 내지 95°C에서 수행된다.
- [0093] 본 발명의 한 변형에 따르면, 실리케이트와 산성화제의 전체 반응은 보통 70°C 내지 95°C, 특히 75°C 내지 95°C의 일정한 온도에서 수행된다.
- [0094] 본 발명의 또 다른 변형에 따르면, 반응 종료시의 온도는 반응 초기의 온도보다 높고; 따라서 반응 초기의(예를

들어, 단계 (i) 내지 (iii) 동안 온도는 바람직하게 70°C 내지 85°C에서 유지된 후, 온도는 바람직하게 최대 85°C 내지 95°C의 값으로 증가되며, 이 값에서 (예를 들어, 단계 (iv) 및 (v) 동안) 반응 종료시까지 유지된다.

[0095] 앞서 기재한 단계의 종료시, 실리카 슬러리가 얻어지며, 이것은 이후에 분리된다(액체/고체 분리).

[0096] 본 발명에 따른 제조 방법에서 수행되는 분리는 일반적으로 여과, 그 후 필요할 경우 세척을 포함한다. 여과는 임의의 적합한 방법에 따라, 예를 들어 밴드 필터, 진공 하 필터 또는 바람직하게는 필터 프레스에 의해 수행된다.

[0097] 그 후, 여과 케이크에 액화 작업을 수행한다. 상기 설명에 따라서, 액화 작업 동안 또는 그 후에 1 종 이상의 폴리카르복실산을 첨가한다.

[0098] 그 후, 액화된 여과 케이크를 건조시킨다.

[0099] 이러한 건조는 임의의 공지된 수단 그 자체에 따라 수행될 수 있다. 바람직하게, 건조는 분무화에 의해 수행된다. 이를 위하여, 임의의 유형의 적합한 애토마이저(atomizer), 특히 회전, 노즐, 액체 압력 또는 2유체 애토마이저를 사용할 수 있다. 일반적으로, 필터 프레스를 사용하여 여과를 수행할 경우, 노즐 애토마이저가 사용되고, 진공 필터를 사용하여 여과를 수행할 경우, 회전 애토마이저가 사용된다.

[0100] 노즐 애토마이저를 사용하여 건조 작업을 수행할 경우, 이후에 얻어질 수 있는 침강 실리카는 일반적으로 실질적으로 구형 비드 형태이다. 이러한 건조 작업 후, 선택적으로 회수된 생성물에 대해 분쇄 단계를 수행할 수 있고; 이후에 얻어질 수 있는 침강 실리카는 일반적으로 분말 형태이다.

[0101] 회전 애토마이저를 사용하여 건조 작업을 수행할 경우, 이후에 얻어질 수 있는 침강 실리카는 분말 형태일 수 있다.

[0102] 마지막으로, 상기 나타낸 바와 같이 (특히 회전 애토마이저에 의해) 건조된 또는 분쇄된 생성물에, 예를 들어 직접 압축, 습식 과립화(즉, 결합제, 예컨대 물, 실리카 혼탁액 등을 사용함), 압출 또는 바람직하게는 건조 압축으로 이루어진 응집 단계를 선택적으로 수행할 수 있다. 건조 압축 기법이 사용될 경우, 압축을 수행하기 전에, 미분 생성물을 탈기시켜(예비치밀화(predensifying) 또는 가스 제거로도 칭해지는 작업) 거기에 포함된 공기를 제거하고 보다 균일한 압축을 제공하는 것이 적절한 것으로 입증될 수 있다.

[0103] 그 후, 이러한 응집 단계를 통해 얻어질 수 있는 침강 실리카는 일반적으로 과립 형태이다.

[0104] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되거나 수득 가능한 침강 실리카에 관한 것이다.

[0105] 일반적으로, 이러한 침강 실리카는 이의 표면에 사용된 폴리카르복실산(들)의 분자 및/또는 사용된 폴리카르복실산(들)에 상응하는 카르복실레이트(들)의 분자를 갖는다.

[0106] 또한, 본 발명의 주제는, 유리하게 중합체 조성물의 기계적 특성을 유지하면서 중합체 조성물의 점도의 감소 및 중합체 조성물의 동적 특성의 개선을 제공하는, 특히 중합체 조성물을 위한 대안적인 충전제로서 사용될 수 있는, 특정 특징을 갖는 침강 실리카이다.

[0107] 하기 설명에서, BET 비표면적은 문헌[the *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, page 309, February 1938]에 기재된 브루나우어-에멧-텔러(Brunauer - Emmett - Teller) 방법, 및 상응하는 표준 NF ISO 5794-1(Appendix D, 2010년 6월)에 따라 측정된다. CTAB 비표면적은 외부 표면이고, 이는 표준 NF ISO 5794-1(Appendix G, 2010년 6월)에 따라 측정될 수 있다.

[0108] 전체 탄소로 표현되는, 폴리카복실산 + 상응하는 카복실레이트의 함량((C)로 표기됨)은 Horiba EMIA 320 V2 기계와 같은 탄소/황 분석기를 사용하여 측정할 수 있다. 탄소/황 분석기의 원리는 유도로(induction furnace)(약 170 mA로 조절함) 내에서 산소 스트림 하에, 그리고 연소 촉진제(약 2 g의 텅스텐(특히, Lecocel 763-266) 및 약 1 g의 철)의 존재 하에, 고체 샘플을 연소시키는 것에 기반한다. 분석은 약 1 분간 계속된다.

[0109] 분석 대상 샘플(질량 약 0.2 g) 내 존재하는 탄소는 산소와 조합하여 CO₂, CO를 형성한다. 이어서, 이를 분해 가스를 적외선 탐지기로 분석한다.

[0110] 이러한 산화 반응들 동안에 생성된 샘플과 물로부터의 수분은 탈수제(과염소산마그네슘)를 포함한 카트리지를 통과시켜 제거함으로써, 적외선 측정을 방해하지 않도록 한다.

[0111] 그 결과는 원소형 탄소의 질량%로 표현되어 있다.

- [0112] 산 형태 및/또는 카복실레이트 형태의 폴리카복실산(들)의 존재는 표면 적외선 또는 다이아몬드-ATR(감쇠 전반사) 적외선에 의해 확인될 수 있다.
- [0113] Brueker Equinox 55 분광계에서 순수 생성물의 펠렛에 대한 (투과법에 의한) 표면 적외선 분석을 실행한다. 이 때 펠렛은 있는 그대로의 실리카를 교반 막자사발에서 분쇄시킨 다음 10 초간 2 T/cm^2 에서 펠렛화하여 얻는다. 펠렛의 직경은 17 mm이다. 펠렛의 중량은 10 mg 내지 20 mg이다. 이렇게 얻은 펠렛을 실온에서 1 시간 동안 분광계의 고진공 챔버(10^{-7} mbar)에 넣어 둔 다음, 투과법으로 분석한다. 데이터 취득은 고진공 하에(데이터 취득 조건: 400 cm^{-1} 내지 6000 cm^{-1} ; 스캔 수: 100; 분해능: 2 cm^{-1}) 이루어진다.
- [0114] Brueker Tensor 27 분광계에서 수행되는 다이아몬드-ATR 분석은 교반 막자사발에서 미리 분쇄시킨 실리카의 시약주걱 끝부분을 다이아몬드 위에 배치한 후, 가압하는 것으로 이루어진다. 적외선 스펙트럼을 650 cm^{-1} 내지 4000 cm^{-1} 로 20 스캔으로 분광계에 기록한다. 분해능은 4 cm^{-1} 이다.
- [0115] 첫째로, 실리카 물체의 입도 분포 폭을 측정하는 원심 침강 XDC 입도 분석법 및 둘째로 물체의 입도를 예시하는 XDC 모드가 하기에 기재되어 있다:
- [0116] 필요한 물질
- [0117] - Brookhaven Instrument Corporation에 의해 시판되는 BI-XDC 원심 침강 입자 정립기(Brookhaven-Instrument X DISC Centrifuge)
- [0118] - 하이-사이드 50 ml 비이커
- [0119] - 50 ml 눈금 실린더
- [0120] - 선단부품이 없는 직경 19 mm의 1500 와트 Branson 초음파 프로브
- [0121] - 탈염수
- [0122] - 열음으로 충전된 결정 접시
- [0123] - 자석 교반기
- [0124] 측정 조건
- [0125] - 소프트웨어의 원도우 버전 3.54(입자 정립기 제조사에 의해 공급됨)
- [0126] - 고정된 방식
- [0127] - 스판 속도: 5000 rpm;
- [0128] - 분석 시간: 120 분
- [0129] - 밀도(실리카): 2.1
- [0130] - 수집되는 혼탁액의 부피: 15 ml
- [0131] 샘플 제조
- [0132] 3.2 g의 실리카 및 40 ml의 탈염수를 하이-사이드 비이커에 넣는다.
- [0133] 혼탁액을 함유하는 비이커를 열음으로 충전된 결정 접시에 놓는다.
- [0134] 초음파 프로브를 비이커에 집중시킨다.
- [0135] 1500 와트 Branson 프로브(일반적으로 최대 동력의 60%에서 사용됨)를 사용하여 혼탁액을 16 분 동안 응집 분해시킨다.
- [0136] 응집 분해가 완료되었을 때, 비이커를 자석 교반기 위에 놓는다.
- [0137] 얻어진 분산액을 실온(21°C)까지 냉각시킨다.
- [0138] 입자 정립기의 준비

