[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C01B 33/143

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96109937.2

[45]授权公告日 2000 年 5 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1052959C

[22]申请日 1996.7.22 [24]颁证日 2000.3.3

[21]申请号 96109937.2

[30]优先权

[32]1995.7.26 [33]DE [31]19527278.1

[73]专利权人 底古萨股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 G·特克 G·施米特 M·西雷 K·迈耶

[56]参考文献

CN89103349	1990. 5.16
CN92105154	1993. 2.24
CN92111342	1993. 4.14
EP0157703	1985.10. 9
EP0341383	1989.11.15
EP0407262	1991.10. 9
EP0407262	1991.10. 9
WO9119672	1991.12.26
WO9509127	1995. 4. 6

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 徐汝巽

审查员 菅兴成

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 沉淀二氧化硅、其制备方法和用途

[57]摘要

具有下列物化特性的沉淀二氧化硅：

BET 表面：DIN66131 100—130m^2/g

DBP 吸收：DIN53601 ≥275g/100g

(无水)ASTMD2414

干燥损失 DIN ISO 787/Ⅱ

(2h/105℃)ASTM D 280 3,5—5.5wt%

JISK 5101/21

筛上料

(用 ALPINE 空气喷雾筛)

其制备方法为：将水加入沉淀器中，加入水玻璃至碱值达到 5—15，然后进一步同 时加入水玻璃和硫酸，在搅拌下用硫酸中断沉淀二氧化硅悬浮液至 pH 值为 8 .5，然后继续用浓硫酸酸化至 pH 值为 4，接着分离和洗涤沉淀二氧化硅(悬浮液中具有的固含量约为 88g/l)，液化得到的滤饼，用喷雾干燥器干 燥之并研磨之。

该沉淀二氧化硅可用于生产蓄电池隔板。

ISSN1008-4274

权　　利　　要　　求　　书

1.沉淀二氧化硅，其物化特性为:

BET 表面:　　100 － 130m^2/g

DBP 吸收　　≥ 275g/100g

无水

干燥损失

2h/105 ℃　　3.5-5.5wt%

用 ALPINE 空气

喷雾筛过筛的筛上料:

> 63 μ m　　≤ 10.0wt%

> 150 μ m　　≤ 0.1wt%

> 250 μ m　　≤ 0.01wt%。

2.根据权利要求 1 的沉淀二氧化硅，其含氯量≤ 100ppm Cl 。

3.根据权利要求 1 的具有如下物化数据的沉淀二氧化硅的制备方法:

BET 表面:　　100-130m^2/g

DBP 吸收≥　　≥ 275g/100g

无水

干燥损失

2H/105 ℃　　3.5-5.5wt%

用 ALPINE 空气喷雾筛

过筛后的筛上料:

> 63 μ m　　≤ 10.0wt%

> 150 μ m　　≤ 0.1wt%

> 250 μ m　　≤ 0.01wt%

其中将温度为 90 － 91 ℃下的热水加入沉淀器中，并在搅拌下加入 SiO_2=26.8wt%、 Na_2O=8.0wt%的 SiO_2 ： Na_2O 比为 3.34 ： 1 的水玻璃，达到 5 － 15 范围内碱值为止，在整个 90 分钟沉淀期间保持 90 － 91

℃恒定温度条件下，于沉淀器中两个不同位置进一步同时加入上述 SiO_2:Na_2O 比为 3.34:1 的水玻璃和硫酸，按此方式保持 5-15 范围内碱值，接着用浓硫酸在约 20 分钟内将沉淀二氧化硅悬浮液酸化至 pH 值 8.5，在保持搅拌并在 90 - 91 ℃中断沉淀 30 分钟，然后用浓硫酸继续酸化至 pH 值 4；再将悬浮液中固含量为 88g/l 的沉淀二氧化硅通过箱式压滤机分离出来并进行洗涤，然后将所得滤饼借助水和机械剪切力液化，用带有离心雾化器的喷雾干燥器干燥并用辊磨机研磨，其特征在于在沉淀过程中保持碱值恒定在 5-15 范围内。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于在沉淀过程中保持碱值恒定为 7。

5.根据权利要求 3 的方法，其特征在于喷雾干燥过程在如下条件下进行操作：要喷雾的二氧化硅料的固含量为 16-20%，离心雾化器的速度为 10000-12000rpm，热气入口温度为 700-750 ℃、出口温度为 90-120 ℃。

6.根据权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于用交叉流动磨代替辊磨机进行研磨。

7.根据权利要求 3 的方法，其特征在于将通过压滤机分离出来的滤饼用 ≤ 20ppm 氯的低氯水洗涤直至最终研磨产品具有的含氯量 ≤ 100ppm。

8.根据权利要求 3 的方法，其特征在于用旋转闪式干燥器代替喷雾干燥器。

9.根据权利要求 8 的方法，其特征在于省去旋转闪式干燥的二氧化硅的研磨步骤。

10.根据权利要求 1 或 2 的二氧化硅在生产铅一酸基工业蓄电池的聚乙烯-二氧化硅蓄电池隔板中的用途，其特征在于隔板在残油含量 12-14% 下具有的总孔隙率 ≥ 64%，浸入 37%电池用酸中 24 小时的电阻率 ≤ 0.60 毫欧姆 · 英寸 ^{2}/密耳、灰分含量 ≥ 68%。

