



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104603054 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201380045701.0

(22)申请日 2013.09.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104603054 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据
1202350 2012.08.31 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/068108 2013.09.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/033303 FR 2014.03.06

(73)专利权人 罗地亚经营管理公司
地址 法国巴黎

(72)发明人 C.布瓦万 L.居伊 E.佩兰
K.拉米里

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.
C01B 33/193(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)

(56)对比文件
US 2009/0214449 A1,2009.08.27,
CN 1053876 C,2000.06.28,
CN 1089096 C,2002.08.14,
EP 1674520 A1,2006.06.28,
审查员 程维高

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

制备沉淀二氧化硅的方法,沉淀二氧化硅及其用途,特别是用于增强聚合物

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备沉淀二氧化硅的新颖方法,其中:使硅酸盐与酸化剂反应,以便获得沉淀二氧化硅的悬浮液;将所述沉淀二氧化硅的悬浮液过滤,以便获得滤饼;使所述滤饼经受一种包括添加铝化合物的崩解操作;在该崩解操作之后,进行干燥步骤。本发明的特征在于在添加该铝化合物之后将选自二羧酸和三羧酸的多元羧酸添加到该滤饼中。本发明还涉及新颖的沉淀二氧化硅以及它们的用途。

1. 一种用于制备沉淀二氧化硅的方法,其中:

- 使至少一种硅酸盐与至少一种酸化剂反应,以便获得沉淀二氧化硅的悬浮液,
- 将所述沉淀二氧化硅的悬浮液过滤,以便获得滤饼,
- 使所述滤饼经受一种包括添加铝化合物的崩解操作,
- 在该崩解操作之后,优选地进行干燥阶段,

其特征在于在该崩解操作之后并在干燥阶段之前将选自二羧酸和三羧酸的多元羧酸添加到该滤饼中。

2. 一种用于制备沉淀二氧化硅的方法,该类型方法包括在硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应,由此获得沉淀二氧化硅的悬浮液,其特征在于该方法包括以下阶段:

- 该沉淀反应是按以下方式进行的:

(i) 形成一种包含参与该反应的硅酸盐的总量的至少一部分和电解质的初始容器底料,在所述初始容器底料中的以 SiO_2 表示的硅酸盐的浓度是小于100 g/l,

(ii) 将该酸化剂添加到所述容器底料中直至获得至少7.0的该反应介质的pH值,

(iii) 将酸化剂和任选的剩余量的硅酸盐同时添加到该反应介质中,

- 将所获得的二氧化硅悬浮液过滤,
- 使在该过滤结束后获得的滤饼经受一种包括添加铝化合物的崩解操作,
- 干燥由此获得的滤饼,

所述方法的特征在于在该崩解操作之后且在该干燥阶段之前,将选自二羧酸和三羧酸的多元羧酸添加到该滤饼中。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中该多元羧酸是琥珀酸。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中所使用的该多元羧酸的一部分或全部是呈酸酐、酯、碱金属羧酸盐或铵羧酸盐的形式。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中该铝化合物是碱金属铝酸盐。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中在崩解操作期间添加的铝化合物的量使得与在该滤饼中存在的以 SiO_2 表示的二氧化硅的量的比按重量计为0.20-0.50%。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中加入到滤饼中的多元羧酸的量使得多元羧酸与在滤饼中存在的以 SiO_2 表示的二氧化硅的量的比按重量计为0.75-2%。

8. 如权利要求2所述的方法,其中所述电解质在初始容器底料中的浓度小于19g/l。

9. 如权利要求2所述的方法,其中所述滤饼的固体含量为至多25重量%。

10. 如权利要求2所述的方法,其中所述沉淀二氧化硅具有:

- 在45与550 m^2/g 之间的BET比表面积,
- 至少为0.15重量%的以总碳表示的多元羧酸+相应的羧酸盐的含量,
- 至少为0.20重量%的铝含量。

11. 如权利要求10所述的方法,其中所述沉淀二氧化硅具有为100-240 m^2/g 的BET比表面积。

12. 如权利要求10所述的方法,其中所述沉淀二氧化硅具有至少0.25重量%的以总碳表示的多元羧酸+相应羧酸盐的含量。

制备沉淀二氧化硅的方法,沉淀二氧化硅及其用途,特别是用于增强聚合物

[0001] 本发明涉及一种用于制备沉淀二氧化硅的方法,涉及沉淀二氧化硅并且涉及它们的应用,如增强聚合物。

[0002] 在聚合物、特别是弹性体中使用增强白色填充剂(诸如像沉淀二氧化硅)是已知的。

[0003] 本发明的目的是具体地提供一种用于聚合物组合物的替代填充剂,该替代填充剂在保持它们的机械特性的同时,有利地为它们提供了它们的粘度的降低以及它们的动态特性的改进。因此,它有利地使得滞后/增强折中的改进成为可能。

[0004] 本发明首先提供了一种用于在崩解操作期间或之后使用特定多元羧酸制备沉淀二氧化硅的方法。

[0005] 通常,沉淀二氧化硅的制备通过以下方式进行:硅酸盐(如碱金属硅酸盐(例如硅酸钠))与酸化剂(例如硫酸)的沉淀反应,然后通过过滤进行分离,其中获得所获得的沉淀二氧化硅的滤饼,随后崩解所述滤饼并且最后干燥(通常通过雾化)。该二氧化硅可以以任何方式沉淀:具体地,将酸化剂添加到一种硅酸盐容器底料中,或者将酸化剂和硅酸盐全部或部分同时添加到一种水或硅酸盐的容器底料中。

[0006] 本发明的主题是一种用于制备沉淀二氧化硅的方法,其中

[0007] -使至少一种硅酸盐与至少一种酸化剂反应,以便获得沉淀二氧化硅的悬浮液,

[0008] -将所获得的沉淀二氧化硅的悬浮液过滤,以便获得滤饼,

[0009] -使在该过滤结束后获得的滤饼经受一种包括添加铝化合物的崩解操作,

[0010] -在该崩解操作之后,优选地进行干燥阶段(通常通过雾化),

[0011] 其特征在于在添加该铝化合物之后将选自二羧酸和三羧酸的多元羧酸添加到该滤饼中。

[0012] 根据本发明,优选使用该多元羧酸(有利地琥珀酸)而不补充添加另一种(多元)羧酸。

[0013] 崩解操作是一个流化或崩解操作,其中使滤饼成为液体,沉淀二氧化硅重新出现在悬浮液中。

[0014] 在本发明中,此操作是通过以下方式进行:通过添加铝化合物(例如铝酸钠)使该滤饼经受一种化学作用,优选地与通常引起悬浮的二氧化硅的粒度降低的机械作用(例如,通过穿过一个连续搅拌槽或穿过一个胶体类型的研磨机)相结合。

[0015] 在一种第一替代形式中,在该崩解操作期间,在添加多元羧酸(有利地琥珀酸)之前将该铝化合物添加到该滤饼中。

[0016] 在一种第二(优选的)替代形式中,在该崩解操作之后添加该多元羧酸(有利地琥珀酸),也就是说,添加到该崩解的滤饼中。

[0017] 随后干燥(通常通过雾化)然后获得的混合物(沉淀二氧化硅的悬浮液)。

[0018] 必须经受该崩解操作的滤饼可以由若干种滤饼的混合物组成,所述饼中的每一种是通过将以上获得的沉淀二氧化硅的悬浮液的一部分过滤获得的。

[0019] 有利地,在根据本发明的方法中使用的多元羧酸是琥珀酸。

[0020] 根据本发明使用的多元羧酸(有利地琥珀酸)可以呈酸酐、酯、碱金属(例如钠或钾)盐(羧酸盐)或铵盐(羧酸盐)的形式。

[0021] 在本发明中使用的多元羧酸(有利地琥珀酸)在被添加到滤饼中之前可以任选地被预先中和(特别是通过用一种例如氢氧化钠或氢氧化钾类型的碱对它进行预处理)。这使得特别地有可能改变所获得的二氧化硅的pH。

[0022] 该多元羧酸(有利地琥珀酸)能够以一种水溶液的形式使用。

[0023] 优选地,该铝化合物是选自碱金属铝酸盐。具体地,该铝化合物是铝酸钠。

[0024] 根据本发明,所使用的铝化合物(特别是铝酸钠)的量通常是使得铝化合物与在该滤饼中存在的二氧化硅(以 SiO_2 表示)的量的比率为按重量计在0.20%与0.50%之间、优选地按重量计在0.25%与0.45%之间。