- [0139] 기계의 스위치를 켜고, 30 분 이상 동안 워밍업(warm up)시킨다.
- [0140] 디스크를 탈염수로 2 회 세정한다.
- [0141] 상기 언급한 측정 조건을 소프트웨어에 도입시킨다.
- [0142] 블랭크(blank)의 측정:
- [0143] 10 ml의 탈염수를 디스크에 도입하고, 로커 교반 하에 놓은 다음, 신호를 측정한다.
- [0144] 탈염수를 제거한다.
- [0145] 샘플의 측정:
- [0146] 분석할 15 ml의 샘플을 디스크에 도입하고, 로커 교반 하에 놓은 다음, 신호를 측정한다.
- [0147] 측정한다.
- [0148] 측정이 되었을 때:
- [0149] 디스크의 회전을 중단한다.
- [0150] 디스크를 탈염수로 수 회 세정한다.
- [0151] 기계의 스위치를 끈다.
- [0152] 결과
- [0153] 기계 기록부에서, 16%, 50%(또는 중간값, 집합체의 50 질량%가 이러한 크기보다 작은 크기) 및 84%(질량%) 및 또한 모드(Mode) 값(누적 입도 곡선의 도함수가 x-축 최대치(주 집단의 x-축)가 모드로서 공지된 도수 곡선(frequency curve)을 제공함)에서 직경 값을 읽는다.
- [0154] 초음파 응집 분해(수중) 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 물체 입도 분포 폭 L_d 는 비 $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ 에 상응하며, 여기서 d_n 은 입자의 $n\%$ (질량 기준)가 이러한 크기보다 작은 크기이다(따라서, 분포 폭 L_d 는 이의 완전체로 취해진 누적 입도 곡선 상에서 계산됨).
- [0155] 초음파 응집 분해(수중) 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 500 nm보다 작은 물체의 입도 분포 폭 $L'd$ 는 비 $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ 에 상응하며, 여기서 d_n 은 500 nm보다 작은 입자에 대하여 입자의 $n\%$ (질량 기준)가 이러한 크기보다 작은 크기이다(따라서, 분포 폭 $L'd$ 는 500 nm 초과에서 절단된 누적 입도 곡선 상에서 계산됨).
- [0156] 세공 부피 및 세공 직경은 Micromeritics Autopore 9520 세공 측정기를 사용하여 수은(Hg) 다공도측정법에 의해 측정되며, 140°의 접촉각 세타 및 484 dynes/cm의 감마 표면 장력(표준 DIN 66133)을 이용하여 워시번(Washburn) 관계에 의해 계산된다. 각각의 샘플의 제조는 다음과 같이 수행된다: 각각의 샘플은 오븐에서 200°C 하에 2 시간 동안 예비건조시킨다.
- [0157] $V_{(d_5 - d_{50})}$ 는 직경에 있어서 d_5 와 d_{50} 사이의 세공으로 이루어진 세공 부피를 나타내고, $V_{(d_5 - d_{100})}$ 는 직경에 있어서 d_5 와 d_{100} 사이의 세공으로 이루어진 세공 부피를 나타내며, 여기서 d_n 은 모든 세공의 전체 표면적의 $n\%$ 가 이러한 직경보다 큰 직경을 갖는 세공에 의해 제공되는 세공 직경이다(세공의 전체 표면적(S_0)은 수은 침입 곡선으로부터 측정될 수 있음).
- [0158] 세공 분포 폭 $1dp$ 는 도 1에 나타낸 바와 같은 세공 분포 곡선, 세공 직경(nm)의 함수로서 세공 부피(ml/g)로부터 얻어진다: 점 S의 좌표는 주요 집단에 상응하고, 즉 직경(nm) X_s 및 세공 부피(ml/g) Y_s 의 값을 읽으면; 식 $Y = Y_s/2$ 의 직선을 플로팅하고; 이 직선은 X_s 의 양편에 각각 x-축 값(nm) X_A 및 X_B 를 갖는 2 개의 점 A 및 B에서 세공 분포 곡선을 가로지르며; 세공 분포 폭 $1dp$ 는 비 $(X_A - X_B)/X_s$ 와 같다.
- [0159] 실리케이트에 사용되는 출발 물질의 공급원에 따라서, 본 발명에 따른 침강 실리카는 추가적인 원소, 예를 들어 금속을 함유할 수 있다. 상기 추가적인 원소 중에서, 알루미늄이 언급될 수 있다. 알루미늄((Al)로 표기됨)의 함량은 일반적으로 1200 ppm 미만, 바람직하게는 700 ppm 미만, 특히 600 ppm 미만, 그리고 더 바람직하게는 500 ppm 미만이다.
- [0160] 표면 에너지의 분산 성분 γ_s^d 는 역기체 크로마토그래피에 의해 결정한다. 실리카가 과립 형태일 때에는 일반적

으로 실리카를 분쇄시킨 후, 예컨대 106 μm 내지 250 μm 에서 스크리닝할 필요가 있다.

[0161] 표면 에너지의 분산 성분 y_s^d 를 산출하는데 사용되는 기법은 탄소수 6 내지 10의 일련의 알칸(노르말 알칸)을 사용하여 110°C에서 시행되는 역기체 크로마토그래피-무한 회석(IGC-ID)법으로서, 이는 기체 크로마토그래피에 기반하지만 이동상과 고정상(충전)의 역할이 뒤바뀐 기법이다. 상기 예에서, 컬럼 내 고정상은 분석 대상(고체) 물질(상기 예에서는 침강 실리카임)로 대체된다. 이동상과 관련하여, 이동상은 캐리어 가스(헬륨)와, 상호작용 능력에 따라 선택되는 "프로브" 문자들로 구성된다. 각 프로브 문자를 사용하여 연속적으로 측정을 수행한다. 각 측정을 위해, 메탄과의 혼합물 형태로, 각각의 프로브 문자를 극소량(무한 회석)으로 컬럼에 주입한다. 메탄은 컬럼의 불감 시간(dead time)인 t_0 를 정하는데 사용된다.

[0162] 주입된 프로브의 체류 시간에서 상기 불감 시간 t_0 를 빼면 주입된 프로브의 순(알짜) 체류 시간(t_N)이 구해진다.

[0163] 무한 회석에 특이적인 이들 조작 조건은 체류 시간이 프로브 문자들에 대한 샘플의 상호작용성만 반영한다는 것을 의미한다. 물리적으로, t_N 은 프로브 문자가 고정상(분석되는 고체)과 접촉된 상태를 유지한 평균 시간에 해당된다. 각각의 주입된 프로브 문자에 대해, 3 개의 순 체류 시간 t_N 을 측정한다. 평균값 및 이에 상응하는 표준편차를 사용하여, 하기 관계식(수학식 1)에 근거하여 비체류 부피(V_g^0)를 결정한다.

[0164] [수학식 1]

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T}$$

[0165] [0166] 비체류 부피는 고정상(시험 대상 고체) 1 g 당 프로브 문자를 용출하기에 필요한 (0°C에 되돌아 갔을 때의) 캐리어 가스의 부피에 해당된다. 이러한 고정상 덕분에, 캐리어 가스의 유량 및 사용되는 고정상의 질량에 관계없이, 결과 비교가 가능하다. 수학식 1에는 컬럼 내 고체의 질량 M_s , 캐리어 가스의 유량 D_c 및 측정 온도 T 가 포함된다.

[0167] 이어서, 비체류 부피를 사용하여, 수학식 2에 따라, 컬럼 내 존재하는 고체 상에서 프로브의 흡착 자유 엔탈피의 차이인 ΔG_a 를 구하며, 수학식 2에서 R은 보편 기체 상수($R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)이다.

[0168] [수학식 2]

$$\Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0)$$

[0169] [0170] 상기 ΔG_a 양은 표면 에너지의 분산 성분(y_s^d)을 구하기 위한 출발점이다. 분산 성분은 아래의 표에 나타낸 바와 같이, n-알칸 프로브의 탄소수 n_c 에 따른 흡착 자유 엔탈피의 차이(ΔG_a)를 나타내는 직선을 작성하여 얻어진다.

n-알칸 프로브	n_c
n-헥산	6
n-헵탄	7
n-옥탄	8
n-노난	9
n-데칸	10

[0171] [0172] 그러면 측정 온도 110°C에 대해 얻은, 메틸렌기의 흡착 자유 엔탈피에 해당되는, 노르말 알칸의 직선의 기울기 $\Delta G_a(CH_2)$ 로부터 표면 에너지의 분산 성분 y_s^d 를 결정할 수 있게 된다.

[0173] 표면 에너지의 분산 성분 y_s^d 와 메틸렌기의 흡착 자유 엔탈피 $\Delta G_a^{CH_2}$ 의 관계는 하기 관계식으로 표현되며 (Dorris-Gray 방법, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362),

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4N_A^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}}$$

[0174]

상기 식에서,

[0176]

N_A 는 아보가드로 수($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)이고, a_{CH_2} 는 흡착된 메틸렌 기에 의해 차지된 면적(0.06 nm^2)이며,

γ_{CH_2} 는 폴리에틸렌에 대해 측정된 단지 메틸렌 기로만 이루어진 고체의 표면 에너지(20°C 에서 35.6 mJ/m^2)이다.