11. 根据权利要求 1 或 2 的二氧化硅在生产铅-酸基起动机蓄电池的二氧化硅-蓄电池隔板中的用途，其中隔板的二氧化硅：聚乙烯比例为 2.5:1-3.5:1，其特征在于 8-10 密耳隔板在残油含量 12-14%下具有的电阻率 ≤ 0.60 毫欧姆. 英寸 ^{2}/密耳。

说　　明　　书

沉淀二氧化硅、其制备方法和用途

本发明涉及一种沉淀二氧化硅、它的制备方法和其用于生产蓄电池隔板的用途。

用沉淀二氧化硅生产微孔聚乙烯蓄电池隔板是已知的(US-PS 3351495、US-PS 4024323、US-PS4681750)。已知的二氧化硅是具有按惯用标准配方通过配料—挤出方法加工成蓄电池隔板薄膜的常规结构的沉淀二氧化硅。

本发明目的在于开发一种具有良好结构稳定性和低 BET 表面的高度结构化二氧化硅、它的制备方法及其在生产残油含量为 12 — 14%条件下，总孔隙率≥ 64%，灰分含量≥ 68wt% 的高微孔聚乙烯—二氧化硅隔板中的应用。

本发明提供一种具有如下物化数据的沉淀二氧化硅:

BET 表面:	DIN 66131	100 — 130m^2/g
DBP 吸收	DIN 53601	≥ 275g/100g
(无水)	ASTM D 2414	
干燥损失	DIN ISO 787/II	
(2h/105 ℃):	ASTM D 280	3.5 — 5.5wt%
	JIS K 5101/21	

筛上料(用 ALPINE 空气喷雾筛):

> 63 μ m	≤ 10.0wt%
> 150 μ m	≤ 0.1wt%
> 250 μ m	≤ 0.01wt%

本发明还提供一种具有如下物化数据的沉淀二氧化硅的制备方法:

BET 表面	DIN 66131	100-130m^2/g
DBP 吸收	DIN 53601	≥ 275g/100g
(无水)	ASTM D 2414	

干燥损失	DIN ISO 787/II	
(2h/105℃)：	ASTM D 280	3.5—5.5wt%
	JIS K 5101/21	

筛上料(用 ALPINE 空气喷雾筛)：

>63μm	≤10.0wt%
>150μm	≤0.1wt%
>250μm	≤0.01wt%

其中将温度为 90—91℃的热水加入沉淀器中，并在搅拌下加入 SiO_2 :Na_2O 比＝3.34:1 (SiO_2＝26.8wt%；Na_2O＝8.0wt%) 的市购水玻璃至达到特定碱值为止(碱值是以酚酞为指示剂中和 100ml 起始溶液所需消耗的 1N HCl 毫升数)、在整个 90 分钟沉淀期间保持恒定温度条件下，于两分隔处进一步同时加入具有相同组成的水玻璃和硫酸，按此方法保持规定的碱值；接着用浓硫酸在约 20 分钟内将沉淀悬浮液酸化至 pH 值 8.5，在保持搅拌并在 90—91℃下中断沉淀 30 分钟，用浓硫酸将悬浮液进一步酸化至 pH 值 4，然后将悬浮液中固含量为 88g/l 的沉淀二氧化硅通过箱式压滤机分离出来，将所得滤饼洗涤后借助水和机械剪切力液化并用辊磨机研磨，其特征在于沉淀期间碱值恒定保持 5—15，优选 7。

在一个特殊实施方案中，进行二氧化硅喷雾干燥，要喷雾的二氧化硅物料固含量为 16—20%，优选 18%，离心喷雾器的速度为 10 000—12 000rpm，热空气入口温度为 700～750℃、出口温度为 90～120℃。

在本发明另一实施方案中，可用交叉流能磨(crossflow－mill)代替辊磨机进行研磨。

在本发明又一实施方案中，洗涤由压滤机分离出来的滤饼可用低氯水(含氯量≤20ppm)、优选用去离子水或蒸馏水进行直至最终研磨产品中的氯含量≤100ppm 氯。

在本发明再一实施方案中，可用旋转闪式干燥器代替喷雾干燥器。任意性地，在此情况下可不研磨二氧化硅。

本发明还提供一种具有如下物化数据的本发明的沉淀二氧化硅

在工业 铅酸基蓄电池的聚乙烯—二氧化硅蓄电池隔板中的应用：

BET 表面：	DIN 66131	100—130m^2/g
DBP 吸收	DIN 53601	≥275g/100g
(无水)	ASTM D 2414	
干燥损失	DIN ISO 787/II	
(2h/105℃)：	ASTM D 280	3.5—5.5wt%
	JIS K 5101/21	

筛上料(用 ALPINE 空气喷雾筛)：

>63μm	≤10.0wt%
>150μm	≤0.1wt%
>250μm	≤0.01wt%

其特征在于该沉淀二氧化硅具有在残油含量 12—14% 下总孔隙度≥64%，经在 37% 电池用酸中浸 24 小时后电阻率＜0.60 毫欧姆·英寸^2/密耳和灰分含量≥68wt%。

本发明的沉淀二氧化硅还可以二氧化硅—聚乙烯比 2.5:1—3.5:1 用于铅—酸基起动机蓄电池的二氧化硅蓄电池隔板中，其中 8 至 10mil 隔板在残油含量为 12—14% 时可以具有电阻率≤0.60 毫欧姆·英寸^2/密耳。

蓄电池微孔隔离元件可通过将高分子量聚乙烯、本发明的沉淀二氧化硅、加工液体和稳定剂混合，进一步经挤出加工此粉末混合物得到 0.2～0.7mm 厚的薄膜和抽提加工液体的方法生产。