[0025] 所使用的多元羧酸的量通常是使得多元羧酸与在该滤饼中存在的二氧化硅(以 SiO_2 表示)的量的比率(在添加多元羧酸时)为按重量计在0.75%与2%之间、优选地按重量计在1%与1.75%之间、特别是按重量计在1.1%与1.5%之间。

[0026] 在本发明中,可以任选地洗涤该滤饼。

[0027] 随后干燥在将多元羧酸(有利地琥珀酸)添加到在崩解操作之后获得的二氧化硅悬浮液之后由此获得的沉淀二氧化硅。可以通过任何本身已知的手段进行此干燥操作。

[0028] 优选地,这种干燥操作通过雾化进行。为此目的,可以使用任何类型的适合的雾化器,特别是一个旋转式、喷嘴、液压或双流体雾化器。一般而言,当使用一个压滤器进行该过滤时,使用一个喷嘴雾化器并且,当使用一个真空滤器进行该过滤时,使用一个旋转雾化器。

[0029] 当使用一个喷嘴雾化器进行该干燥操作时,然后能够获得的沉淀二氧化硅通常以基本上球形珠粒的形式存在。

[0030] 在此干燥操作结束后,任选地有可能进行一个研磨回收的产物的阶段;然后能够获得的沉淀二氧化硅通常以粉末的形式存在。

[0031] 当使用一个旋转式雾化器进行该干燥操作时,然后能够获得的二氧化硅可以以粉末的形式存在。

[0032] 最后,可以任选地使如上所指出的干燥(具体地通过旋转雾化器)或研磨过的产物经受一个附聚阶段,该附聚阶段包含例如一个直接压缩、湿造粒(也就是说,借助于粘合剂,如水,二氧化硅悬浮液以及类似物)、挤出或,优选地,干燥压实。当采用后者的技术时,可以证明在进行压实之前使粉状产物脱气(操作也称为预致密化或除气)以便除去包含在产物中的空气并且提供更均匀的压实是适宜的。

[0033] 然后能够通过此附聚阶段获得的沉淀二氧化硅总体上以颗粒的形式存在。

[0034] 本发明的另一个主题是一种用于制备沉淀二氧化硅的具体方法,该类型方法包括在硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应,由此获得沉淀二氧化硅的悬浮液,接着分离和干燥这种悬浮液,其特征在于该方法包括以下连续阶段:

[0035] -该沉淀反应是以下列方式进行:

[0036] (i) 形成一种包含参与该反应的硅酸盐的总量的至少一部分和电解质的初始容器底料,在所述初始容器底料中的硅酸盐(以 SiO_2 表示)的浓度是小于100g/l并且,优选地,在

所述初始容器底料中的电解质的浓度是小于19g/l,

[0037] (ii) 将该酸化剂加入所述容器底料中直到获得至少7.0、特别是在7与8.5之间的该反应介质的pH值,

[0038] (iii) 将酸化剂和,如果适当的话,剩余量的硅酸盐同时添加到该反应介质中,

[0039] -过滤所获得的二氧化硅悬浮液,

[0040] -使在该过滤结束时获得的滤饼经受一种崩解操作,该崩解操作包括添加一种铝化合物,

[0041] -干燥由此获得的、优选具有按重量计最多25%的固体含量的滤饼,

[0042] 所述方法的特征在于或者在崩解操作期间在添加铝化合物之后,或者在崩解操作之后且在干燥阶段之前,将选自二羧酸和三羧酸的多元羧酸添加到该滤饼中。

[0043] 有利地,该多元羧酸是琥珀酸。

[0044] 在以上关于该方法的崩解操作、多元羧酸的添加和两种替代形式的主题的说明中指出的适用于根据本发明的本方法。

[0045] 该酸化剂和该硅酸盐的选择是以一种本身熟知的方式进行。

[0046] 通常使用一种强无机酸诸如硫酸、硝酸或盐酸、或者同样一种有机酸诸如乙酸、甲酸或碳酸作为酸化剂。

[0047] 该酸化剂可以是稀释的或浓缩的;其当量浓度可以是在0.4与36 N之间,例如在0.6与1.5N之间。

[0048] 具体地,在其中该酸化剂是硫酸的情况下,其浓度可以是在40与 180g/l之间,例如在60与130g/l之间。

[0049] 作为硅酸盐,可以使用任何常见形式的硅酸盐,如偏硅酸盐,二硅酸盐并且有利地一种碱金属硅酸盐,具体地硅酸钠或硅酸钾。

[0050] 该硅酸盐可以具有在40与330g/l之间、例如在60与300g/l之间的浓度(以SiO₂表示)。

[0051] 优选地,使用硅酸钠作为硅酸盐。

[0052] 在其中使用硅酸钠的情况下,后者总体上具有在2与4之间、特别是在2.4与3.9之间、例如在3.1与3.8之间的SiO₂/Na₂O重量比。

[0053] 在阶段(i)期间,形成了一种包括硅酸盐和电解质的容器底料。该初始容器底料中存在的硅酸盐的量有利地仅表示参与反应的硅酸盐的总量的一部分。

[0054] 关于该初始容器底料中存在的电解质(阶段(i)),此术语在此应理解为通常所认可的,也就是说它是指任何离子或分子物质,当该物质处于溶液中时,它分解或离解以形成离子或带电粒子;作为电解质,可以提及的是碱金属和碱土金属族的盐,特别是起始硅酸盐金属和酸化剂的盐,例如在硅酸钠与盐酸的的反应的情况下的氯化钠或,优选地,在硅酸钠与硫酸的的反应的情况下的硫酸钠。

[0055] 根据这种制备方法的一个特征,在该初始容器底料中的电解质的浓度是小于19g/l、特别是小于18g/l、尤其小于17g/l、例如小于15g/l (同时通常是大于6g/l)。

[0056] 根据此方法的另一个特征,在该初始容器底料中的硅酸盐的浓度(以SiO₂表示)为小于100g/l。优选地,此浓度是小于80g/l、特别是小于70g/l。具体地,当用于中和的酸具有高浓度(特别是大于 70%)时,则可取的是用一种硅酸盐的初始容器底料操作,其中SiO₂

浓度为小于80g/l。

[0057] 在阶段(ii)中添加酸化剂导致该反应介质的pH的关联下降并且进行该添加直到该反应介质的pH值达到至少7、特别地在7与8.5之间、例如在7.5与8.5之间。

[0058] 一旦已经达到所希望的pH值,并且在一种包括所涉及的硅酸盐的总量的仅一部分的起始容器底料的情况下,然后在阶段(iii)中有利地进行酸化剂和剩余量的硅酸盐的同时添加。

[0059] 这种同时添加总体上以这样一种方式进行,即,使得该反应介质的pH值总是等于(在 ± 0.1 以内)在阶段(ii)结束后所达到的pH值。

[0060] 在阶段(iii)结束后并且具体地在上述同时添加之后,可以在阶段(iii)结束后获得的pH下、一般而言在搅拌下进行所获得的反应介质(水性悬浮液)的老化,例如持续2至45分钟、特别是持续3至30分钟。

[0061] 最后,既在一种包括所涉及的硅酸盐的总量的仅一部分的起始容器底料的情况下又在一种包括所涉及的硅酸盐的总量的起始容器底料的情况下,在沉淀之后,在一个任选的随后阶段中,可能的是将附加量的酸化剂添加到该反应介质中。通常进行这种添加直到获得在3与6.5之间、优选在4与6.5之间的pH值。

[0062] 该反应介质的温度通常是在75°C与97°C之间,优选在80°C与96°C之间。

[0063] 根据这种制备方法的一种替代形式,该反应是在75°C与97°C之间的恒温下进行的。根据此方法的另一种替代形式,该反应结束时的温度高于该反应开始时的温度:因此,该反应开始时的温度优选地维持在75°C与90°C之间;然后,在几分钟内升高温度,优选地直到在90°C与97°C之间的一个值,将温度维持在该值直到该反应结束。

[0064] 在刚才所描述的阶段结束后,获得了一种二氧化硅浆料,该浆料随后进行分离(固/液分离)。这种分离通常包括通过任何适当方法(例如通过带滤器、真空过滤器或优选压滤器)进行的过滤,如必要时,紧接着一个洗涤操作。

[0065] 然后,使该滤饼经受一种包括添加铝化合物的崩解操作。

[0066] 根据以上说明,在崩解操作期间在添加铝化合物之后或在崩解操作之后且在干燥阶段之前,将琥珀酸添加到该崩解的滤饼中。根据优选的替代形式,在崩解操作之后将琥珀酸添加到该崩解的滤饼中。

[0067] 随后干燥由此获得的滤饼。

[0068] 优选地,在这种制备方法中,在该崩解操作之后获得的沉淀二氧化硅的悬浮液,恰在被干燥前,应该具有按重量计最多25%、特别地按重量计最多24%、尤其按重量计最多23%、例如按重量计最多22%的固体含量。