[0177]

수분 흡수율을 측정하기 위해 사용되는 기법은 일반적으로 주어진 상대 습도 조건 하에 소정 시간 동안 예비건조된 실리카 샘플을 놓고; 그 후, 실리카를 수화시켜, 샘플의 질량을 초기 값 m (건조 상태)에서 최종 값 $m + dm$ 으로 변화시키는 것으로 이루어진다. 용어 실리카의 "수분 흡수율"은 구체적으로 특히 나머지 설명 부분에서 측정 방법 동안 하기 조건이 수행된 실리카 샘플에 대해 계산된, 백분율로 나타낸 dm/m 비(즉, 건조 상태의 샘플의 질량에 대한 샘플에 혼입된 물의 질량)를 나타낸다:

[0178]

- 예비 건조: 150°C 에서 8 시간;

[0179]

- 수화: 20°C 에서 70%의 상대 습도 하에 24 시간.

[0180]

사용된 실험 프로토콜은 연속적으로

[0181]

- 시험될 실리카 약 2 g을 정확하게 칭량하고;

[0182]

- 이렇게 칭량된 실리카를 105°C 의 온도까지 조정된 오븐에서 8 시간 동안 건조시키며;

[0183]

- 이러한 건조 작업 후에 얻어진 실리카의 질량 m 을 측정하고;

[0184]

- 건조된 실리카를 밀폐된 매체의 상대 습도가 70%이도록 물/글리세롤 혼합물을 포함하는 데시케이터와 같은 밀폐된 용기에 20°C 에서 24 시간 동안 놓으며;

[0185]

- 24 시간 동안 70% 상대 습도에서 이러한 처리 후 얻어진 실리카의 질량($m + dm$)을 측정하고, 이러한 질량 측정은 실리카를 데시케이터로부터 제거한 직후에 수행하여 70% 상대 습도에서의 매체와 실험실의 분위기 사이의 습도 측정의 변화의 영향 하에 실리카의 질량의 임의의 변화를 방지하는 것으로 이루어진다.

[0186]

실리카의 분산 및 응집 분해 능력은 아래의 특정 응집 분해 시험을 통해 정량화될 수 있다.

[0187]

덩어리의 응집은 초음파 처리에 의해 미리 응집 분해시킨 실리카의 혼탁액에 대해 수행되는 입도 측정(레이저 회절에 의함)에 의해 평가되고; 따라서, 실리카가 응집 분해되는 능력(0.1 미크론 내지 수십 미크론의 물체의 분열)이 측정된다. 초음파 응집 분해는 직경 19 mm의 프로브가 장착된 최대 동력의 80%로 사용되는 Vibracell Bioblock 초음파 발생 장치(600 W)를 사용하여 수행된다. 입도 측정은 프라운호퍼(Fraunhofer) 이론을 사용하여 Malvern 입자 정립기(Mastersizer 2000) 상에서 레이저 회절에 의해 수행된다.

[0188]

1 g(± 0.1 g)의 실리카를 50 ml 비이커(크기: 7.5 cm, 직경: 4.5 cm)에 도입하고, 49 g(± 0.1 g)의 탈이온수를 첨가하여, 무게를 50 g까지 만든다. 이로써 2% 수성 실리카 혼탁액이 수득된다.

[0189]

그 후, 초음파 응집 분해를 7 분 동안 수행한다.

[0190]

그 후, 입도 측정은 균질화된 혼탁액 전부를 입자 정립기 챔버에 도입함으로써 수행된다.

[0191]

초음파 응집 분해 후 중간값 직경 Φ_{50M} (또는 중간값 Malvern 직경)은 입자의 50 부피%가 Φ_{50M} 미만의 크기를 갖고, 50%가 Φ_{50M} 초과의 크기를 갖는 것이다. 얻어진 중간값 직경 값 Φ_{50M} 은 실리카가 응집 분해되는 능력이 커질수록 비례해서 작아진다.

[0192]

또한, 동일한 방식으로 초음파 처리에 의해 미리 응집 분해시킨 실리카의 혼탁액에 대한 입도 측정(레이저 회절에 의함)에 의해 Malvern 응집 분해 인자 F_{DM} 을 측정할 수 있으며; 따라서, 실리카가 응집 분해(0.1 미크론 내지 수십 미크론의 물체의 분열)되는 능력이 측정된다. 초음파 분쇄는 직경 19 mm의 프로브가 장착된 최대 동력의 80%로 사용되는 Vibracell Bioblock 초음파 발생 장치(600 W)를 사용하여 수행된다. 입도 측정은 프라운호퍼 이론을 사용하여 Malvern 입자 정립기(Mastersizer 2000) 상에서 레이저 회절에 의해 수행된다.

- [0193] 1 g(± 0.1 g)의 실리카를 50 ml 비이커(높이: 7.5 cm 및 직경: 4.5 cm)에 도입하고, 49 g(± 0.1 gram)의 탈염수를 첨가하여 중량을 최대 50 g으로 만든다. 이렇게 2% 수성 실리카 혼탁액이 얻어진다.
- [0194] 그 후, 초음파 응집 분해를 7 분 동안 수행한다.
- [0195] 그 후, 균질화된 혼탁액 전부를 입자 정립기 챔버에 도입하여 입도 측정을 수행한다.
- [0196] 이러한 응집 분해 인자를 비($10 \times$ 청색 레이저 차폐 값/적색 레이저 차폐 값)에 의해 측정하고, 이러한 광학 밀도는 실리카의 도입 동안 입자 정립기에 의해 검출되는 실제 값에 상응한다.
- [0197] 상기 비(Malvern 응집 분해 계수 F_{DM})는 입자 정립기에 의해 검출되지 않은, 0.1 μm 미만 크기의 입자들의 함량을 표시한다. 이 비는 실리카의 응집 분해 능력 증가에 비례하여 높아진다.
- [0198] 표준 ISO 787/9에서 유래된 하기 방법에 따라 pH(수 중 5% 혼탁액의 pH)를 측정한다.
- [0199] 장비:
- [0200] - 눈금보정 pH 미터(1/100까지의 판독 정확도)
- [0201] - 복합 유리 전극
- [0202] - 200 ml 비이커
- [0203] - 100 ml 측정용 실린더
- [0204] - 0.01 g까지 정확한 저울.
- [0205] 절차:
- [0206] 5 g의 실리카를 200 ml 비이커에서 0.01 g 내로 청량한다. 그 후, 눈금이 매겨진 눈금 실린더를 사용하여 측정된 95 ml의 물을 실리카 분말에 첨가한다. 이렇게 얻어진 혼탁액을 10 분 동안 격렬하게 교반한다(자석 교반). 그 후, pH 측정을 수행한다.
- [0207] 본 발명의 제1 변형에 따르면, 본 발명에 따른 침강 실리카는
- [0208] - $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $550 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $370 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적,
 - [0209] - $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $525 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 비표면적,
- [0210] - 0.15 중량% 이상, 특히 0.20 중량% 이상의 폴리카르복실산 + 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)(총 탄소로 표현됨),
- [0211] - 초음파 응집 분해 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 0.91 이상, 특히 0.94 이상의 물체 입도 분포 폭 $Ld((d84 - d16)/d50)$, 및
- [0212] - 비 $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ 가 0.65 이상, 특히 0.66 이상, 특히 0.68 이상인 세공 부피 분포
- [0213] 를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0214] 본 발명의 이러한 변형에 따른 실리카는, 예를 들어
- [0215] - 초음파 응집 분해 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 1.04 이상의 물체 입도 분포 폭 $Ld((d84 - d16)/d50)$, 및
- [0216] - 비 $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ 가 0.70 이상, 특히 0.71 이상인 세공 부피 분포
- [0217] 를 갖는다.
- [0218] 이러한 실리카는 0.73 이상, 특히 0.74 이상의 비 $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ 를 가질 수 있다. 이러한 비는 0.78 이상, 특히 0.80 이상 또는 심지어 0.84 이상일 수 있다.
- [0219] 본 발명의 제2 변형에 따르면, 본 발명에 따른 침강 실리카는
- [0220] - $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $550 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $370 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적,