高微孔蓄电池隔板薄膜可用本发明的二氧化硅按已知方法，如根据 US—PS 3351495、US—PS 4237083 或 DE—AS 1496123 生产。

如下方法可优先采用：

将包括：

5.4～7.7wt% 高分子量聚乙烯

0.1～0.2wt% 炭黑母料

0.1～0.3wt% 稳定剂

26.1～27.8wt% 沉淀二氧化硅

66.2～67.9wt% 矿物油

的指导性配料在高速混合机中通过彻底混合各组分转化为粉末形式的混合物。然后将此混合物在190～200℃温度下在双螺杆挤出机中加工。隔板薄膜的成型用平片模头和后续压延机进行。薄膜厚度为0.2至0.7μm。

挤出和压延过程之后接着进行抽提。为此，通过用正己烷提取以最大程度地除去矿物油。然后通过在室温下干燥除去吸附的正己烷。当评价二氧化硅时一个重要方面是它在加工过程中的性质(转矩值和溶体压力)。

同时，二氧化硅的吸收性和混合物的流动性在其制备过程中进行评价。挤出机轴上的转矩和模头前的熔体压力在混合物计量和挤出过程中评估。

转矩的测量是基于驱动马达的能量消耗并以最大可容许能量消耗的百分数给出。以巴表示的熔体压力用压力盒、浸入机筒壁前面的熔体中的传感器测量。此测量点位于螺杆末端与模头开始之间。

隔板薄膜按下列方式测量：

实施例

使用如下测试方法：

从挤出薄膜(黑片)中提取油

残油含量12—14%。

A)

将油通过抽提电池隔板薄膜(黑片)转移入溶剂中。然后将这种除去油的薄膜称为灰片，它相当于隔板生产过程的最终产品。

B) 测试的目的

1. 为尽可能在薄膜(灰片)中获得12—14%恒定残油含量。

2. 为生产与进一步应用有关的测试薄膜

3. 为测定因抽提引起的收缩。

C) 制备样品

1.1 从蓄电池隔板薄膜辊中切割一定数量(最少为10)的样品(黑片)(剪刀或刀子)

1.2 将薄膜截面用纸鳄口剪切机切割成特定尺寸。

1.3 尺寸： MD＝180mm　　MD＝机器运动方向。

CMD＝150mm　　CMD＝相对于机械运动方向的横向

D) 步骤

将油按3阶段用己烷从薄膜中提取出来。

1.1 称取所有样品(黑片)。精确度：±0.01克。

1.2 将所有样品单独放入溶剂浴中

1.3 在溶剂浴中的停留时间：

a) 5—10密耳*薄膜：

各薄膜在每一溶剂浴中停留2分钟

b) 22密耳*薄膜：

各薄膜在每一溶剂浴中停留5分钟

* 密耳＝0.0254mm。

1.4 干燥时间

将薄膜放在连续通风的通风橱中干燥15分钟。

1.5 称量所有样品(灰片)。精确度：±0.01克测量挤出薄膜的电阻率(灰片)

A)

在酸浴中测量薄膜样品的电阻率。

B) 测量目的：

限定性测量的隔板薄膜的电阻率将被确定为基于薄膜厚度的片材电阻。

单位：毫欧姆×英寸^2/密耳。

C) 仪器：

1.1 Battery Test Model 9100－2 Low Resistance Test System

制造商：Palico Instrument Laboratories USA

1.2 水浴/控温

D) 制备样品：

将一定数目的样品(最少3个)依次进行测量。

E) 步骤：

1.1 测定制备的样品薄膜厚度

精确度：±0.01mm

1.2 将样品贮存于电池用酸中

1.3 在电池用酸中贮存 20 分钟后，将样品分别放入电池测试仪的适当设备中。

1.4 按照电池测试仪的操作规程起动测量程序并记录相对测量数据

1.5 由测量值得到算术平均值。

1.6 将测量过的样品再次放入电池用酸中。

1.7 在电池用酸中贮存 24 小时后，将样品分别放入电池测试仪的适当设备中。

1.8 按照电池测试仪的操作规程起动测量程序并记录相对测量值。

1.9 由测量值得出算术平均值。

F) 计算测量值

1.1“电阻率”

测定挤出薄膜（灰片）的机械性能：用拉伸强度和断裂伸长表示。

A)

将薄膜样品以恒定速率延伸至断裂，测量伸长量和施加的力。

B) 测试目的

将测定限制性测量的隔板薄膜的拉伸强度和断裂伸长量。

C) 仪器

1.1 多用试验机，TZM 771 型，20KN

制造商：Otto Wolpert Werke GmbH

1.2 辅助设备：用于薄膜的气力夹持钳子

制造商：Otto Wolpert Werke GmbH

1.3 辅助设备：载荷盒 500 N

制造商：Otto Wolpert Werke GmbH

1.4 薄膜卷切割机

D) 制备样品

将某几个样品(最少 2 个)依次进行测试。

E) 步骤

1.1 将各样品(相对于挤出方向的横向 CMD)切割为尺寸 100(CMD)×25(MD)mm 的 4 个条。

1.2 测定薄膜条的厚度。

精确度:±0.01mm

1.3 按照操作规程安装多用试验机

1.4 将各测试条夹入多用试验机的气力夹持

钳子中使夹持钳子之间有 50mm 的缝隙。测试条的夹持深度为 25mm/钳子

1.5 按操作规程将载荷盒调至 0,测量范围:0—50N

1.6 施加的速度为 500mm/min。

1.7 起动测量程序

1.8 由测量值得到算术平均值

F) 计算测量值

1.1“拉伸强度”