[0069] 可以根据任何本身已知的手段进行此干燥操作。优选地,这种干燥操作通过雾化进行。为此目的,可以使用任何类型的适合的雾化器,特别是一个旋转式、喷嘴、液压或双流体雾化器。一般而言,当使用一个压滤器进行该过滤时,使用一个喷嘴雾化器并且,当使用一个真空滤器进行该过滤时,使用一个旋转雾化器。

[0070] 当使用一个喷嘴雾化器进行该干燥操作时,然后能够获得的沉淀二氧化硅通常以基本上球形珠粒的形式存在。在此干燥操作结束后,任选地有可能进行一个研磨回收的产物的阶段;然后能够获得的沉淀二氧化硅通常以粉末的形式存在。

[0071] 当使用一个旋转式雾化器进行该干燥操作时,然后能够获得的沉淀二氧化硅可以

以粉末的形式存在。

[0072] 最后,可以任选地使如上所指出的干燥(具体地通过旋转雾化器)或研磨过的产品经受一个附聚阶段,例如该附聚阶段由直接压缩、湿造粒(也就是说、借助于粘合剂,如水、二氧化硅悬浮液,以及类似物)、挤出或优选干燥压实组成。当采用后者的技术时,可以证明在进行压实之前使粉状产物脱气(操作也称为预致密化或除气)以便除去包含在产物中的空气并且提供更均匀的压实是适宜的。

[0073] 然后能够通过此附聚阶段获得的沉淀二氧化硅总体上以颗粒的形式存在。

[0074] 本发明还涉及通过根据本发明的方法获得或能够获得的沉淀二氧化硅。

[0075] 总体上,这些沉淀二氧化硅在它们的表面上具有所使用的该多元羧酸和/或对应于所使用的该多元羧酸的羧酸盐的分子。

[0076] 本发明的一个另外的主题是一种具有特定特征的沉淀二氧化硅,该沉淀二氧化硅可以具体地用作用于聚合物组合物的替代填充剂,在保持它们的机械特性的同时,有利地为它们提供了它们的粘度的降低以及它们的动态特性的改进。

[0077] 在以下的说明中,BET比表面积是根据在美国化学学会杂志,第60卷,第309页,1938年2月(The Journal of the American Chemical Society, Vol.60, page309, February 1938)中描述的布鲁诺尔-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller)方法并且对应于标准NF ISO 5794-1,附录D(2010年6月)确定的。CTAB比表面积是外表面积,其可以根据标准NF ISO 5794-1,附录G(2010年6月)确定。

[0078] 指示为(C)、以总碳表示的多元羧酸+对应的羧酸盐的含量可以使用一种碳/硫分析仪,如Horiba EMIA 320V2测量。该碳/硫分析仪的原理是基于在一个感应炉(调节到约170mA)中在氧气流中并且在燃烧促进剂(约2克钨(具体地Lecocel 763-266)和约1克铁)存在下固体样品的燃烧。该分析持续约1分钟。

[0079] 待分析的样品中存在的碳(重量为约0.2克)与氧气结合以形成CO₂、CO。这些减压气体随后通过一种红外检测器进行分析。

[0080] 来自该样品的水分和在这些氧化反应期间产生的水通过经过一种包括脱水剂(高氯酸镁)的滤筒去除以便不干扰红外测量。

[0081] 该结果表示为元素碳的重量百分比。

[0082] 以(A1)指示的铝的含量可以通过波长色散X射线荧光、例如使用一个Panalytical 2400光谱仪、或优选地使用一个Panalytical MagixPro PW2540光谱仪确定。通过X射线荧光的测量方法的原理如下:

[0083] -当二氧化硅是以基本上球形珠粒(微珠粒)或颗粒的形式提供时,它的研磨是必要的,直到获得均匀的粉末。该研磨可以使用一个玛瑙研钵(研磨15克的二氧化硅约2分钟的时间)或任何类型的不包括铝的研磨机进行。

[0084] -该粉末是在一个容器(具有40mm的直径、带有厚度为6μm的聚丙烯膜)中,在氦气/氮下,在37mm的辐射直径下原样分析的,并且分析的二氧化硅的量为9cm³。该铝含量的测量(其要求最多5分钟)是从Kα线(2θ角=145°,PE002晶体,550μm准直器,气流检测器,铍管,32kV和125mA)中获得的。这种线的强度与该铝含量成比例。可能的是使用一种利用另一种测量方法进行的预校准,如ICP-AES(电感耦合等离子体法-原子发射光谱法)。

[0085] 该铝含量还可以通过任何其他适合的方法测量,例如在氢氟酸存在下溶解于水中

之后通过ICP-AES测量。

[0086] 呈酸形式和/或呈羧酸盐形式的一种或多种多元羧酸的存在可以通过表面红外或金刚石-ATR(衰减全反射)红外确定。

[0087] 该表面红外分析(通过透射)在一个Bruker Equinox 55光谱仪上在一种纯产品的粒料上进行。该粒料是在一个玛瑙研钵中研磨二氧化硅(原样)并在2T/cm²下造粒10秒钟之后获得的。该粒料的直径是 17mm。该粒料的重量是在10与20mg之间。将由此获得的粒料在通过透射分析之前在环境温度下放置在该光谱仪的高真空室(10⁻⁷毫巴)中一小时。采集发生在高真空下(采集条件:从400cm⁻¹至6000cm⁻¹;扫描数:100;分辨率:2cm⁻¹)。

[0088] 在一个Bruker Tensor 27光谱仪上进行的金刚石-ATR分析在于在该金刚石上沉积在玛瑙研钵中预研磨的一铲尖二氧化硅并且然后施加压力。在该光谱仪上以20次扫描从650cm⁻¹至4000cm⁻¹纪录红外光谱。分辨率是4cm⁻¹。

[0089] 以(R)指示的比率通过以下关系确定:

$$[0090] \quad (R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times \frac{C}{C_T} \right) \times M_{Al} \right]}{(Al \times M_{Ac})},$$

[0091] 其中:

[0092] -N是多元羧酸的羧酸官能团的数目(例如,在琥珀酸的情况下 N等于2),

[0093] -(C)和(Al)是如以上所定义的含量,

[0094] -C_T是该多元羧酸的碳含量,

[0095] -M_{Al}是铝的分子量,

[0096] -M_{Ac}是该多元羧酸的分子量。

[0097] 该表面能分散分量 γ_s^d (composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d) 是通过反相气相色谱法确定的。当该二氧化硅以颗粒的形式提供时,该二氧化硅的研磨通常是必要的,接着是筛分,例如在106μm- 250μm下。

[0098] 用于计算该表面能分散分量 γ_s^d 的技术是在110℃下使用一系列范围从6至10个碳原子的烷烃(正烷烃)的无限稀释的反相气相色谱(IGC-ID),一种基于气相色谱但是其中流动相和固定相(填料)的作用是相反的技术。在此情况下,在该柱中的固定相被有待分析的(固体)材料、在此情况下该沉淀二氧化硅取代。关于该流动相,它由载气(氮气)和取决于它们的相互作用能力选择的“探针”分子构成。这些测量使用每一种探针分子依次进行。对于每一次测量,将每一种探针分子以非常小的量(无限稀释)作为一种与甲烷的混合物注入至该柱中。甲烷被用于确定t₀,该柱的死时间。

[0099] 从该注入的探针的保留时间减去该死时间t₀得到后者的净保留时间(t_N)。

[0100] 这些操作条件,针对无限稀释,是指这些保留时间仅反映该样品关于这些分子的相互作用。物理上,t_N对应于该探针分子已经花费在与固定相(分析的固体)接触的平均时间。对于注入的每一种探针分子,测量了三个净保留时间t_N。平均值和对应的标准偏差被用来基于以下关系(式[1])确定比保留体积(V_g⁰)。

$$[0101] \quad V_g^0 = \frac{D_{fN}}{M_s} \times \frac{273.15}{T} \quad \text{式[1]}$$

[0102] 后者对应于洗脱每1克固定相(检查的固体)的探针分子所必需的载气的体积(回到0℃)。这个标准量使得有可能比较这些结果,无论使用的载气流速和固定相的重量如何。式[1]涉及: M_s 是柱中的固体的重量, D_c 是载气的流速并且 T 是测量温度。

[0103] 比保留体积随后被用来根据式[2](其中 R 是通用的理想气体常数($R=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$))获得 ΔG_a ,探针在柱中存在的固体上的吸附自由焓的变化。

$$[0104] \quad \Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0) \quad \text{式[2]}$$