- [0221] - 40 m^2/g 내지 525 m^2/g , 특히 70 m^2/g 내지 350 m^2/g , 특히 80 m^2/g 내지 310 m^2/g 의 CTAB 비표면적,
- [0222] - 0.15 중량% 이상, 특히 0.20 중량% 이상의 폴리카르복실산 + 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)(총 탄소로 표현됨),
- [0223] - 0.65 초과, 특히 0.70 초과, 특히 0.80 초과의 세공 분포 폭 1dp
- [0224] 를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0225] 이러한 실리카는 1.05 초과, 예를 들어 1.25 초과, 또는 심지어 1.40 초과의 세공 분포 폭 1dp를 가질 수 있다.
- [0226] 본 발명의 이러한 변형에 따른 실리카는 바람직하게 초음파 응집 분해 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 물체 입도 분포 폭 $L_d((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ 가 0.91 이상, 특히 0.94 이상, 예를 들어 1.0 이상이다.
- [0227] 본 발명에 따른(즉, 본 발명의 2 가지 변형 중 한 가지에 따른) 침강 실리카는 특히 100 m^2/g 내지 320 m^2/g , 특히 120 m^2/g 내지 300 m^2/g , 예를 들어 130 m^2/g 내지 280 m^2/g 의 BET 비표면적을 가질 수 있다.
- [0228] 본 발명에 따른 침강 실리카는 특히 100 m^2/g 내지 300 m^2/g , 특히 120 m^2/g 내지 280 m^2/g , 예를 들어 130 m^2/g 내지 260 m^2/g 의 CTAB 비표면적을 가질 수 있다.
- [0229] 일반적으로, 본 발명에 따른 침강 실리카는 0.9 내지 1.2의 BET 비표면적/CTAB 비표면적 비를 가지며, 즉 그것은 낮은 미소기공률을 갖는다.
- [0230] 본 발명에 따른 침강 실리카는 특히 폴리카르복실산 + 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)(총 탄소로 표현됨)이 0.24 중량% 이상, 특히 0.30 중량% 이상, 예를 들어 0.35 중량% 이상, 또는 심지어 0.45 중량% 이상일 수 있다.
- [0231] 상기 침강 실리카는 일반적으로 폴리카르복실산 + 카르복실레이트의 함량(C)이 10.00 중량% 이하, 특히 5.00 중량% 이하이다.
- [0232] 본 발명에 따른 실리카의 표면에 폴리카복실산 및/또는 폴리카복실산에 상응하는 카복실레이트의 존재는 적외선 스펙트럼 상에서 볼 수 있는 C-O 및 C=O 결합의 솔더 특성의 존재를 통해 설명할 수 있으며, 이는 특히 표면(투과) 적외선 또는 다이아몬드-ATR 적외선에서 획득된다(특히, C-O의 경우에는 1540 cm^{-1} 내지 1590 cm^{-1} 및 1380 cm^{-1} 내지 1420 cm^{-1} , C=O의 경우에는 1700 cm^{-1} 내지 1750 cm^{-1}).
- [0233] 일반적으로, 본 발명에 따른 침강 실리카는 이의 표면에 침강 폴리카르복실산(들), 특히 상기 언급한 혼합물의 폴리카르복실산 및/또는 상기한 폴리카르복실산(들)에 상응하는, 특히 상기 언급한 혼합물의 폴리카르복실산에 상응하는 카르복실레이트(들)의 문자를 갖는다.
- [0234] 예를 들어, 상기 실리카는 이의 표면에
- [0235] - 산 형태 및/또는 카르복실레이트 형태의 아디프산 문자, 및
- [0236] - 산 형태 및/또는 카르복실레이트 형태의 글루타르산 문자, 및
- [0237] - 산 형태 및/또는 카르복실레이트 형태의 숙신산 문자
- [0238] 를 가질 수 있다.
- [0239] 예를 들어, 상기 실리카는 이의 표면에
- [0240] - 산 형태 및/또는 카르복실레이트 형태의 메틸글루타르산 문자, 및
- [0241] - 산 형태 및/또는 카르복실레이트 형태의 에틸숙신산 문자, 및
- [0242] - 산 형태 및/또는 카르복실레이트 형태의 아디프산 문자
- [0243] 를 가질 수 있다.
- [0244] 바람직하게, 본 발명에 따른 실리카는 52 mJ/m^2 미만, 특히 50 mJ/m^2 미만, 특히 45 mJ/m^2 이하, 예를 들어 40 mJ/m^2 미만, 또는 심지어 35 mJ/m^2 미만의 표면 에너지의 분산 성분 y_s^d 을 갖는다.

- [0245] 바람직하게, 본 발명에 따른 실리카는 초음파 응집 분해 후 XDC 입도 분석에 의해 측정된 500 nm 미만의 물체의 입도 분포 폭 $L'd((d84 - d16)/d50)$ 가 0.95 이상이다.
- [0246] 본 발명에 따른 실리카에서, 가장 큰 세공에 의해 제공된 세공 부피는 일반적으로 구조의 가장 큰 부분을 나타낸다.
- [0247] 이는 1.04 이상의 물체 입도 분포 폭 Ld 와 0.95 이상의 물체(500 nm 미만) 입도 분포 폭 $L'd$ 를 모두 가질 수 있다.
- [0248] 본 발명에 따른 실리카의 물체 입도 분포 폭 Ld 는 특정 경우에 1.10 이상, 특히 1.20 이상일 수 있고; 이는 1.30 이상, 예를 들어 1.50 이상, 또는 심지어 1.60 이상일 수 있다.
- [0249] 유사하게, 본 발명에 따른 실리카의 물체(500 nm 미만) 입도 분포 폭 $L'd$ 는 예를 들어 1.0 이상, 특히 1.10 이상, 특히 1.20 이상일 수 있다.
- [0250] 본 발명에 따른 침강 실리카의 수분 흡수율은 6% 초과, 구체적으로는 7% 초과, 특히 7.5% 초과, 예를 들어 8% 초과, 실제로 심지어는 8.5%를 초과할 수 있다.
- [0251] 일반적으로, 본 발명에 따른 침강 실리카는 높은 분산 능력(특히, 엘라스토머 중에서)과 높은 응집 분해 능력을 나타낸다.
- [0252] 본 발명에 따른 침강 실리카는 초음파 응집 분해 후 중간값 직경 Φ_{50m} 이 10.0 μm 이하, 바람직하게는 9.0 μm 이하, 특히 3.5 내지 8.5 μm 일 수 있다.
- [0253] 본 발명에 따른 침강 실리카는 초음파 응집 분해 인자 F_{DM} 이 5.5 ml 초과, 특히 7.5 ml 초과, 예를 들어 12.0 ml 초과일 수 있다.
- [0254] 본 발명에 따른 침강 실리카는 바람직하게 3.5 내지 7.5, 훨씬 더 바람직하게는 4.0 내지 7.0, 특히 4.5 내지 6.5의 pH를 갖는다.
- [0255] 본 발명에 따른 침강 실리카는 임의의 물리적 상태로 존재할 수 있고, 즉 이는 실질적으로 구형 비드(마이크로 비드), 분말 또는 과립 형태로 존재할 수 있다.
- [0256] 따라서, 상기 침강 실리카는 80 μm 이상, 바람직하게는 150 μm 이상, 특히 150 μm 내지 270 μm 의 평균 크기를 갖는 실질적으로 구형 비드 형태로 존재할 수 있으며; 이러한 평균 크기는 50%의 누적 오버사이즈에 상응하는 직경의 건조 스크리닝 및 측정에 의해 표준 NF X 11507(1970년 12월)에 따라 측정된다.
- [0257] 또한, 상기 침강 실리카는 15 μm 이상, 특히 20 μm 이상, 바람직하게는 30 μm 이상의 평균 크기를 갖는 분말 형태로 존재할 수 있다.
- [0258] 상기 침강 실리카는 특히 이의 가장 큰 치수의 축을 따라 1 mm 이상, 예를 들어 1 mm 내지 10 mm의 크기를 갖는 (일반적으로 실질적으로 평행 6면체 형태의) 과립 형태로 존재할 수 있다.
- [0259] 본 발명에 따른 실리카는 바람직하게 상기 기재된 방법을 통해 얻어진다.
- [0260] 유리하게, 본 발명에 따른 또는 상기 기재된 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어진(얻어질 수 있는) 침강 실리카는 이들이 도입되는 중합체(엘라스토머) 조성물에게 중합체 조성물의 기계적 특성을 유지하면서 특성들, 특히 중합체 조성물의 점도 감소 및 바람직하게는 중합체 조성물의 동적 특성의 개선의 매우 만족스러운 태협을 제공한다. 따라서, 상기 침강 실리카는 유리하게 가공/강화/히스테리시스 특성 태협에 있어서 개선을 허용한다. 바람직하게, 상기 침강 실리카는 중합체(엘라스토머) 조성물 중에 분산 및 응집 분해되는 우수한 능력을 갖는다.
- [0261] 본 발명에 따른 침강 실리카 또는 본 발명에 따른 앞서 기재된 방법에 의해 (수득가능한) 수득되는 침강 실리카는 수많은 적용분야에서 사용될 수 있다.
- [0262] 예를 들어, 침강 실리카는 촉매 지지체로서, 중합체, 특히 엘라스토머 또는 실리콘 조성물에서 활성 물질에 대한 흡수제(구체적으로는 특히 식품에 사용되는 액체용 지지체, 예컨대 비타민류(비타민 E) 또는 염화콜린)로서, 점도증진제, 질감부여제 또는 고결방지제(anticaking agent)로서, 배터리 분리막 구성요소로서, 또는 치약, 콘크리트 또는 종이용 첨가제로서 활용될 수 있다.
- [0263] 그러나, 침강 실리카는 천연 또는 합성 중합체의 강화에 있어서 특히 유리하게 적용된다는 것이 밝혀졌다.