荷载(N)/表面积(mm^2)(测试条宽度×测试条厚度)=拉伸强度(N/mm^2)

1.2“断裂伸长”

断裂后基于夹持设备之间的初始长度的样品总长度乘以 100%即得断裂伸长。

从挤出薄膜(黑片)中抽提出油

残油含量<0.5%/“零抽提”

A) 通过抽提蓄电池隔板薄膜(黑片)将油转移入溶剂中。然后对此基本无油的薄膜进行测试。

B) 方法的目的

1. 为使薄膜(灰片)的残油含量尽可能恒定为 12—14%

2. 为进一步应用涉及的测试生产薄膜

3. 测定因抽提的收缩

C) 制备样品

1.1 从蓄电池隔板薄膜卷(黑片)中(用剪刀或刀子)切割出一定数量的样品(最少 10 个)。

1.2 将薄膜截面用纸鳄口剪切机切割成特定尺寸。

1.3 尺寸： MD＝180mm MD＝机器运动方向

CMD＝150mm CMD＝相对于机器运动方向的横向

D) 步骤

将油分 3 阶段(3×10l 精制钢容器)从薄膜中抽提出来,用正己烷作为抽提剂。

1.1 称量所有样品(黑片)。精确度：±0.01 克

1.2 将样品分别放入溶剂浴中。

1.3 在溶剂中的停留时间：

a)5—10 密耳* 薄膜

各薄膜在每一溶剂浴中停留 2 分钟

b)22 密耳* 薄膜

各薄膜在每一溶剂浴中停留 5 分钟

* 1 密耳＝0.0254mm。

1.4 按 1.3 所述再次在第四阶段提取样品,但使用纯的无油正己烷,即溶剂应无油残余物。

1.5 干燥时间

将薄膜放入连续通风的通风橱中干燥 15 分钟。

1.6 称量所有样品(灰片)。精确度：±0.01 克

孔体积

A 测试目的

测量开孔体积与总体积的关系。

B

孔体积对于电池的电性能和替代的电解质体积是重要的

C 仪器

1.1 具有金属丝和挂钩的天平

1.2 1 升烧杯

1.3 真空保干器

1.4 真空泵

1.5 纸刀

1.6 气溶胶 CT(氨基氰)

浓度为 0.1%的含水溶液。

D 样品

1.1 切割出尺寸为 3.0 英寸×4.0 英寸(76mm×102mm)的 3 个隔板样品

1.2 称量各样品至精确度 0.01g(干重)

E 步骤

1.1 把样品放入 1 升烧杯中并用 0.1%气溶胶 OT 完全覆盖。

1.2 把样品放入真空干燥器中并用真空泵抽真空。

1.3 4 小时后,将样品挂在天平上并称量浸入水中的样品重量(浸入水中时的重量)

1.4 用布将样品擦干使其干燥

1.5 在空气中称量样品(湿重)

F 计算

$$\text{孔体积}=\frac{(\text{湿重}-\text{干重})\times 100}{\text{湿重}-\text{浸入水中时的重量}}$$

测量含二氧化硅的聚乙烯蓄电池隔板的灰分含量

A. 需要的仪器

1.1 分析天平,称量精确度 0.1mg

1.2 干燥器

1.3 马弗炉:950±10℃

1.4 坩埚:或为带盖的 Al 型瓷坩埚,它应有一直径 2mm 的孔;或为带盖的石英坩埚,QGT 型、Bad Harzburg, Dr. Rademacher 型,尺寸:直径 27mm,高度 47mm。

B. 步骤:

1.1 测量挥发性成分

将预先在105℃下干燥1小时的约1g塑料制剂精确称量至±0.0001g(E)并加入带盖的石英坩埚中;将加盖的坩埚在控温950±10℃下放入马弗炉中7.0min以蒸出挥发性成份。在干燥器中冷却后,再次称量带有盖的坩埚(净重A)。

1.2 测量灰分含量

然后,将打开的坩埚和盖在空气气氛中再煅烧至恒重(在950℃煅烧1-1.5h)。在干燥器中冷却后,再将坩埚与盖一起称量(净重A_1)

1.3 计算

1.3.1 挥发性成份:$\frac{(1-A)}{E}\times 100[\%]$

1.3.2 灰分含量:$\frac{A\times 100}{E}[\%]$

1.3.3 二氧化硅含量:$\frac{A-A_1}{E}\times 100[\%]$

E=预干燥后浓缩物的初始重量[g]

A=测量挥发性成份(2.1)后的重量[g]

A_1=测量灰分(2.2)后的重量[g]

实施例1(比较例)

将购自美国公司Pittsburgh Plate Glass Company, Pittsburgh, USA的产品Hisil®SBG按US-PS 4681750公开的方法进行生产。物化数据在表1中给出。

实施例2(根据本发明)

在75m³木槽中制备起始混合物,为此将1698kg硅酸钠溶液(8.90wt% Na_2O、27.73wt% SiO_2、SiO_2:Na_2O模量=3.22)与56.6m³热水混合并将温度调节至90℃。起始混合物的碱值(以酚酞为指示剂每100ml起始溶液消耗的1N HCl毫升数)为7.0。

接着在90分钟内,在保持恒定碱值7和温度90~91℃下,在搅拌下将21140kg硅酸钠溶液(57℃,8.90wt% Na_2O、27.73wt% SiO_2,SiO_2:Na_2O模量=3.22)和2851kg 94%的硫酸加入起始混合