[0105] 此量值 ΔG_a 是用于确定表面能分散分量(γ_s^d)的起始点。后者是通过绘制表示随正烷烃探针的碳数 n_c (如下表所示)而变的吸附自由焓变化(ΔG_a)的直线获得的。

[0106]

正烷烃探针	n_c
正己烷	6
正庚烷	7
正辛烷	8
正壬烷	9
正癸烷	10

[0107] 然后有可能从110℃的测量温度获得的正烷烃的直线的斜率 $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$ (对应于亚甲基的吸附自由焓)来确定表面能分散分量 γ_s^d 。

[0108] 然后使表面能分散分量 γ_s^d 通过以下关系与亚甲基的吸附自由焓 $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$ 相关(Dorris和Gray法,胶体界面科学杂志(J.Colloid Interface Sci.),77(180),353-362):

$$[0109] \quad \gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{\text{CH}_2})^2}{4N_A^2 \cdot a_{\text{CH}_2}^2 \cdot \gamma_{\text{CH}_2}}$$

[0110] 其中 N_A 是阿伏伽德罗常数($6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$), a_{CH_2} 是被吸附的亚甲基占据的面积(0.06nm^2)并且 γ_{CH_2} 是固体的表面能(仅由亚甲基组成并在聚乙烯上测定)(在20℃下为 35.6mJ/m^2)。

[0111] 该铝的配位数通过固体铝NMR确定。

[0112] 用于测量水吸收的技术通常在于将该预干燥的二氧化硅样品放置在给定的相对湿度条件下持续预定的时间;然后该二氧化硅与水化合,这导致该样品的重量从一个初值 w (在干燥的状态下)变化到一个终值 $w+dw$ 。特别在整个说明的延续中,二氧化硅的“水吸收”具体地指示以百分比表示的 dw/w 比率(也就是说,在该样品中结合的水的重量相对于在干燥状态下的样品的重量),对于一种在该测量方法期间经受以下条件的二氧化硅样品计算的:

[0113] -初步干燥:8小时,在150℃下;

[0114] -水合:24小时,在20℃下,并且在70%的相对湿度下。

[0115] 所使用的实验方案在于相继地:

[0116] -精确称重约2克有待测试的二氧化硅;

[0117] -将如此称出的二氧化硅在一个调节到105℃的温度的烘箱中干燥 8小时;

[0118] -确定在这个干燥操作结束后获得的二氧化硅的重量 w ;

[0119] -在20℃下将该干燥的二氧化硅放置在一个密闭容器(如一个干燥器)中24小时,该密闭容器包括一种水/甘油混合物,以使得该封闭介质的相对湿度是70%;

[0120] -确定继在70%相对湿度下持续24小时的这种处理之后所获得的二氧化硅的重量($w+dw$),这个重量的测量是在已经从该干燥器中移出该二氧化硅之后立即进行的,以便防止在70%相对湿度下的该介质与实验室的气氛之间的湿度测量上的变化的影响下该二氧化硅的重量的变化。

[0121] 孔体积和孔径是使用Micromeritics Autopore 9520孔率计通过汞(Hg)孔隙率测定法测量的并用等于130°的接触角 θ 和等于484 dynes/cm的表面张力 γ 通过Washburn关系计算(标准DIN 66133)。每个样品的制备如下进行:将每个样品在一个烘箱中在200℃下预干燥2小时。

[0122] 这些二氧化硅的分散和解附聚的能力可以通过以下具体的解附聚测试量化。

[0123] 粒度测量是在通过超声破碎预先解附聚的二氧化硅的悬浮液上进行的(通过激光衍射);由此测量该二氧化硅的解附聚的能力(从0.1至几十微米的物体的裂解)。在超声下的解附聚使用配备有具有19mm直径的探针的Vibracell Bioblock (600W) 超声发生器进行。粒度测量是利用夫琅和费理论(Fraunhofer theory)在新帕泰克(Sympatec) Helios/BF粒度仪(配备有一个R3 (0.9–175 μ m)类型的光学透镜)上通过激光衍射进行的。

[0124] 将2克(+/-0.1克)二氧化硅引入一个50ml烧杯(高度:7.5cm 并且直径:4.5cm)中并且通过添加48克(+/-0.1克)去离子水使重量补足到50克。由此获得一种4%的水性二氧化硅悬浮液。

[0125] 随后如下在超声下进行解附聚:将该超声发生器的“定时器”按钮按下并且将时间调节为5分钟30秒。将该探针的振幅(对应于标称功率)调节至80%并且然后将该超声探针浸入存在于该烧杯中的二氧化硅悬浮液中超过5厘米。然后开启该超声探针并且在80%的探针振幅下进行解附聚5分钟30秒。

[0126] 随后通过向该粒度仪的容器中引入体积V(以ml表示)的悬浮液进行粒度测量,这个体积V是这样的,使得在该粒度仪上获得8%的光学密度。

[0127] 在用超声解附聚之后,中值直径 ϕ_{50} 为使得按体积计50%的颗粒具有小于 ϕ_{50} 的尺寸并且50%具有大于 ϕ_{50} 的尺寸。获得的中值直径 ϕ_{50} 的值随着二氧化硅解附聚能力的增加成比例地降低。

[0128] 还有可能确定该比率($10 \times V$ /由该粒度仪检测的悬浮液的光学密度),这个光学密度对应于在引入该二氧化硅的期间由该粒度仪检测的真值。

[0129] 此比率(解附聚因子 F_D)是不能被粒度仪检测到的具有小于0.1 μ m的尺寸的颗粒的含量的指示。此比率随着二氧化硅解附聚能力的增加按比例增大。

[0130] pH是根据来源于标准ISO 787/9的以下方法测量的(在水中5%的悬浮液的pH):

[0131] 设备:

[0132] -校准的pH计(读数精度到百分之一)

[0133] -组合的玻璃电极

[0134] -200ml烧杯

[0135] -100ml量筒

[0136] -精确到约0.01g之内的天平。

[0137] 程序:

[0138] 将5克二氧化硅称量到在约0.01克内放入200ml烧杯中。随后将从带刻度的量筒测量的95ml水添加到二氧化硅粉末中。将由此获得的悬浮液剧烈搅拌(磁力搅拌)10分钟。然后进行pH测量。

[0139] 根据本发明的沉淀二氧化硅的特征在于,它具有:

[0140] -在45与550m²/g之间、特别是在70与370m²/g之间、尤其是在80与300m²/g之间的BET比表面积,

[0141] -按重量计至少0.15%、特别地按重量计至少0.20%的以总碳表示的多元羧酸+对应的羧酸盐的含量(C),

[0142] -按重量计至少0.20%、特别地按重量计至少0.25%的铝(Al)含量。

[0143] 根据本发明的沉淀二氧化硅特别可以具有在100与240m²/g之间、特别是在120与190m²/g之间、例如在130与170m²/g之间的BET比表面积。

[0144] 根据本发明的沉淀二氧化硅特别可以具有按重量计至少0.25%、特别地按重量计至少0.30%、例如按重量计至少0.35%、确实甚至按重量计至少0.45%的以总碳表示的多元羧酸+对应的羧酸盐的含量(C)。

[0145] 根据本发明的沉淀二氧化硅特别可以具有按重量计至少0.30%、特别地按重量计至少0.33%的铝(Al)含量。它通常具有按重量计小于1%、特别地按重量计最多0.50%、例如按重量计最多0.45%的铝(Al)含量。

[0146] 多元羧酸和/或对应于这些多元羧酸的羧酸盐在根据本发明的二氧化硅的表面上存在可以通过在红外光谱中可见的C-O和C=O键的肩状特征(shoulder characteristic)的存在来解释,该红外光谱特别是通过表面(透射)红外或金刚石-ATR红外获得的(具体地对于C-O在1540与1590cm⁻¹之间和在1380与1420cm⁻¹之间,并且对于C=O在1700与1750cm⁻¹之间)。

[0147] 总体上,根据本发明的沉淀二氧化硅在其表面上具有上述多元羧酸和/或对应于上述多元羧酸的羧酸盐的分子。

[0148] 例如,它可以在其表面上具有呈酸形式和/或呈羧酸盐形式的琥珀酸的分子。

[0149] 总体上,根据本发明的沉淀二氧化硅具有的CTAB比表面积是在40与525m²/g之间、特别是在70与350m²/g之间、尤其是在80与310m²/g之间、例如在100与240m²/g之间。它特别可以是在130与200m²/g之间,例如在140与190m²/g之间。