- [0264] 침강 실리카가 특히 강화용 충전재로 활용될 수 있는 중합체 조성물은 바람직하게 하나 이상의 유리전이온도가 -150°C 내지 +300°C, 예컨대 -150°C 내지 +20°C인, 1 종 이상의 중합체 또는 공중합체(특히, 이원공중합체 또는 삼원공중합체), 특히 1 종 이상의 엘라스토머에 보통 기반한다.
- [0265] 가능한 중합체로서, 특히 디엔 중합체, 특히 디엔 엘라스토머를 언급할 수 있다.
- [0266] 예를 들어, 하나 이상의 불포화기(예컨대, 특히, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 이소부틸렌 또는 비닐 아세테이트), 폴리부틸 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 지방족 또는 방향족 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체(특히, 이원중합체(bipolymer) 또는 삼원중합체(terpolymer))를 사용할 수 있고; 또한, 실리콘 엘라스토머, 관능화된 엘라스토머(예를 들어, 매크로분자 사슬 전체에 걸쳐 및/또는 그의 말단들 중 하나 이상에 위치된 화학 기로 (예를 들어, 실리카의 표면과 반응할 수 있는 관능기로) 관능화됨) 및 할로겐화된 중합체를 언급할 수 있다. 폴리아미드 및 플루오르화 중합체(예컨대, 폴리비닐리텐 플루오라이드)를 언급할 수 있다.
- [0267] 또한, 열가소성 중합체, 예컨대 폴리에틸렌을 언급할 수 있다.
- [0268] 중합체(공중합체)는 벌크 중합체(공중합체), 중합체(공중합체) 라텍스, 또는 물이나 다른 적합한 분산액 중의 중합체(공중합체) 용액일 수 있다.
- [0269] 디엔 엘라스토머로서, 예를 들면, 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 또는 이들의 혼합물, 및 특히 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR, 특히 ESRB(에멀젼) 또는 SBR(용액)), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR), 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR), 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원중합체(EPDM), 및 연관된 관능화 중합체(예를 들어, 실리카와 상호반응할 수 있는, 사슬에 포함된 극성기, 펜던트 극성기, 또는 사슬 말단의 극성기를 보유하는 중합체)를 언급할 수 있다.
- [0270] 또한 천연 고무(NR) 및 에폭시화 천연 고무(ENR)를 언급할 수 있다.
- [0271] 이들 중합체 조성물은 황으로 가황되거나(가황물질이 수득됨), 또는 특히 과산화물이나 다른 가교 시스템(예를 들어, 디아민 또는 폐놀성 수지)를 통해 가교될 수 있다.
- [0272] 일반적으로 중합체 조성물은 1 종 이상의 (실리카/중합체) 커플링제 및/또는 1 종 이상의 피복제를 또한 포함하며; 또한, 특히, 산화방지제를 포함할 수 있다.
- [0273] 특히 사용될 수 있는 커플링제의 비제한적인 예로는 "대칭" 또는 "비대칭" 실란 폴리설파이드를 들 수 있으며; 보다 구체적으로는 비스((C₁-C₄)알콕실(C₁-C₄)알킬실릴(C₁-C₄)알킬) 폴리설파이드(특히, 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드), 예를 들어 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필) 폴리설파이드 또는 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필) 폴리설파이드, 예컨대 트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드를 언급할 수 있다. 또한, 모노에톡시디메틸실릴프로필 테트라설파이드를 언급할 수 있다. 또한, 마스킹된 또는 자유 티올 관능기를 갖는 또는 아민 관능기를 갖는 실란을 언급할 수 있다.
- [0274] 커플링제가 중합체에 미리 그래프팅될 수 있다.
- [0275] 이는 또한 자유 상태(즉, 미리 그래프팅되지 않음)로 사용되거나, 실리카의 표면에 그래프팅될 수 있다. 이것은 또한 선택적인 커버링제(covering agent)에 대한 경우이다.
- [0276] 커플링제는 선택적으로 적합한 "커플링 활성화제", 즉 이러한 커플링제와 혼합될 때 커플링제의 효능을 증가시키는 화합물과 조합될 수 있다.
- [0277] 중합체 조성물 중 실리카의 중량 비율은 상당히 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 그것은 일반적으로 중합체(들)의 양의 중량을 기준으로 0.1 배 내지 3.0 배, 특히 중량 기준으로 0.1 배 내지 2.0 배, 특히 중량 기준으로 0.2 배 내지 1.5 배, 예를 들어 중량 기준으로 0.2 배 내지 1.2 배, 또는 심지어 0.3 배 내지 0.8 배를 나타낸다.
- [0278] 유리하게, 본 발명에 따른 실리카는 모든 강화용 무기 충전제 및 심지어는 본 중합체 조성물의 모든 강화용 충전제를 구성할 수 있다.
- [0279] 그러나, 본 발명에 따른 이러한 실리카는 선택적으로 1 종 이상의 다른 강화용 충전제, 예컨대 특히, 상업용 고분산성 실리카, 예를 들어 Z1165MP 또는 Z1115MP, 처리된 침강 실리카(예를 들어, 양이온, 예컨대 알루미늄으로 "도핑된" 또는 커플링제, 예컨대 실란으로 처리된 침강 실리카); 또 다른 강화용 무기물 충전제, 예를 들어 알

루미나, 또는 심지어 강화용 유기 층전체, 특히 카본 블랙(선택적으로, 예를 들어 실리카의 무기물 층으로 커버됨)과 조합될 수 있다. 본 발명에 따른 실리카는 또한 바람직하게 모든 강화용 층전체의 50 중량% 이상 또는 심지어 80 중량% 이상을 구성한다.

[0280] (특히, 상기 언급된 가황물질을 기재로 한) 앞서 기재된 상기 1 종 이상의 폴리머 조성물을 포함하는(구체적으로는, 상기 폴리머 조성물을 기재로 한) 최종 물품의 비제한적인 예로, 신발 밀창(바람직하게는 (실리카/중합체) 커플링제, 예를 들어 트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드의 존재 하에), 바닥재, 가스 배리어, 난연성 물질, 및 또한 엔지니어링 부품, 예컨대 공중케이블 롤러(roller for cableway), 생활가전제품용 밀봉재, 액체 또는 가스 파이프용 밀봉재, 제동 장치 밀봉재, 파이프(가요성), 피복재료(sheathing)(구체적으로는, 케이블 피복재료), 케이블, 엔진 지지체, 베타리 분리막, 컨베이어 벨트, 트랜스미션 벨트, 또는 바람직하게는, 타이어, 특히 타이어 트레드(tire tread)(특히, 경차, 또는 트럭과 같은 대형수송차용)을 언급할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0281] 하기 실시예들은 본 발명을 설명하고자 제공되는 것으로, 본 발명의 범주를 제한하는 것은 아니다.

실시예

실시예 1

[0284] 700 리터의 공업 용수를 2000 리터 반응기에 도입하였다. 이 용액을 스텀의 직접 주입에 의해 가열하여 80°C로 만들었다. 교반하면서(95 rpm), pH가 4의 값에 이를 때까지 80 g/l의 농도를 갖는 황산을 도입하였다.

[0285] 230 g/l의 농도를 갖는 나트륨 실리케이트 용액(3.52의 SiO₂/Na₂O 중량비를 가짐)을 35 분에 걸쳐 190 l/h의 유속으로 반응기에 도입하고, 동시에 80 g/l의 농도를 갖는 황산을 반응 매질의 pH를 4의 값에서 유지시키도록 조정된 유속으로 반응기에 도입하였다.

[0286] 35 분의 동시 첨가 후에, pH가 8의 값에 도달하지 않는 한 산의 도입을 중단시켰다. 이어서, 190 l/h의 나트륨 실리케이트 유속(첫번째 동시 첨가에 대한 것과 동일한 나트륨 실리케이트) 및 반응 매질의 pH를 8의 값에서 유지시키도록 조정된 80 g/l의 농도를 갖는 황산의 유속으로 추가의 동시 첨가를 40 분에 걸쳐 수행하였다.

[0287] 이러한 동시 첨가 후, 반응 매질을 80 g/l의 농도를 갖는 황산으로 5.2의 pH로 만들었다. 매질을 pH 5.2에서 5 분 동안 숙성시켰다.

[0288] 슬러리를 필터 프레스 상에서 여과 및 세척하여 22%의 고형분을 갖는 침강 실리카 케이크를 제공하였다.

실시예 2

[0290] 이어서, 실시예 1에서 얻어진 실리카 케이크의 부분에 액화 작업을 수행하였다.

[0291] 액화 작업 동안, 34 질량%의 MGA 혼합물의 용액(폴리카르복실산의 혼합물: 94.8 중량%의 메틸글루타르산, 4.9 중량%의 에틸숙신산 무수물, 0.2 중량%의 아디프산, 0.1%의 나머지 물질)이 사용되었다.

[0292] 연속적으로 격렬하게 교반되는 반응기에서 36.8 g의 MGA 용액(1%의 MGA 혼합물/SiO₂ 중량비)의 케이크로의 첨가와 함께 여과 단계에서 얻어진 케이크에 액화 작업을 수행하였다.

[0293] 이어서, 이러한 액화된 케이크(22 중량%의 고형분을 가짐)를 2유체 노즐 애토마이저를 사용하여 하기 유속 및 온도의 평균 조건 하에 1 bar의 압력으로 2.54 mm SU5 노즐(Spraying System)을 통해 액화된 케이크를 분무함으로써 건조시켰다:

[0294] 평균 입구 온도: 250°C

[0295] 평균 출구 온도: 135°C

[0296] 평균 유량: 15 l/h.

[0297]

(실질적으로 구형인 비드 형태로) 수득된 실리카 S1의 특징은 아래와 같았다:

BET (m^2/g)	217
폴리카르복실산+카르복실레이트의 함량 (C) (%)	0.42
알루미늄 (Al) 함량 (%)	0.08
CTAB (m^2/g)	214
γ_s^d (mJ/m^2)	42.8
폭 Ld (XDC)	1.02
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0.71
세공 분포 폭 ldp	1.07
폭 L'd (XDC)	0.95
수분 흡수량 (%)	8.4
초음파 응집 분해 후 Φ_{50M} (μm)	4.1
초음파 응집 분해 후 F_{DM}	16.1
pH	3.96

[0298]

실시예 3(비교예)

[0300]

이어서, 실시예 1에서 얻어진 실리카 케이크의 부분에 액화 작업을 수행하였다.

[0301]

연속적으로 격렬하게 교반되는 반응기에서 27.8 g의 나트륨 알루미네이트 용액(0.3%의 Al/SiO₂ 중량비) 및 29.8 g의 황산 용액(7.7 질량%)의 케이크로의 동시 첨가와 함께 여과 단계에서 얻어진 케이크에 액화 작업을 수행하였다.