物中。

然后停止加入硅酸钠溶液并继续加入94%硫酸使沉淀悬浮液在约25分钟后的pH值为8.5。

接着在pH8.5下静置30分钟，在此期间不向沉淀悬浮液中加入酸和水玻璃溶液。

最后，继续加入94%硫酸使约10分钟后沉淀悬浮液的pH值为约4.0。该悬浮液的固含量为88g SiO_2/l

将所述沉淀二氧化硅悬浮液用459201水稀释，接着加入箱式压滤机中分离出二氧化硅并用低氯水洗涤。

洗涤后，将固含量约20wt%的滤饼借助机械剪力通过加入的浓硫酸液化。加入硫酸至二氧化硅悬浮液的pH值为约3.7至4.0。

然后将所述二氧化硅悬浮液通过喷雾干燥器，该喷雾干燥器装有一起雾化作用的快速旋转雾化圆盘。每小时雾化和喷雾干燥9.0m^3悬浮液。圆盘速度为10000rpm。每小时制得约1.8t二氧化硅($9m^3 \cdot 20wt\% = 1.8t\ SiO_2$)。喷雾干燥器用天然气加热。热气入口温度为700至750℃、流出气体的温度为113至118℃。二氧化硅颗粒在热气流中的平均停留时间为约9至10秒。用过滤器将已喷雾干燥的沉淀二氧化硅从热气流中分离出来。用辊磨机对具进行研磨。所得二氧化硅的物化数据在表1中给出。

实施例3(根据本发明)

按照实施例2制备二氧化硅。但在交叉流动磨UP 1000（购自ALPINE, Augsburg）中进行研磨。所得二氧化硅的物化数据在表1中给出。

实施例4(根据本发明)

按照实施例2(至洗涤箱式压滤机滤饼阶段)制备二氧化硅。接着进行旋转闪式干燥。物化数据在表1中给出。

参数用下列方法测量：

1) BET表面：　DIN 66 131

2) DBP吸收：　DIN 53 601 /ASTM D 2414

3) 干燥损失：　DIN ISO 787/II , ASTM D 280

4)筛上料:

用 ALPINE 空气喷雾筛: DEGUSSA 内部方法,如下所述

5) 含氯量:用化学分析

用 ALPINE 空气喷雾筛测定筛上料

为测定筛上料,将沉淀二氧化硅过筛 500μm 筛子以除去各种脱气块,然后将 10g 筛过物料放在特殊空气喷雾筛上并在 200mm 水柱减压下过筛。

表 1

沉淀二氧化硅的物化数据 （实施例 1 - 4）

实施例 no.	1	2	3	4
沉淀二氧化硅 : 名称/参数选择	市售产品 HiSil®SBG	本发明的沉淀二氧化硅	本发明的沉淀二氧化硅	本发明的沉淀二氧化硅
BET 表面 (m^2/g)	155	121	116	128
DBP 吸收 (g/100 g)	226	285	278	275
(无水) 干燥损失 (wt.%) (2 h/105°C)	5.6	4.6	5.5	4.2
筛上料 (用 ALPINE 空气喷雾筛) (wt.%)				
> 63 μm	0.23	1.0	< 0.4	8.4
> 150 μm	< 0.01	0.01	未测量	未测量
> 250 μm	<0.01	< 0.01	未测量	0.02
含氯量 (ppm)	176	68	158	270

将沉积在筛子丙烯酸玻璃盖上的沉淀二氧化硅颗粒通过轻微拍打几次筛盖上的把手掸掉。当筛上料保持不变时(一般可从自由流动的外观判断此状况)停止过筛。为保险起见,再过筛几分钟。过筛过程一般需要5分钟。对于仅含颗粒粒度<500μm的物料,样品不预先过筛,而直接放在空气喷雾筛上。

若形成一些团聚体,则暂停过筛过程并用刷子轻微加压使团聚体破碎即可。过筛后,小心收集空气喷雾筛上的筛上料并再次称量。

计算:算出以重量百分比表示的与筛子筛孔尺寸相关的筛上料。

仪器:ALPINE 空气喷雾筛,实验室型 S 200,按照 DIN4188 带有筛子用织物。

测定沉淀二氧化硅中的含氯量:

步骤:

以含有约100ppm氯的二氧化硅样品为基础。将精确称量的1-3g样品在搅拌下加入装有25ml蒸馏水和25ml 5N氢氧化钠溶液的150ml玻璃烧杯中。在电热板上加热此悬浮液至得到透明溶液为止。将溶液在水浴中冷却并加入25ml50%的硝酸。硝酸在搅拌下一次加入。溶液再次冷却后,加入少量丙酮。然后用0.05N硝酸银溶液滴定。

对每一组测定,都要进行空白滴定,将空白值从样品测定值中扣除。为此,必须使用与用于测定各样品含氯量相同的试剂。

绘出滴定曲线的一阶微分图。当曲线通过明显的最高峰点时达到滴定终点。根据微分曲线,1cm截面相当于消耗0.05N硝酸溶液0.1ml。

计算:

1cm相当于0.1ml $AgNO_3$溶液

V=消耗毫升数(区域A-空白值)

E=样品的初始重量(g)

N=硝酸银溶液的当量浓度

F=硝酸银溶液的系数

$$\text{ppm } Cl^- = \frac{V \times 35.5 \times N \times 100 \times 10000}{1000 \cdot E}$$

溶液、试剂和仪器

硝酸银溶液:0.05N

硝酸:50%

NaOH 溶液:5N

丙酮

盐酸溶液:0.01N(用于标定硝酸银溶液。)