[0150] 总体上,根据本发明的沉淀二氧化硅具有在0.9与1.2之间的BET比表面积/CTAB比面积的比率,也就是说它具有低的微孔隙率。

[0151] 优选地,根据本发明的沉淀二氧化硅具有在0.4与3.5之间、特别地在0.4与2.5之间的比率(R)。这个比率(R)还可以在0.5与3.5之间、特别地在0.5与2.5之间、尤其在0.5与2之间、例如在0.8与2之间、确实甚至在0.8与1.8之间、或者在0.8与1.6之间。

[0152] 优选地,根据本发明的沉淀二氧化硅具有的表面能分散分量 γ_s^d 为小于43mJ/m²,特别是小于42mJ/m²。

[0153] 它可以具有的表面能分散分量 γ_s^d 为至少40mJ/m²并且小于43mJ/m²,特别是严格地在40与43mJ/m²之间,例如严格地在40与42mJ/m²之间。

[0154] 优选地,它具有的表面能分散分量 γ_s^d 为小于40mJ/m²,特别是小于35mJ/m²。

[0155] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有通过固体铝NMR确定的铝的配位数的具体分布。总体上,根据本发明的二氧化硅的铝原子的按数目计最多85%、特别地按数目计最多80%、特别地按数目计在70%与85%之间、例如按数目计在70%与80%之间可以具有四面体配位数,也就是说,可以处于一个四面体位点。具体地,根据本发明的二氧化硅的铝原子的按数目计在15%与30%之间、例如按数目计在20%与30%之间可以具有五面体或八面体的配位数,也就是说,可以处于一个五面体或八面体位点。

[0156] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有大于6%、特别地大于7%、尤其大于7.5%、例如大于8%、确实甚至大于8.5%的水吸收。

[0157] 总体上,根据本发明的沉淀二氧化硅具有高的分散(尤其在弹性体中)和解附聚能力。

[0158] 根据本发明的沉淀二氧化硅在用超声解附聚之后可以具有最多5 μm ,优选最多4 μm ,特别是在3.5与2.5 μm 之间的直径 Ø_{50} 。

[0159] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有大于5.5ml,特别是大于7.5 ml,例如大于12ml的超声解附聚因子 F_D 。

[0160] 根据本发明的沉淀二氧化硅的另一个参数可以在于其孔体积的分布并且具体地在于通过具有小于或等于400 Å的直径的孔产生的孔体积的分布。后者的体积对应于在弹性体的增强中所用的填充剂的有用的孔体积。总体上,这些项目的分析示出了这种二氧化硅,同样良好地呈基本上球形珠粒(微珠粒)、粉末或颗粒的形式,优选地具有这样的孔分布使得通过具有在175与275 Å之间的直径的孔产生的孔体积(V_2)表示至少50%、特别是至少55%、尤其在55%与65%之间、例如在55%与60%之间的通过具有小于或等于400 Å的直径的孔产生的孔体积(V_1)。当根据本发明的沉淀二氧化硅以颗粒的形式提供时,它可以任选地具有这样的孔分布使得通过具有在175与275 Å之间的直径的孔产生的孔体积(V_2)表示至少60%的通过具有小于或等于400 Å的直径的孔产生的孔体积(V_1)。

[0161] 根据本发明的沉淀二氧化硅优选地具有在3.5与7.5之间、更优选还在4与7之间、特别地在4.5与6之间的pH。

[0162] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以以任何物理状态提供,也就是说,它可以以基本上球形珠粒(微珠粒)、粉末或颗粒的形式提供。

[0163] 它由此可以具有至少80 μm 、优选至少150 μm 、特别是在150与270 μm 之间的平均尺寸的基本上球形珠粒的形式提供;此平均尺寸是根据标准NF X 11507 (1970年12月)通过干法筛分 and 对应于50%的累积超尺寸的直径的测定来确定的。

[0164] 它还可以以具有至少3 μm 、特别地至少10 μm 、优选地至少15 μm 的平均尺寸的粉末的形式被提供。

[0165] 它可以以颗粒的形式(通常具有基本上平行六面体形状)被提供,这些颗粒具有特别是沿其最大尺寸的轴线的至少1mm、例如在1与10 mm之间的尺寸。

[0166] 根据本发明的二氧化硅优选地通过以上描述的方法、具体地特定的制备方法获得。

[0167] 有利地,根据本发明的或(能够)通过以上所描述的根据本发明的方法获得的沉淀二氧化硅对它们被引入其中的聚合物(弹性体)组合物赋予了特性的高度令人满意的折中,

特别是粘度的降低以及优选地它们的动态特性的改进,同时保留了它们的机械特性。因此,它们有利地使得处理/增强/滞后特性折中的改进成为可能。优选地,它们具有在聚合物(弹性体)组合物中的良好的分散和解附聚能力。

[0168] 根据本发明的或者(能够)通过根据本发明以上描述的方法获得的沉淀二氧化硅可以用于大量的应用中。

[0169] 例如,它们可以用作催化剂载体,用作活性材料的吸收剂(具体用于液体的载体,尤其用于食品,如维生素(维生素E)或氯化胆碱),用于聚合物(尤其弹性体)或硅酮组合物中,用作稠化剂、调质剂或防结块剂,用作电池隔板组件,或用作牙膏、混凝土或纸张的添加剂。

[0170] 然而,它们在天然或合成聚合物的增强中找到了特别有利的应用。

[0171] 其中它们具体地可以用作增强填充剂的聚合物组合物总体上是基于一种或多种聚合物或共聚物(尤其二聚物或三聚物),具体地基于一种或多种弹性体,优选具有至少一个在 -150°C 与 $+300^{\circ}\text{C}$ 之间、例如在 -150°C 与 $+20^{\circ}\text{C}$ 之间的玻璃化转变温度。

[0172] 作为可能的聚合物,可以特别提及的是二烯聚合物、特别是二烯弹性体。

[0173] 例如,可以使用的是衍生自脂肪族或芳香族单体的聚合物或共聚物(特别是二聚物或三聚物),这些单体含有至少一个不饱和度(如,具体地,乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、异丁烯或乙酸乙烯酯),聚丙烯酸丁酯,或它们的混合物;还可以提及的是硅酮弹性体,官能化的弹性体,例如通过沿大分子链和/或在它的一个或多个端部放置的化学基团官能化的(例如通过能够与二氧化硅的表面反应的官能团),以及卤化的聚合物。可以提及聚酰胺。

[0174] 该聚合物(共聚物)可以是一种本体聚合物(共聚物)、一种聚合物(共聚物)胶乳或者一种在水中或在任何其他适当的分散液中的聚合物(共聚物)的溶液。

[0175] 作为二烯弹性体例如可以提及:聚丁二烯(BR)、聚异戊二烯(IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物、或它们的混合物,以及具体地苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR,特别地ESBR(乳液)或SSBR(溶液))、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)、乙烯/丙烯/二烯三聚物(EPDM),以及还有相关的官能化的聚合物(具有,可以与该二氧化硅相互作用的例如极性侧基或在链末端的极性基团)。

[0176] 还可以提及的是天然橡胶(NR)和环氧化天然橡胶(ENR)。

[0177] 这些聚合物组合物可以是使用硫磺化的(然后获得硫化产品)或交联的,具体地使用过氧化物或其他交联体系(例如二胺或酚醛树脂)。

[0178] 总体上,这些聚合物组合物附加地包含至少一种(二氧化硅/聚合物)偶联剂和/或至少一种遮盖剂;除其他之外,它们还可以包含一种抗氧化剂。

[0179] 作为非限制性实例,具体地可以使用“对称的”或“不对称的”硅烷多硫化物作为偶联剂;更具体地可以提及的是双(($\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$)烷氧基($\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$)烷基甲硅烷基($\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如像,双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)多硫化物或双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)多硫化物,如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物。还可以提及单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物。还可以提及包括掩蔽的或游离硫醇官能团的硅烷。

[0180] 可以预先将该偶联剂接枝到该聚合物上。

[0181] 它还可以以游离状态(也就是说,未预先接枝)使用或者接枝在该二氧化硅的表面上。对于任选的覆盖剂是相同的。

[0182] 该偶联剂可以任选地与一种适当的“偶联活化剂”结合,也就是说一种与这种偶联剂混合、增加后者的效力的化合物。

[0183] 在该聚合物组合物中的二氧化硅的重量比可以在一个相当宽的范围内变化。它通常代表从10%至200%、特别地从20%至150%、尤其从 20%至80%(例如从30%至70%)或者从80%至120%(例如从90%至110%)的一种或多种聚合物的量。