[0302]

이어서, 이러한 액화된 케이크(22 중량%의 고형분을 가짐)를 2유체 노즐 애토마이저를 사용하여 하기 유속 및 온도의 평균 조건 하에 1 bar의 압력으로 2.54 mm SU5 노즐(Spraying System)을 통해 액화된 케이크를 분무함으로써 견조시켰다:

[0303]

평균 주입구 온도: 250°C

[0304]

평균 배출구 온도: 135°C

[0305]

평균 유속: 15 l/h.

[0306]

이어서, 얻어진 실리카 C1(실질적으로 구형 비드 형태)의 특징은 다음과 같았다:

BET (m^2/g)	221
폴리카르복실산+카르복실레이트의 함량 (C) (%)	-
알루미늄 (Al) 함량 (%)	0.4
CTAB (m^2/g)	206
γ_s^d (mJ/m^2)	59.6
폭 Ld (XDC)	1.08
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0.69
기공 분포 폭 ldp	1.06
폭 L'd (XDC)	0.97
수분 흡수량 (%)	8.9
초음파 응집 분해 후 Φ_{50M} (μm)	6.2
초음파 응집 분해 후 F_{DM}	15.3
pH	6.47

[0307]

실시예 4

[0308]

Brabender 유형의 내부 막서(380 ml)에서 엘라스토머성 조성물들을 제조하였으며, 이들의 조성(엘라스토머(phr)의 100 중량부 당 해당 중량부로 표현함)은 아래의 표 I에 나타내어져 있다.

[0310]

[표 1]

조성물	대조군 1	조성물 1
SBR(1)	70	70
BR(1)	30	30
실리카 C1(2)	75	75
실리카 S1(3)		
커플링제(4)	6.6	6.6
가소제(5)	20	20
카본 블랙(N330)	5.0	5.0
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2.0	2.0
황산화제(6)	1.9	1.9
DPG(7)	2.0	2.0
CBS(8)	1.7	1.7
황	1.5	1.5

[0311]

[0312] (1) 57%의 비닐 단위; 27%의 스티렌 단위로 관능화된 S-SBR(JSR사로부터의 HPR355); -27°C 영역에서 Tg / BR(Lanxess사로부터의 Buna CB 25)

[0313]

(2) 실리카 C1(나트륨 알루미네이트 및 황산의 동시 첨가와 함께 액화(실시예 3 - 비교예))

[0314]

(3) 본 발명에 따른 실리카 S1(MGA 산의 혼합물의 첨가와 함께 액화(상기 실시예 2))

[0315]

(4) 비스-트리에톡시실릴프로필디설퍼도실란(Castle Chemicals사로부터의 JH-S75 TESPD)

[0316]

(5) TDAE 유형의 가소성 오일(Hansen & Rosenthal KG사로부터의 Vivatec 500)

[0317]

(6) N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민(Flexsys사로부터의 Santoflex 6-PPD)

[0318]

(7) 디페닐구아니딘(RheinChemie사로부터의 Rhenogran DPG-80)

[0319]

(8) N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴설웬아미드(RheinChemie사로부터의 Rhenogran CBS-80)

[0320]

엘라스토머 조성물의 제조 방법:

[0321]

고무 조성물의 제조 방법은 두 연속 제조 단계로 수행된다. 제 1 단계는 고온 열기계적 작업 단계로 구성된다. 이어서, 기계적 작업인 제2 단계가 110°C 미만의 온도에서 수행된다. 제2 단계에서는 가황화 시스템을 도입할 수 있다.

[0322]

상기 제1 단계는 제품명 Brabender 내부 믹서(380 ml 용량)의 혼합 장치를 사용하여 수행하였다. 충전 계수는 0.6이다. 회전자의 초기 온도 및 회전자의 속도는 혼합물 강하(dropping) 온도가 약 115°C 내지 170°C가 되도록 각 경우에 따라 설정하였다.

[0323]

여기에서는 2 번의 패스(pass)로 나누었으며, 제1 단계는, 첫번째 패스에서, 엘라스토머와 그 다음으로 강화용 충전재(소량씩 도입)를 커플링제 및 스테아르산과 혼입시키는 것이 가능하다. 이 패스의 경우, 지속 시간은 4 분 내지 10 분이었다.

[0324]

상기 혼합물을 냉각시킨 후(100°C 미만의 온도), 제 2의 패스에서는 산화아연 및 보호제/산화방지제(특히, 6-PPD)를 혼입할 수 있다. 이 패스의 경우, 지속 시간은 2 내지 5분이었다.

[0325]

상기 혼합물을 냉각시킨 후(100°C 미만의 온도), 제 2 단계에서는 가황화 시스템(황, 및 CBS와 같은 촉진제)을 도입할 수 있다. 이는 50°C까지 예열된 개방형 밀 상에서 수행하였다. 이 단계의 지속 시간은 2 분 내지 6 분이었다.

[0326]

그런 후에는, 각각의 최종 혼합물을 두께 2 mm 내지 3 mm의 평판 형태로 캘린더링하였다.

[0327]

얻어진 이러한 "조" 혼합물의 유동학적 특성의 평가는 가황 시간 및 가황 온도를 최적화하게 할 수 있다.

[0328]

이어서, 경화 최적치(T98)에서 가황된 혼합물의 기계적 및 동적 특성을 평가하였다.

[0329]

유동학적 특성

[0330]

- 미가공 혼합물들의 점도

- [0331] MV 2000 레오미터를 사용하여 100°C 하에 조 상태의 조성물에 대해 무니 컨시스턴시(Mooney consistency)를 측정하고, 또한 표준 NF ISO 289에 따라 무니 응력-이완 속도를 측정하였다.
- [0332] 1 분 동안 예열한 후 4 분이 경과되었을 때의 토크 판독값(100°C에서의 Mooney Large (1+4))이 표 II에 나타내어져 있다. 본 시험은 상기 미가공 혼합물을 제조한 후, 3 주 동안 23±3°C에서 숙성시킨 다음에 시행하였다.
- [0333] [표 II]

참조		대조군 1	조성물 1
ML (1+4) - 100°C	초기	166	136
무니 완화	초기	0.204	0.229
ML (1+4) - 100°C	17 일 후 (23 ± 3°C)	182	154
무니 완화	17 일 후 (23 ± 3°C)	0.175	0.206
ML (1+4) - 100°C	21 일 후 (23 ± 3°C)	183	155
무니 완화	21 일 후 (23 ± 3°C)	0.183	0.201

- [0334] 본 발명의 실리카 S1(조성물 1)의 초기 원 점도(raw viscosity)는 참조로 하는 혼합물(대조군 1)의 수치에 비해 상당히 감소될 수 있었음이 밝혀졌다.
- [0336] 또한, 본 발명의 실리카 S1(조성물 1)의 경우, 3 주 동안 저장한 후에도, 참조로 하는 혼합물(대조군 1)의 수치에 비해 감소된 원 점도의 장점을 유지할 수 있었음이 밝혀졌다.
- [0337] 시간 경과에 따른 이러한 유형의 성질은 실리카를 함유하는 고무 혼합물의 경우에 당업자에게 효용가치가 크다.
- [0338] - 조성물의 유동학적 특성:
- [0339] 미가공 상태의 조성물에 대해 측정을 수행하였다. 표준 NF ISO 3417에 따라 Monsanto ODR 유동계를 사용하여 160°C에서 수행한 유동학적 시험과 관련된 결과가 표 3에 나타내어져 있다.
- [0340] 본 시험에 따르면, 각 시험 조성물을 160°C의 온도에 조절된 시험 챔버 내에서 30 분 동안 두고, 시험 챔버 내에 포함된 이원뿔형(biconical) 회전자의 저진폭 진동(low-amplitude oscillation)(3°)에 대하여 조성물에 의해 걸리는 저항 토크를 측정하였으며, 이때 고려되는 챔버는 상기 조성물로 완전히 충전되었다.
- [0341] 시간에 따른 토크의 변화 그래프로부터 하기를 구하였다:
- [0342] - 최소 토크(T_{min}), 고려되는 온도에서의 조성물의 점도를 나타냄;
- [0343] - 최대 토크(T_{max});
- [0344] - 델타 토크($\Delta T = T_{max} - T_{min}$), 가교 시스템 및 필요한 경우, 커플링제의 작용에 의해 발생되는 가교도를 나타냄;
- [0345] - 시간 T_{98} , 완전 가황화의 98%에 상응하는 가황화 상태를 얻기 위해 필요한 시간(이 시간을 가황화 최적 조건으로 간주함); 및
- [0346] - 스코치(scorch) 시간 TS_2 , 고려되는 온도(160°C) 하의 최소 토크를 2 포인트 높이기 위해 필요한 시간에 상응하며, 가황화를 초기화할 필요 없이 상기 온도에서 미가공 혼합물(상기 혼합물은 TS_2 에서 및 그 초과에서 경화됨)을 도입할 수 있는 기간을 나타냄.
- [0347] 이에 얻은 결과는 표 III에 나타내어져 있다.
- [0348] [표 III]

조성물	대조군 1	조성물 1
T_{min} (dN.m)	32.6	28.1
T_{max} (dN.m)	73.9	69.3
델타 토크 (dN.m)	41.3	41.2
TS_2 (분)	3.1	4.6
T_{98} (분)	27.1	27.2

- [0350] 본 발명의 실리카 S1(조성물 1)의 사용은 가황 거동을 손상시키지 않고 대조군 혼합물(대조군 1)에 비해 최소 점도(조 점도에서의 개선의 표시)를 감소시킬 수 있었다.