滴定仪 TTT60:(制造商:Radiometer)

数字式 pH 计 PHM63:(制造商:Radiometer)

自动滴定管 ABU12:(制造商:Radiometer)

(2.5ml 滴定管)

记录仪 REC61:

氯选择电极: (制造商:Radiometer)

参比电极: (制造商:Radiometer)

磁搅拌器

在实施例 5－19 中,将实施例 1－4 制得的沉淀二氧化硅在隔板薄膜中进行测试。

实施例 5

将 750g 实施例 1 的二氧化硅在流体混合机(FM 10C 型,购自 Thyssen Henschel, Kassel FRG)与 222g Hostalen GUR 4150(超高分子量型高密度聚乙烯,购自 HOECHST AG, Frankfurt, a. m.)、2.4gTopanol® O 抗氧剂(ICI、England, 丁基化的羟甲苯)和 4.8g COLCOLOR®E50/G 炭黑母料(DegussaAG., Frankfurt/Main, 在低密度聚乙烯中含有 50%PRINTEX®G 炭黑)以 700rpm 的速度混合,然后借助齿轮泵和单组分喷嘴用 1655g Gravex 矿物油 942(Shell)喷啉。如此得到的产品是一种自由流动并可连续计量的粉末,它可用带有 200mm 宽的加热平片模头(Göttfert Prüfmaschinen GmbH, Buchen)和三辊压延机(Polyfol 150 3S 型,购自 Ruth Schwabenthan, Berlin)的双螺杆挤出机(2SK 30M 9/2 型,购自 Werner & Pfleider-

er, Stuttgart)加工制备约 0.550－0.600mm 厚的薄膜。螺杆速度为 105rpm 时，在挤出机加料区和模头之间选用 150 至 200℃ 温度范围。在挤出机和模头之间测得熔体温度为 196℃。从双螺杆挤出机中读取熔体压力(巴)和螺杆的转矩(以最大允许转矩的％表示)以测量挤出过程中混合物的加工行为。然后用己烷将矿物油从如此生产的薄膜中最大程度地提取出来以制得微孔隔板薄膜。

按前述方法测量提取至残油含量 12－14％的薄膜的电阻率、机械性能如拉伸强度、断裂伸长、总孔隙度和灰分含量。由实施例 5 生产的薄膜测得的测量值概列于表 2 中。这些值成为实施例 6－8 的参考值，其中使用根据本发明的实施例 2 的二氧化硅。

实施例 6

采用实施例 5 的步骤，其中沉淀二氧化硅用根据本发明的实施例 2 的二氧化硅代替。薄膜的数据可在表 2 中找到。

实施例 7

在本实施例中，采用实施例 6 的步骤，但用 1700g 加工油代替，1655g。薄膜数据可在表 2 中找到。

实施例 8

在本实施例中，采用实施例 6 的步骤，不同之处只是用 1900g 加工油供替 1655g。薄膜数据可在表 2 中找到。

实施例 9

出产、挤出并测定二氧化硅:聚合物比例为 4:1 的隔板混合物。采用与实施例 5 相同的步骤，但只用 188g(而不用 222g) 聚合物。同时，与实施例 5 不同之处是，用 1700g 油代替 1655g。测得的薄膜数据可在表 3 中找到。这些值成为实施例 10－12 的参考值，在实施例 10－12 中使用根据本发明的实施例 2 的二氧化硅。

表 2

含市购沉淀二氧化硅和本发明的喷雾干燥沉淀二氧化硅的高度多孔隔板薄膜的生产条件和性能。 二氧化硅:聚合物比例=3.4:1

实施例		5	6	7	8
沉淀二氧化硅		市购产品 HiSil®SBG	本发明的二氧化硅 实施例 2)	本发明的二氧化硅 实施例 2)	本发明的二氧化硅 实施例 2)
油量	克	1655	1655	1700	1900
熔体温度	℃	196	198	195	193
熔体压力	巴	133	148	136	96
转矩	%	53	51	50	44
电阻率	m Ω. in²/mil				
20 分钟浸泡后		1.46	1.27	1.43	1.23
24 小时浸泡后		1.06	0.87	0.94	0.81
总孔隙率	vol %	55.1	58.7	58.8	58.4
灰分含量	wt.%	68.1	68.2	68.0	67.9
机械性能:					
伸长量	%	749	592	782	815
拉伸强度	N/mm²	4.15	4.79	4.47	4.47

表 3

含市购沉淀二氧化硅和本发明的喷雾干燥沉淀二氧化硅的高度多孔隔板薄膜的生产条件和性能，　　二氧化硅：聚合物比例＝4：1

实施例		9	10	11	12
沉淀二氧化硅		市购产品 HiSil®SBG	本发明的二氧化硅 (实施例2)	本发明的二氧化硅 (实施例2)	本发明的二氧化硅 (实施例2)
油量	克	1700	1700	1900	2100
熔体温度 熔体压力 转矩	℃ 巴 %	194 102 47	197 116 44	192 82 40	193 61
电阻率 20分钟浸泡后 24小时浸泡后	mΩ in^2/mil	1.27 0.85	0.92 0.64	0.90 0.60	0.83 0.57
总孔隙率	vol %	60.3	63.9	64.3	64.8
灰分含量	wt.%	70.4	70.1	70.2	70.1
机械性能 伸长量 拉伸强度	 % N/mm^2	 722 3.43	 759 3.65	 750 2.90	 702 2.50