[0184] 根据本发明的二氧化硅可以有利地构成该聚合物组合物的所有增强无机填充剂和甚至所有增强填充剂。

[0185] 然而,这种根据本发明的二氧化硅可以任选地与以下项相结合:至少一种其他的增强填充剂,诸如具体地一种商业上高度可分散的二氧化硅,诸如像,Z1165MP或Z1115MP,一种处理过的沉淀二氧化硅(例如,一种使用阳离子如铝“掺杂的”沉淀二氧化硅);另一种增强无机填充剂,诸如像,氧化铝,确实甚至一种增强有机填充剂,具体地炭黑(任选地覆盖有例如二氧化硅的无机层)。然后,根据本发明的二氧化硅优选地构成了所有增强填充剂的按重量计至少50%、确实甚至按重量计至少80%。

[0186] 作为包括(具体地基于)以上描述的所述聚合物组合物中的至少一种的成品(具体地基于上述的硫化产品)的非限制性实例,可提及鞋底(优选地在一种(二氧化硅/聚合物)偶联剂,例如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物存在下),地板覆盖物,气体屏障,阻燃材料以及还有工程组件,诸如索道辊,用于家用电器的密封件,用于液体或气体管的密封件,制动系统密封件,管(柔性的),护套(具体地电缆护套),电缆,发动机托架(engine support),电池隔板,传送带,传动带或者,优选地,轮胎,特别是轮胎胎面(尤其用于轻型车辆或者用于重型货车(例如卡车))。

[0187] 以下的实例说明了本发明,但无意限制其范围。

[0188] 实例

[0189] 实例1

[0190] 所使用的沉淀二氧化硅的悬浮液是一种在用于制备Z1165MP二氧化硅的过程中在沉淀反应结束后获得的二氧化硅浆料。

[0191] 将该二氧化硅悬浮液(1396升)在一个压滤机上过滤并且洗涤,并且然后使其在同一个过滤机上经受在5.5巴的压力下的压实。由此产生的二氧化硅饼具有按重量计23%的固体含量。

[0192] 在崩解操作之前,通过在搅拌下将琥珀酸溶解在水中(35℃)制备100g/l的琥珀酸溶液。

[0193] 在一个连续剧烈搅拌的反应器中用2270克的铝酸钠溶液(Al/SiO_2 重量比为0.33%)使在过滤阶段中获得的滤饼经受崩解操作(持续大约3小时)。

[0194] 一旦崩解已经进行,将9670克预先制备的琥珀酸溶液添加到崩解的滤饼的一部分(303升)中(琥珀酸/ SiO_2 重量比为1.15%)。

[0195] 随后使用一个喷嘴雾化器通过在下述流速和温度的平均条件下以 25巴的压力通过一个1.5mm的喷嘴喷雾该崩解的滤饼持续50分钟干燥该崩解的饼的这个已处理的部分(具有按重量计22%的固体含量):

[0196] 平均入口温度:535℃

[0197] 平均出口温度:155℃

[0198] 平均流速:2021/h。

[0199] 然后,所获得的二氧化硅S1 (处于基本上球形珠粒的形式) 的特征如下:

[0200]	BET (m^2/g)	147
	多元羧酸 + 羧酸盐的含量 (C) (%)	0.35
	铝 (Al) 含量 (%)	0.30
	比率 (R)	1.3
	CTAB (m^2/g)	151
	$\gamma_s^d(\text{mJ}/\text{m}^2)$	33.2
	水吸收 (%)	8.5

[0201]	用超声解附聚之后的 O_{50} (μm)	2.7
	使用超声解附聚之后的 Fd	18.9
	V2/V1 (%)	56
	pH	5.2

[0202] 实例2 (对比)

[0203] 所使用的沉淀二氧化硅的悬浮液是一种在用于制备Z1165MP二氧化硅的过程中在过滤阶段结束后获得的二氧化硅饼 (具有按重量计 23%的固体含量)。

[0204] 在崩解操作之前,一种100g/l的马来酸溶液通过在搅拌下将马来酸溶解在水中 (在35℃下) 来制备。

[0205] 在一个连续剧烈搅拌的反应器中在将4400克的100g/l马来酸溶液添加到该滤饼下 (马来酸/ SiO_2 重量比为1.0%) 使在过滤阶段中获得的滤饼经受崩解操作 (持续大约90分钟)。

[0206] 随后使用一个喷嘴雾化器通过在下述流速和温度的平均条件下以 25巴的压力通过一个1.5mm的喷嘴喷雾该崩解的滤饼干燥此崩解的滤饼 (具有按重量计22%的固体含量):

[0207] 平均入口温度:577℃

[0208] 平均出口温度:157℃

[0209] 平均流速:2201/h。

[0210] 然后,所获得的二氧化硅C1 (处于基本上球形珠粒的形式) 的特征如下:

[0211]	BET (m ² /g)	169
	多元羧酸 + 羧酸盐的含量 (C) (%)	0.19
	铝 (Al) 含量 (%)	< 0.05
	比率 (R)	> 4.3
	CTAB (m ² /g)	178
	γ_s^d (mJ/m ²)	51
	用超声解附聚之后的 ϕ_{50} (μm)	3.6
[0212]	使用超声解附聚之后的 Fd	19.3
	V2/V1 (%)	58
	pH	3.8

[0213] 实例3

[0214] 其组成(表示为重量份/100份弹性体(phr))在以下表I中示出的弹性体组合物在一个布拉班德(Brabender)类型的密炼机(380 ml)中制备:

[0215] 表I

[0216]	组成	对照物 1	组合物 1
	SBR (1)	103	103
	BR (1)	25	25
	二氧化硅 1 (2)	80	
	二氧化硅 S1 (3)		80
	偶联剂 (4)	6.4	6.4
	炭黑 (N330)	3.0	3.0
	增塑剂 (5)	7	7
	ZnO	2.5	2.5
	硬脂酸	2	2
	抗氧化剂 (6)	1.9	1.9
	DPG (7)	1.5	1.5
	CBS (8)	2	2
	硫	1.1	1.1

[0217] (1) 溶液SBR(来自朗盛公司(Lanxess)的丁钠橡胶VSL5025- 2),具有50+/-4%的

乙烯基单元;25+/-2%的苯乙烯单元;Tg在- 20℃的附近;100phr使用按重量计37.5+/-2.8%的油/BR(来自朗盛公司的丁钠橡胶CB 25) 增充的SBR

[0218] (2) 来自罗地亚公司(Rhodia)的二氧化硅Z1165MP

[0219] (3) 根据本发明的二氧化硅S1(添加铝酸钠崩解,然后在崩解后添加琥珀酸(以上实例1))

[0220] (4) TESPT(来自雷孚斯法国有限责任公司(Lehvoss France sarl)的Luvomaxx TESPT)

[0221] (5) 来自尼纳斯公司(Nynas)的Nytex 4700

[0222] (6) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自富莱克斯(Flexsys)的Santoflex 6-PPD)

[0223] (7) 二苯胍(来自莱茵化学(RheinChemie)的Rhenogran DPG- 80)

[0224] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自莱茵化学的Rhenogran CBS-80)

[0225] 二氧化硅Z1165MP具有以下特征:

[0226]

BET (m ² /g)	161
多元羧酸+羧酸盐的含量(C) (%)	0.00
铝(Al) 含量 (%)	0.30
比率(R)	0
CTAB (m ² /g)	155
γ_s^d (mJ/m ²)	48.7
水吸收 (%)	9.4

[0227] 用于制备弹性组合物的方法:

[0228] 用于制备这些橡胶组合物的方法在两个连续的制备阶段中进行。第一阶段由一个高温热机加工阶段组成。接着是在小于110℃的温度下的机械加工的第二阶段。这个阶段使得硫化系统的引入成为可能。

[0229] 该第一阶段使用一个Brabender品牌的密炼机类型的混合装置(容量380ml) 进行。填充系数是0.6。在每种情况下对初始温度和转子的速度进行设定以便实现约140℃-160℃的混合物下降温度。

[0230] 在此分为两个工序(pass),该第一阶段使得有可能在第一工序中结合这些弹性体并且然后结合该增强填充剂(分批引入) 连同该偶联剂和该硬脂酸。对于这个工序,持续时间是4分钟与10分钟之间。

[0231] 在冷却该混合物之后(小于100℃的温度),一个第二工序使得有可能结合氧化锌和保护剂/抗氧化剂(具体地6-PPD)。这个工序的持续时间是2分钟与5分钟之间。

[0232] 在冷却该混合物之后(小于100℃的温度),该第二阶段使得该硫化系统(硫和促进剂,如CBS)的引入成为可能。它在一个预热到 50℃的开放式炼胶机上进行。这个阶段的持续时间是2分钟与6分钟之间。