[0351] 또한, 본 발명의 실리카 S1(조성물 1)의 사용은 시간 T98을 손상시키지 않고 대조군 혼합물(대조군 1)에 비해 스코치 시간 TS2를 개선시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0352] 가황물의 기계적 특성:

[0353] 160°C의 온도에 대해 최적으로 가황된 조성물(T98)에 대해 측정을 수행하였다.

[0354] Instron 5564 기계 상에서 500 mm/분의 속도로 H2 유형의 시험편을 사용하여 표준 NF ISO 37의 설명에 따라 단축 인장 시험을 수행하였다. x%의 인장 변형률에서 측정된 응력에 상응하는 x% 모듈러스, 및 극한 강도는 MPa로 표현되고; 파단 신율은 %로 표현되었다. 100% 변형률에서의 모듈러스에 대한 300% 변형률에서의 모듈러스의 비인 강화 지수(RI)를 결정할 수 있었다.

[0355] 가황물의 쇼어(Shore) A 경도 측정을 표준 ASTM D 2240의 설명에 따라 수행하였다. 제공된 값은 15 초에 측정하였다.

[0356] 측정된 특성은 표 IV에 수집되어 있다.

[표 IV]

조성물	대조군 1	조성물 1
10% 모듈러스 (MPa)	0.91	0.93
100% 모듈러스 (MPa)	3.1	3.1
300% 모듈러스 (MPa)	12.2	11.9
극한 강도 (MPa)	16.1	16.7
파단 신율 (%)	373	387
RI	3.9	3.8
쇼어 A 경도 - 15 s (pts)	73	70

[0358]

본 발명의 실리카 S1(조성물 1)의 사용은 대조군 혼합물(대조군 1)에 비해 만족스러운 수준의 강화를 얻을 수 있게 하였으며, 특히 높은 수준의 300% 변형률 모듈러스를 보존할 수 있게 하였다.

[0360]

가황물질의 동적 성질:

[0361] 표준 ASTM D5992에 따라, 점도 분석기(MetraVib VA3000) 상에서 동적 성질을 측정하였다.

[0362]

가황화된 샘플들(단면적 95 mm² 및 높이 14 mm를 갖는 원통형 시험편)의 손실 인자($\tan \delta$) 값과 압축 동적 복소 탄성률(E^*) 값을 기록하였다. 이 샘플을 우선 10% 예변형(prestrain), 그 후에는 사인곡선(sinoidal) 변형 등 ±2% 교변식 반복 압축(alternating compression)시켰다. 이들 측정을 60°C 및 10 Hz의 주파수에서 시행하였다.

[0363]

따라서, 표 V에 제공된 결과는 압축 복소 탄성률(E^* , 60°C, 10Hz) 및 손실 인자($\tan \delta$, 60°C, 10Hz)이다.

[0364]

[표 V]

조성물	대조군 1	조성물 1
E^* , 60°C, 10 Hz (MPa)	13.6	13.3
$\tan \delta$, 60°C, 10 Hz	0.164	0.160

[0365]

본 발명의 실리카 S1(조성물 1)의 사용은 동적 특성을 대조군 혼합물(대조군 1)의 동적 특성의 수준에서 유지할 수 있게 하였다.

[0367]

다양한 표 II 내지 V의 시험은 본 발명에 따른 조성물(조성물 1)이 대조군 조성물(대조군 1)에 대해서 우수한 가공/강화/히스테리시스 특성 타협 및 특히 시간이 지남에 따라 저장시 안정하게 유지되는 원료 점도의 상당한 이득을 얻을 수 있게 한다는 것을 나타내었다.

[0368]

실시예 5

[0369]

955 리터의 공업 용수를 2500 리터 반응기에 도입하였다. 이 용액을 스팀의 직접 주입에 의해 가열하여 90°C로 만들었다. 교반하면서(95 rpm), 15 kg의 고체 황산나트륨을 반응기에 도입하였다. 이어서, pH가 3.6의 값에 이를 때까지, 7.7%의 질량 농도 및 1050 g/l의 밀도를 갖는 황산을 첨가하였다.

[0370]

나트륨 실리케이트 용액(3.52의 SiO₂/Na₂O 중량비 및 1.237 kg/l의 밀도를 가짐)을 190 l/h의 유속으로 35 분에

걸쳐 반응기에 도입하고, 동시에 황산(7.7%의 질량 농도 및 1050 g/l의 밀도를 가짐)을 반응 매질의 pH가 3.6의 값에서 유지되도록 조정된 유속으로 도입하였다.

[0371] 35 분의 동시 첨가 후, pH가 8의 값에 도달되지 않는 한, 산의 도입을 중단하였다. 이어서, 190 l/h의 나트륨 실리케이트 유속(첫번째 동시 첨가에 대한 것과 동일한 나트륨 실리케이트) 및 반응 매질의 pH가 8의 값에서 유지되도록 조정된 황산(7.7%의 질량 농도 및 1050 g/l의 밀도를 가짐)의 유속으로 40 분에 걸쳐 추가의 동시 첨가를 수행하였다.

[0372] 이러한 동시 첨가 후, 황산(7.7%의 질량 농도 및 1050 g/l의 밀도를 가짐)의 도입에 의해 반응 매질의 pH는 5.6이 되었다. 이러한 작업 후 2090 리터의 슬러리가 얻어졌다.

[0373] 슬러리를 필터 프레스 상에서 여과 및 세척하여 20%의 고형분을 갖는 침강 실리카 케이크를 제공하였다.

실시예 6

[0375] 이어서, 실시예 5에서 얻어진 실리카 케이크의 부분에 액화 단계를 수행하였다.

[0376] 상기 액화 작업 동안, 34 질량%의 MGA 혼합물(폴리카르복실산의 혼합물: 94.8 중량%의 메틸글루타르산, 4.9 중량%의 에틸숙신산 무수물, 0.2 중량%의 아디프산, 0.1%의 나머지 물질)의 용액이 사용되었다.

[0377] 연속적으로 격렬하게 교반되는 반응기에서, 15.83 g의 MGA 용액(1.0%의 MGA 혼합물/SiO₂ 중량비)의 케이크로의 첨가와 함께 여과 단계에서 얻어진 케이크에 액화 작업을 수행하였다.

[0378] 이어서, 2유체 노즐 애토마이저를 사용하여 하기 유속 및 온도의 평균 조건 하에 1 bar의 압력으로 2.54 mm SU5 노즐(Spraying System)을 통해 액화된 케이크를 분무함으로써 이러한 액화된 케이크(20 중량%의 고형분을 가짐)를 건조시켰다:

[0379] 평균 주입구 온도: 250°C

[0380] 평균 배출구 온도: 140°C

[0381] 평균 유속: 8.9 l/h.

[0382] 그 다음 얻어진 실리카 S2(실질적으로 구형 비드 형태)의 특징은 하기와 같았다:

BET (m ² /g)	256
폴리카르복실산+카르복실레이트의 함량 (C) (%)	0.40
알루미늄 (Al) 함량 (%)	0.06
CTAB (m ² /g)	251
γ _s ^d (mJ/m ²)	39.0
폭 Ld (XDC)	1.15
V _(d5-d50) /V _(d5-d100)	0.70
기공 분포 폭 ldp	0.88
폭 L'd (XDC)	1.12
수분 흡수량 (%)	8.45
초음파 응집 분해 후 Φ _{50M} (11 m)	4.8
초음파 응집 분해 후 F _{DM}	13.3
pH	4.2

실시예 7(비교예)

[0385] 이어서, 실시예 5에서 얻어진 실리카 케이크의 부분에 액화 단계를 수행하였다.

[0386] 연속적으로 격렬하게 교반되는 반응기에서, 15.32 g의 나트륨 알루미네이트 용액(0.3%의 Al/SiO₂ 중량비) 및 37.9 g의 황산 용액(7.7 질량%)의 케이크로의 동시 첨가와 함께, 여과 단계에서 얻어진 케이크에 액화 작업을 수행하였다.

[0387] 이어서, 2유체 노즐 애토마이저를 사용하여 하기 유속 및 온도의 평균 조건 하에 1 bar의 압력으로 2.54 mm SU5 노즐(Spraying System)을 통해 액화된 케이크를 분무함으로써 이러한 액화된 케이크(20 중량%의 고형분을 가짐)를 건조시켰다:

[0388] 평균 주입구 온도: 250°C

[0389] 평균 배출구 온도: 140°C

[0390] 평균 유속: 9.8 l/h.