表 4

含购售沉淀二氧化硅和本发明的喷雾干燥沉淀二氧化硅的高度多孔隔板薄膜的生产条件和性能。 二氧化硅:聚合物比例=5:1

实施例 no.		13	14	15	16
沉淀二氧化硅		市购产品 HiSil®SBG	本发明的二氧化硅 (实施例2)	本发明的二氧化硅 (实施例2)	本发明的二氧化硅 (实施例2)
油量	克	1700	1700	1900	2000
熔体温度	℃	192	195	191	190
熔体压力	巴	76	100	70	60
转矩	%	48	44	37	34
电阻率	m Ω. in²/mil	0.86	0.68	0.73	0.60
20分钟浸泡后					
24小时浸泡后		0.68	0.49	0.42	0.51
总孔隙率	vol %	63.1	68.7	70.1	70.4
灰分含量	wt.%	73.4	73.1	73.5	73.0
机械性能					
伸长量	%	558	591	608	596
拉伸强度	N/mm²	2.20	2.44	2.18	2.24

实施例 10

按照实施例 9 生产隔板薄膜。将实施例 9 中所用的二氧化硅 Hisil®SBG 用根据本发明的实施例 2 的二氧化硅代替。薄膜数据在表 3 中给出。

实施例 11

采用实施例 10 的步骤。不同之处只是用 1900g 加工油代替 1700g。薄膜数据在表 3 中给出。

实施例 12

采用实施例 10 的步骤。不同之处只是用 2100g 加工油取代 1700g 油。薄膜数据在表 3 中给出。

实施例 13

生产、挤出并测定二氧化硅:聚合物比例为 5:1 的隔板混合物。

采用实施例 5 的步骤,但其中仅用 150g(而不用 222g)聚合物。同时用 1700g 油代替 1655g。测得的薄膜数据可在表 4 中找到。这些值成为实施例 14－16 的参考和对比值。实施例 14－16 中使用根据本发明的实施例 2 的二氧化硅。

实施例 14

按照实施例 13 生产隔板薄膜。将实施例 13 中所用的市购二氧化硅 Hisil®SBG 用根据本发明的实施例 2 的二氧化硅代替。测得的数据概列于表 4 中。

实施例 15

采用实施例 14 的步骤,不同之处只是用 1900g 加工油代替 1700g。将薄膜数据列于表 4 中。

实施例 16

采用实施例 14 的步骤。不同之处只是用 2000g 加工油代替 1700g。薄膜数据在表 4 中给出。

根据表 2－4 的结果证明

- 关于挤出数据,对于所有分析的 SiO_2:PE 比例和可比较的隔板混合物(相同二氧化硅)熔体温度随油量增加降低 4－5℃;这还

适用于熔体压力和特别重要的转矩值。特别明显的是熔体压力下降 40－55 巴；转矩下落范围为 15－25%。这些结果证明在挤出过程中可实现性能增加。

- 在可比较的隔板混合物中熔体压力随二氧化硅：聚合物比例升高令人吃惊地下降；这同样适用于转矩。
- 市购产品 Hisil®SBG 仅对于熔体压力变化呈现此现象，而对于转矩则无此现象。
- 在直接比较一方面含 Hisil®SBG、另一方面含根据本发明的实施例 2 的二氧化硅的相同隔板混合物中，含 Hisil®SBG 的混合物的熔体压力比含本发明的二氧化硅的隔板混合物低 10－24%；而对于转矩则相反，在此情况下，含本发明二氧化硅的隔板混合物的转矩值比含市购产品的低 4～9%。
- 对于薄膜数据，在相同生产条件下含有本发明实施例 2 的二氧化硅的隔板薄膜显示电阻率明显降低 18～20%（取决于 SiO_2：PE 的混合比）。对于含 Hisil®SBG 的混合物，电阻率随 SiO_2：PE 比例增加而降低。
- 对于分析的所有 SiO_2：PE 比例和可比较的隔板混合物（其中二氧化硅为根据本发明的二氧化硅），随着油量的增加总孔隙率最大增加 1.7 个绝对百分点（对于 SiO_2：PE 比例为 5：1）。若 SiO_2：PE 比例等于 4：1，则仅增加约 1%绝对值，若 SiO_2：PE 比例等于 3.4：1，则没有变化。当 SiO_2：PE 比例由 3.4：1 变至 SiO_2：PE＝5：1 时，对于根据本发明的实施例 2 的二氧化硅，孔隙率达到增加 12 个绝对百分点（＋20%）；对于 SiO_2：PE 比例为 4：1 和 5：1 的情况，总孔隙率值分别达到 65 和 70%，都超过了迄今市场上具有最高孔隙率的含二氧化硅的隔板（即由 Amersil 制备的 PVC－二氧化硅隔离元件（实施例 17）的孔隙率值。若以 5：1 的 SiO_2：PE 比例生产含 Hisil®SBG 的 PE 薄膜，则刚好达到隔板值。

实施例 17

将购自 AMERSIl in kehlen, Luxembourg 的 PVC－二氧化硅隔板依据其薄膜数据进行表征。这些研究结果可在表 5 最后一列找

到。因此,这些数据未落入本发明权利要求9的范围内。

表 5

含本发明沉淀二氧化硅的高度多孔 PE - SiO_2（SiO_2：PE 比例为 3.4：1 - 5：1）工业用蓄电池隔板，与市售二氧化硅的对比和与市售 PVC - SiO_2 隔板的比较。