[0233] 随后将每种最终混合物以具有2-3mm厚度的块体形式压延。

[0234] 关于所获得的这些“原”混合物,它们的流变学特性的评价使得有可能最优化硫化时间和硫化温度。

[0235] 随后,测量在固化最佳值(T98)下硫化的这些混合物的机械和动态特性。

[0236] 流变学特性

[0237] -这些原混合物的粘度:

[0238] 在100℃下使用MV 2000流变仪在原始状态下的组合物上测量门尼稠度并且还根据标准NF ISO 289确定门尼应力-松弛速率。

[0239] 在预热一分钟之后在4分钟结束时读取的扭矩值(门尼大(Mooney Large)(1+4)-在100℃下)在表II中示出。在制备这些原混合物之后并且然后在23+/-3℃的温度下老化3周之后进行该测试。

[0240] 表II

[0241]

组合物		对照物1	组合物1
ML (1+4) -100℃	初始	79	74
门尼松弛	初始	0.312	0.343
ML (1+4) -100℃	在3周(23+/-3℃)后	93	83
门尼松弛	在3周(23+/-3℃)后	0.258	0.307

[0242] 发现相对于该对照混合物的值,本发明的二氧化硅S1(组合物 1)使得初始原始粘度的相当大的降低成为可能。

[0243] 还发现在存储3周之后,相对于该对照混合物的值,本发明的二氧化硅S1(组合物 1)使得有可能保持降低的原始粘度的优势。

[0244] 随时间的推移这种类型的行为在处理包含二氧化硅的橡胶混合物的情况下对于本领域的普通技术人员很有用。

[0245] 这些组合物的流变测定:

[0246] 在原始状态下的组合物上进行测量。有关流变测试(根据标准NF ISO 3417使用一个Monsanto ODR流变仪在160℃下进行的)的结果已经在表III中给出。

[0247] 根据这个测试,将该测试的组合物放置在调节到160℃的温度下的测试室中30分钟,并且测量该组合物抵抗包含在该测试室中的双锥形转子的低振幅(3°)振荡的阻力扭矩,该组合物完全填充所考虑的室。

[0248] 从扭矩随时间变化的曲线确定以下项:

[0249] -最小扭矩(Tmin),其反映在所考虑的温度下该组合物的粘度;

[0250] -最大扭矩(Tmax);

[0251] -Δ扭矩(ΔT=Tmax-Tmin),其反映通过交联系统和(如果需要的话)偶联剂的作用引起的交联度;

[0252] -获得对应于98%完全硫化的硫化状态所必需的时间T98(这个时间作为硫化最佳值);

[0253] -以及焦化时间TS2,对应于为了在所考虑的温度(160℃)下具有最小扭矩以上的2点升高所必需的时间并且其反映了以下的时间,在该时间期间有可能在此温度下处理原混合物而不引发硫化(该混合物从TS2固化)。

[0254] 所获得的结果在表III中示出。

[0255] 表III

[0256]

组合物	对照物1	组合物1
Tmin (dN.m)	17.0	15.7
Tmax (dN.m)	56.0	61.9
Δ 扭矩 (dN.m)	39.0	46.2
TS2 (min)	5.8	6.2
T98 (min)	26.2	26.4

[0257] 发现从本发明得到的组合物(组合物1)具有令人满意的流变学特性的组合。

[0258] 具体地,在具有降低的原始粘度的同时,它具有比该对照混合物的那些更低的最小扭矩值和更高的最大扭矩值,这反映了所制备的混合物的更大的可加工性。

[0259] 相对于对照混合物,使用本发明的二氧化硅S1(组合物1)使得有可能降低最小粘度(这是原粘度的改进的标志),而不破坏硫化行为。

[0260] 这些硫化产品的机械特性:

[0261] 在160℃的温度下在最佳地硫化的组合物(T98)上进行测量。

[0262] 单轴拉伸试验在一个Instron 5564装置上在500mm/min的速度下根据标准NF ISO 37的说明用H2类型的测试样品进行。对应于在x%拉伸应变下测量的应力的x%模量以MPa表示。有可能确定增强指数(RI),其等于在300%应变下的模量与在100%应变下的模量的比率。

[0263] 在这些硫化产品上的肖氏A硬度测量根据标准ASTM D 2240的说明进行。给出值是在15秒测量的。

[0264] 所测量的特性整理在表IV中。

[0265] 表IV

[0266]

组合物	对照物1	组合物1
10%模量(MPa)	0.6	0.7
100%模量(MPa)	2.1	2.4
300%模量(MPa)	11.6	13.4
RI	5.6	5.7
肖氏A硬度-15s(pts)	55	55

[0267] 发现相对于用对照组合物1所获得的,从本发明得到的组合物(组合物1)具有令人满意的机械特性的折中。

[0268] 因此,组合物1具有相对低的10%和100%模量和相对高的300%模量,从而良好的增强指数。

[0269] 相对于对照混合物,使用本发明的二氧化硅S1(组合物1)使得有可能获得令人满意的增强水平。

[0270] 这些硫化产品的动态特性:

[0271] 这些动态特性在粘度分析仪(Metravib VA3000)上根据标准ASTM D5992测量。

[0272] 记录了硫化的样品(具有95mm²的截面和14mm的高度的圆柱形测试样品)的损耗因数(tanδ)和压缩动态复模量(E*)的值。最初使该样品经受10%的预应变并且然后经受在加

或减2%的交替压缩中的正弦应变。这些测量在60℃下并且在10Hz的频率下进行。

[0273] 结果(在表V中呈现的)是压缩复模量(E^* , 60℃, 10Hz)和损耗因数($\tan\delta$, 60℃, 10Hz)。

[0274] 记录了硫化的样品(具有8mm²的截面和7mm的高度的平行六面体测试样品)的损耗因数($\tan\delta$)和动态剪切弹性模量的幅度($\Delta G'$)的值。使该样品经受在40℃的温度下并且在10Hz的频率下的双交替的正弦剪切应变。这些应变幅度扫描过程根据一个向外-返回循环进行,从0.1%到50%向外进行并且然后从50%至0.1%返回。

[0275] 在表V中呈现的这些结果产生自返回应变幅度扫描,并且与损耗因数的最大值($\tan\delta_{\max}$ 返回, 40℃, 10Hz)有关,并且与在0.1%与50%应变的值之间的弹性模量的幅度($\Delta G'$, 40℃, 10Hz)有关(佩恩效应)。

[0276] 表V

[0277]

参数	对照物1	组合物1
E^* , 60℃, 10Hz (MPa)	5.8	5.5
$\tan\delta$, 60℃, 10Hz	0.125	0.117
$\Delta G'$, 40℃, 10Hz (MPa)	1.4	1.2
$\tan\delta_{\max}$ 返回, 40℃, 10Hz	0.190	0.179

[0278] 相对于对照混合物,使用本发明的二氧化硅S1(组合物1)使得有可能改进损耗因数的最大值以及弹性模量的幅度或佩恩效应。

[0279] 不同表II至V的检查示出相对于对照混合物,根据本发明的组合物(组合物1)使得有可能获得良好的处理/增强/滞后特性的折中,并且特别是在储存时随时间的推移保持稳定的原粘度的相当大的增加。

[0280] 实例4

[0281] 其组成(表示为重量份/100份弹性体(phr))在以下表VI中示出的弹性体组合物在一个布拉班德类型的密炼机(380ml)中制备:

[0282] 表VI

	组成	对照物 2	对照物 3	组合物 2
[0283]	NR (1)	100	100	100
	二氧化硅 1 (2)	55		
	二氧化硅 C1 (3)		55	
	二氧化硅 S1 (4)			55
	偶联剂 (5)	4.4	4.4	4.4
	ZnO	3	3	3
	硬脂酸	2.5	2.5	2.5
	抗氧化剂 1 (6)	1.5	1.5	1.5
	抗氧化剂 2 (7)	1.0	1.0	1.0
	炭黑 (N330)	3.0	3.0	3.0
	CBS (8)	1.7	1.7	1.7
	硫	1.5	1.5	1.5

[0284] (1) 天然橡胶CVR CV60 (由Safic-Alcan公司供应)

[0285] (2) 来自罗地亚公司的二氧化硅Z1165MP

[0286] (3) 二氧化硅C1 (添加马来酸崩解 (实例4, 对比))

[0287] (4) 根据本发明的二氧化硅S1 (添加铝酸钠崩解, 然后在崩解后添加琥珀酸 (以上实例1))

[0288] (5) TESPT (来自雷孚斯法国有限责任公司 (Lehvoss France sarl) 的Luvomaxx TESPT)

[0289] (6) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺 (来自富莱克斯 (Flexsys) 的Santoflex 6-PPD)

[0290] (7) 2,2,4-三甲基-1H-喹啉 (来自富莱克斯的Permanax TQ)