[0391] 이어서, 얻어진 실리카 C2(실질적으로 구형 비드 형태)의 특징은 다음과 같았다:

BET (m^2/g)	254
플리카르복실산 + 카르복실레이트의 함량(C) (%)	-
알루미늄 (Al) 함량 (%)	0.42
비 (R)	0.0
CTAB (m^2/g)	250
γ_s^d (mJ/m^2)	65.9
폭 L'd (XDC)	1.23
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0.68
세공 분포 폭 1dp	0.70
폭 L'd (XDC)	1.08
수분 흡수율 (%)	9.3
초음파 응집 분해 후 Φ_{50M} (μm)	6.7
초음파 응집 분해 후 F_M	14.4
pH	6.2

[0392]

실시예 8

[0394] 엘라스토머 조성물(이의 구성은 하기 표 VI에 나타내어져 있으며, 엘라스토머 100부 당 중량부 (phr)로 표현됨)을 브라벤더(Brabender) 유형의 내부 혼합기(380 ml)에서 제조하였다:

[0395] [표 VI]

조성물	대조군 2	조성물 2
SBR(1)	103	103
BR(1)	25	25
실리카 C2 (2)	80	
실리카 S2 (3)		80
커플링제 (4)	10	10
가소제 (5)	12	12
카본 블랙 (N234)	3	3
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2	2
산화방지제 (6)	1.2	1.2
DPG (7)	2.5	2.5
CBS (8)	2.3	2.3
황	1.6	1.6

[0396]

[0397] (1) 44.5 ± 4%의 비닐 단위; 26 ± 2%의 스티렌 단위를 갖는 용액 SBR(Lanxess사로부터의 Buna VSL4526-2); -30°C 영역에서 Tg; 37.5 ± 2.8 중량%의 오일/BR(Lanxess사로부터의 Buna CB 25)로 연장된 100 phr의 SBR

[0398]

(2) 실리카 C2(나트륨 알루미네이트 및 황산의 동시 첨가로 액화(실시예 7 - 비교예))

[0399]

(3) 본 발명에 따른 실리카 S2(나트륨 알루미네이트 및 MGA 산의 혼합물의 동시 첨가로 액화(상기 실시예 6))

[0400]

(4) 비스-트리에톡시실릴프로필디설퍼도실란(HungPai사로부터의 HP 1589 TESPD)

[0401]

(5) TDAE 유형의 가소성 오일(Hansen & Rosenthal KG사로부터의 Vivatec 500)

[0402]

(6) N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민(Flexsys사로부터의 Santoflex 6-PPD)

[0403]

(7) 디페닐구아니딘(RheinChemie로부터의 Rhenogran DPG-80)

[0404]

(8) N-시클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드(RheinChemie사로부터의 Rhenogran CBS-80)

[0405]

엘라스토머 조성물의 제조 방법:

[0406]

고무 조성물의 제조 방법을 실시예 4에서와 같은 동일한 절차에 따라 2 개의 연속적인 제조 단계로 수행하였다.

[0407]

이러한 얻어진 "조" 혼합물의 유동학적 특성의 평가는 가황 시간 및 가황 온도를 최적화할 수 있게 하였다.

[0408] 이어서, 경화 최적치(T98)에서 가황된 혼합물의 기계적 및 동적 특성을 측정하였다.

[0409] 유동학적 특성

[0410] - 조 혼합물의 점도:

[0411] MV 2000 레오미터를 사용하여 100°C 하에 조 상태의 조성물에 대해 무니 컨시스템시를 측정하고, 또한 표준 NF ISO 289에 따라 무니 응력-이완 속도를 측정하였다.

[0412] 1 분 동안 예열한 후 4 분이 경과되었을 때의 토크 판독값(100°C에서의 Mooney Large (1+4))이 표 VII에 나타내어져 있다. 본 시험은 상기 조 혼합물을 제조한 후, 23 ± 3°C의 온도에서 2 주 및 이어서 28 일 동안 에이징 후에 수행되었다.

[0413] [표 VII]

참조		대조군 2	조성물 2
ML (1+4) - 100°C	초기	129	100
무니 완화	초기	0.176	0.228
ML (1+4) - 100°C	14 일 후 (23 ± 3°C)	144	122
무니 완화	14 일 후 (23 ± 3°C)	0.155	0.198
ML (1+4) - 100°C	28 일 후 (23 ± 3°C)	151	130
무니 완화	28 일 후 (23 ± 3°C)	0.145	0.178

[0414]

[0415] 본 발명의 실리카 S2(조성물 2)는 참조 혼합물(대조군 2)의 값에 비해 초기 조 점도에서 상당한 감소를 허용하는 것으로 밝혀졌다.

[0416]

또한, 본 발명의 실리카 S2(조성물 2)는 28 일의 저장 후, 참조 혼합물(대조군 2)의 값에 비해 감소된 조 점도의 이점을 유지할 수 있게 하는 것으로 밝혀졌다.

[0417]

시간이 지남에 따른 이러한 유형의 특성은 실리카를 함유하는 고무 혼합물을 사용하는 경우에 당업자에게 매우 유용하다.

[0418]

- 조성물의 레오메트리:

[0419]

조 형태의 조성물에 대해 측정을 수행하였다. 실시예 4에 기재된 바와 같이, 표준 NF ISO 3417에 따라 Monsanto ODR 레오미터를 사용하여 160°C에서 수행된 유동학적 시험과 관련된 결과가 표 VIII에 제공되어 있다.

[0420]

얻어진 결과는 표 VIII에 나타내어져 있다.

[0421]

[표 VIII]

조성물	대조군 2	조성물 2
T _{min} (dN.m)	36.3	27.7
T _{max} (dN.m)	76.5	71.1
델타 토크 (dN.m)	40.1	43.4
TS2 (분)	3.2	5.5
T98 (분)	27.0	26.0

[0422]

[0423] 본 발명의 실리카 S2(조성물 2)의 사용은 가황 거동의 손상 없이 대조군 혼합물(대조군 2)에 비해 최소 점도를 감소시킬 수 있었다(조 점도에서의 개선 표시).

[0424]

또한, 본 발명의 실리카 S2(조성물 2)의 사용은 시간 T98의 손상 없이 대조군 혼합물(대조군 2)에 비해 스코치 시간 TS2을 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0425]

가황물의 기계적 특성:

[0426]

160°C의 온도에 대하여 최적으로 가황된 조성물(T98)에 대해 측정을 수행하였다.

[0427]

Instron 5564 기계 상에서 500 mm/분의 속도로 H2 유형의 시험편을 사용하여 표준 NF ISO 37의 설명에 따라 단축 인장 시험을 수행하였다. x%의 인장 변형률에서 측정된 응력에 상응하는 x% 모듈러스 및 극한 강도를 MPa로 표현하고; 파단 신율을 %로 표현하였다. 100% 변형률에서의 모듈러스에 대한 300% 변형률에서의 모듈러스의 비인 강화 지수(RI)를 측정할 수 있었다.

- [0428] 가황물의 쇼어 A 경도 측정을 표준 ASTM D 2240의 설명에 따라 수행하였다. 제공된 값은 15 초에 측정되었다.
- [0429] 측정된 특성은 표 IX에 수집되어 있다.
- [0430] [표 IX]

조성물	대조군 2	조성물 2
10% 모듈러스 (MPa)	0.9	0.8
100% 모듈러스 (MPa)	2.6	2.4
300% 모듈러스 (MPa)	9.9	9.7
극한 강도 (MPa)	16.9	18.5
파단 신율 (%)	450	479
RI	3.8	4.0
쇼어 A 경도 - 15 s (pts)	72	70

- [0431]
- [0432] 본 발명의 실리카 S2(조성물 2)의 사용은 대조군 혼합물(대조군 2)에 비하여 만족스러운 강화 수준을 얻고 특히 높은 수준의 300%의 변형 모듈러스 및 극한 특성(인장 강도 및 연신율)을 유지할 수 있게 하였다.
- [0433] 따라서 조성물 2는 비교적 낮은 10% 및 100% 모듈러스, 및 비교적 높은 300% 모듈러스를 가지고, 따라서 양호한 강화 지수를 가진다.
- [0434] 가황물의 동적 특성:
- [0435] 동적 특성을 표준 ASTM D5992에 따라 점도 분석기(Met travib VA3000) 상에서 측정하였다.
- [0436] 가황화된 샘플들(단면적 8 mm² 및 높이 7 mm를 갖는 평행육면체 시험편)의 손실 인자($\tan \delta$) 값과 동적 전단 탄성률($G*_{12\%}$)의 진폭 값을 기록하였다. 이 샘플을 40°C의 온도 및 10 Hz의 주파수에서 이중 교변식 사인곡선 전단 변형시켰다. 변형률 진폭 스위핑(sweeping) 방법을 0.1% 내지 50%에서 외측으로 진행하면서 50% 내지 0.1%에서 복귀하는, 외측-복귀(outward-return) 주기에 따라 시행하였다.
- [0437] 표 X에 나타낸 결과는 복귀(return) 변형률 진폭 스위프(sweep)로부터 얻어졌으며, 손실 인자의 최대 값($\tan \delta_{max}$ 복귀, 40°C, 10 Hz) 및 또한 탄성 모듈러스 $G*_{12\%}$ 에 관한 것이다.

- [0438] [표 X]

조성물	대조군 2	조성물 2
$G*_{12\%}$, 40°C, 10 Hz (MPa)	2.0	1.8
$\tan \delta_{max}$ 복귀, 40°C, 10 Hz	0.282	0.286

- [0439]
- [0440] 본 발명의 실리카 S2(조성물 2)의 사용은 대조군 혼합물(대조군 2)의 동적 특성 수준에서 동적 특성을 유지할 수 있게 하였다.
- [0441] 다양한 표 VII 내지 X의 시험은 본 발명에 따른 조성물 (조성물 2)이 대조군 조성물(대조군 2)에 비해 가공/강화/히스테리시스 특성(40°C) 타협을 개선시킬 수 있고, 특히 시간이 지남에 따라 저장시 안정함을 유지하는 조점도의 상당한 이익을 달성할 수 있게 한다는 것을 나타내었다.

도면

도면1