[0291] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自莱茵化学的Rhenogran CBS-80)

[0292] 用于制备弹性组合物方法:

[0293] 用于制备这些橡胶组合物的方法在两个连续的制备阶段中进行。第一阶段由一个高温热机加工阶段组成。接着是在小于110℃的温度下的机械加工的第二阶段。这个阶段使得硫化系统的引入成为可能。

[0294] 该第一阶段使用一个Brabender品牌的密炼机类型的混合装置 (容量380ml) 进行。填充系数是0.6。在每种情况下对初始温度和转子的速度进行设定以便实现约140℃-160℃的混合物下降温度。

[0295] 在此分为两个工序, 该第一阶段使得有可能在第一工序中结合这些弹性体并且然后结合该增强填充剂 (分批引入) 连同该偶联剂和该硬脂酸。对于这个工序, 持续时间是在4分钟与10分钟之间。

[0296] 在冷却该混合物之后(小于100℃的温度),一个第二工序使得有可能结合氧化锌和保护剂/抗氧化剂(具体地6-PPD)。对于这个工序,持续时间是2分钟与5分钟之间。

[0297] 在冷却该混合物之后(小于100℃的温度),该第二阶段使得该硫化系统(硫和促进剂,如CBS)的引入成为可能。它在一个预热到 50℃的开放式炼胶机上进行。这个阶段的持续时间是2分钟与6分钟之间。

[0298] 最终组合物随后以具有2-3mm厚度的块体形式压延。

[0299] 关于这些“原”混合物,它们流变学特性的评价使得有可能最优化硫化时间和硫化温度。

[0300] 随后,测量在固化最佳值(T98)下硫化的这些混合物的机械和动态特性。

[0301] 流变学特性

[0302] -这些原混合物的粘度:

[0303] 在100℃下使用MV 2000流变仪在原始状态下的组合物上测量门尼稠度并且还根据标准NF ISO 289确定门尼应力-松弛速率。

[0304] 在预热1分钟之后在4分钟结束时读出的扭矩值(门尼大(1+4) - 在100℃下)在表VII中示出。在制备这些原混合物之后并且然后在 23+/-3℃的温度下老化10天之后进行该测试。

[0305] 表VII

[0306]

组合物		对照物2	对照物3	组合物2
ML (1+4) -100℃	初始	59	56	53
门尼松弛	初始	0.392	0.385	0.395
ML (1+4) -100℃	在11天 (23+/-3℃) 后	65	59	57
门尼松弛	在11天 (23+/-3℃) 后	0.380	0.399	0.384

[0307] 发现相对于对照混合物2和对照混合物3,本发明的二氧化硅S1 (组合物2) 使初始原粘度的降低成为可能。

[0308] 还发现相对于对照混合物2和对照混合物3,包含琥珀酸的本发明的二氧化硅S1 (组合物2) 示出在原粘度的降低方面的提高的性能。

[0309] 还观察到在储存11天之后,相对于对照混合物2和对照混合物 3,使用本发明的二氧化硅S1 (组合物2) 使得有可能保持降低的原粘度的优势。

[0310] 在处理含有二氧化硅的橡胶混合物的情况下,这种类型的行为随时间的推移对本领域技术人员具有很大用途。

[0311] -这些组合物的流变测定:

[0312] 在原始状态下的组合物上进行测量。关于在150℃下、使用 Monsanto ODR流变仪、根据标准NF ISO 3417进行的流变学测试的结果已经在表VIII中给出。

[0313] 根据这个测试,将该测试的组合物放置在调节到150℃的温度下的测试室中30分钟,并且测量该组合物抵抗包含在该测试室中的双锥形转子的低振幅(3°) 振荡的阻力扭矩,该组合物完全填充所考虑的室。

[0314] 从扭矩随时间变化的曲线确定以下项:

[0315] -最小扭矩(Tmin),其反映在所考虑的温度下该组合物的粘度;

[0316] -最大扭矩 ($T_{\max}$) ;

[0317] - Δ 扭矩 ($\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$) ,其反映通过交联系统和 (如果需要的话) 偶联剂的作用引起的交联度;

[0318] -获得对应于98%完全硫化的硫化状态所必需的时间T98 (这个时间作为硫化最佳值)。

[0319] 所获得的结果在表VIII中示出。

[0320] 表VIII

[0321]

组合物	对照物2	对照物3	组合物2
$T_{\min}$ (dN.m)	13.6	13.5	11.8
$T_{\max}$ (dN.m)	71.6	69.4	77.3
Δ 扭矩 (dN.m)	58	56	66
T98 (min)	25.2	26.9	25.0

[0322] 发现从本发明得到的组合物 (组合物2) 具有令人满意的流变学特性的组合。

[0323] 具体地,在具有降低的原始粘度的同时,它具有比对照混合物2和对照混合物3的那些更低的最小扭矩值和更高的最大扭矩值,这反映了所制备的混合物的更大的可加工性。

[0324] 相对于对照混合物2和对照混合物3,使用本发明的二氧化硅S1 (组合物2) 使得有可能降低最小粘度 (低最小扭矩 $T_{\min}$,其是原粘度的改进的标志),而不破坏硫化行为。

[0325] 这些硫化产品的机械特性:

[0326] 在150°C的温度下在最佳地硫化的组合物 (T98) 上进行测量。

[0327] 单轴拉伸试验在一个Instron 5564装置上在500mm/min的速度下根据标准NF ISO 37的说明用H2类型的测试样品进行。 $x\%$ 模量,对应于在 $x\%$ 拉伸应变下测量的应力,以及该极限强度是以MPa表示;断裂伸长率是以%表示。

[0328] 在这些硫化产品上的肖氏A硬度测量根据标准ASTM D 2240的说明进行。给出值是在15秒测量的。

[0329] 所测量的特性整理在表IX中。

[0330] 表IX

[0331]

组合物	对照物 2	对照物 3	组合物 2
10%模量 (MPa)	0.6	0.5	0.6

[0332]

300%模量 (MPa)	12.3	12.6	14.0
极限强度 (MPa)	26.0	26.8	28.8
断裂伸长率 (%)	532	521	541
RI	4.9	5.2	4.7
肖氏 A 硬度 - 15 s (pts)	59	55	60

[0333] 发现相对于用对照混合物2和对照混合物3获得的,从本发明得到的组合物(组合物2)具有机械特性上的令人满意的折中。具体地,相对于对照混合物2和对照混合物3,它具有更好的极限强度和更高的断裂伸长率。

[0334] 因此,组合物2具有相对低的10%模量和相对高的300%模量。

[0335] 使用本发明的二氧化硅S1(组合物2)使得有可能获得良好的增强水平。

[0336] 这些硫化产品的动态特性:

[0337] 这些动态特性在粘度分析仪(Metravib VA3000)上根据标准 ASTM D5992测量。

[0338] 记录了硫化的样品(具有95mm²的截面和14mm的高度的圆柱形测试样品)的损耗因数(tan δ)和压缩动态复模量(E*)的值。最初使该样品经受10%的预应变并且然后经受在加或减2%的交替压缩中的正弦应变。这些测量在60℃下并且在10Hz的频率下进行。

[0339] 在表X中呈现的这些结果是压缩复模量(E*,60℃,10Hz)和损耗因数(tan δ ,60℃,10Hz)。

[0340] 记录了硫化的样品(具有8mm²的截面和7mm的高度的平行六面体测试样品)的损耗因数(tan δ)的值。使该样品经受在60℃的温度下并且在10Hz的频率下的双交替的正弦剪切应变。这些应变幅度扫描过程根据一个向外-返回循环进行,从0.1%到50%向外进行并且然后从50%至0.1%返回。

[0341] 结果(在表X中呈现的)产生自返回应变幅度扫描并与损耗因数的最大值(tan $\delta_{\max}$ 返回,60℃,10Hz)有关。

[0342] 表X

[0343]

组合物	对照物2	对照物3	组合物2
E*,60℃,10Hz (MPa)	6.5	5.6	6.7
Tan δ ,60℃,10Hz	0.125	0.118	0.104
Tan $\delta_{\max}$ 返回,60℃,10Hz	0.138	0.135	0.128

[0344] 相对于对照混合物2和对照混合物3,使用本发明的二氧化硅S1(组合物2)使得有可能改进在动态压缩时的损耗因数的最大值,正如 Tan $\delta_{\max}$ 返回损耗因数。

[0345] 不同表VII至X的检查示出相对于对照混合物2和对照混合物3,根据本发明的组合物(组合物2)使得有可能获得在60℃下的良好的处理/增强/滞后特性的折中。包含本发明的二氧化硅的混合物的原粘度在储存时随时间的推移变化非常小。