隔板	实施例 5 比较例	实施例 8 比较例	实施例 9 比较例	实施例 12 本发明	实施例 13 比较例	实施例 15 本发明	实施例 17 AMERSIL 隔板 比较例	权利要求 9 的隔板
二氧化硅类型 SiO_2:PE 比例）	HiSil SBG 3.4 : 1	根据本发明的实施例 2 的二氧化硅 3.4 : 1	HiSil SBG 4 : 1	根据本发明的实施例 2 的二氧化硅 4 : 1	HiSil SBG 5 : 1	根据本发明的实施例 2 的二氧化硅 5 : 1	未知 1.1 : 1	沉淀二氧化硅 ≥ 4 : 1
总孔隙率 (%)	55.1	58.4	60.3	64.8	63.1	70.1	63.2	≥ 64
灰分含量 (%)	68.1	67.9	70.4	70.1	73.1	73.5	51.5	≥ 68
电阻率 24 小时浸泡后 (mΩ in.^{2}/mil)	1.06	0.81	0.85	0.57	0.68	0.42	0.73	≤ 0.60

表 6

含市购沉淀二氧化硅和本发明的喷雾干燥沉淀二氧化硅的高度多孔隔板薄膜的生产条件和性能。 二氧化硅：聚合物比例＝4：1

实施例 no.		9	18	19	17
沉淀二氧化硅		市购产品 HiSil®SBG	本发明的二氧化硅 （实施例 3 ）	本发明的二氧化硅 （实施例4）	未知 AMERSIL （ 比较 ）
油量	克	1700	1900	1900	-
熔体温度	℃	194	196	190	-
溶体压力	巴	102	98	71	-
转矩	%	47	47	38	-
电阻率	mΩ. in^2/mil				
20 分钟浸泡后		1.27	0.78	1.05	0.93
24 小时浸泡后		0.85	0.45	0.58	0.73
总孔隙率	vol %	60.3	64.9	65.0	63.2
灰分含量	wt.%	70.4	70.8	70.3	51.5
机械性能：					
伸长量	%	722	785	713	-
拉伸强度	N/mm^2	3.43	3.36	2.82	-

实施例 18

本实施例中，将实施例 5 的市购二氧化硅 Hisil® SBG 用根据本发明的实施例 3 的二氧化硅替代。同时将实施例 5 的配方中的油比例从 1655g 增加至 1900g 油。薄膜数据可在表 6 中找到。按此方式生产的本发明的高度多孔膜形成权利要求 9 的用途。

实施例 19

本实施例中，将实施例 5 的市购二氧化硅 HisilRSBG 用根据本发明的实施例 4 的二氧化硅代替。同时，将实施例 5 的配方中的油比例从 1655g 增加至 1900g 油。薄膜数据可在表 6 找到。按此方式生产的本发明的高度多孔膜形成权利要求 9 的用途。

本发明的高度结构化沉淀二氧化硅(DBP 值，无水的：≥275g/100g，BET 表面：100 - 130m^2/g)还特别适合于生产用于汽车起动机蓄电池的二氧化硅 - 聚乙烯隔板，其中 SiO_3:PE 比例为 2.5:1 至 3.5:1，隔板厚度为 0.20 - 0.25mm。电阻率令人吃惊地显著降低至低于 0.60 毫欧姆 · 英寸^2/密耳

此发现由实施例 20 和 21 进行证明。

实施例 20

将 750g 实施例 3 的二氧化硅在混合机(立式通用混合机 EM25 型，购自 Mischtechnik Industrieanlagen GmbH, Detmold/FRG)中与 288g Hostalen GUR × 106(超高分子量型高密度聚乙烯，购自 HOECHSTAG, Frankfurt a. M.)、45g 高效润湿剂和 8.4g 酚醛树脂以 120rpm 速率混合，然后加入 1900gFBK 特重型 Mobil 油。加入所有油后，再继续混合 1/2 分钟。如此得到的产品为自由流动且可连续计量的粉末，该粉末可用装有 220mm 宽的加热平片模头(Göttfert Prüfmaschinen GmbH, Buchen)和三辊压延机(Polyfol 150 S 型，购自 Ruth Schwabenthan Berlin)的双螺杆挤出机(ZSK 30M 9/2 型，购自 Werner & Pfleiderer, Stuttgart)加工制备约 0.25mm 厚的薄膜。在螺杆速度 93rmp 时，挤出机加料区与模头之间选用 150 至 200℃ 的温度范围。在挤出机和模头之间测量的熔体温度为 191℃，从挤出

机中读取熔体压力(巴)和螺杆转矩(以最大允许转矩的%表示)以测量挤出过程中混合物的加工行为。然后用己烷将矿物油从如此生产的薄膜中最大程度地提取出来以制得微孔隔板薄膜。

按前述方法测量提取至残油含量12－14%的薄膜的电阻率、机械性能如拉伸强度,断裂伸长。由实施例20生产的薄膜测得的测量值概列于表7中。

实施例21

制备二氧化硅:聚合物比例为3:1的隔板混合物,然后挤出并表征。采用的步骤基本上与实施例20中描述的相同,但仅使用用于实施例20中的250g(而不用288g)聚合物。

表7证明在配料由二氧化硅:聚乙烯比例2.6:1变至3:1过程中,电阻率降低量为极低值0.58毫欧姆·英寸^2/密耳的7%,同时随着SiO_2:PE比例增加加工数据以更有利的方式变化。尽管机械数据有所下降,但仍保持在符合蓄电池制造商要求的绝对安全范围内。

表 7

用于汽车起动机铅－酸基蓄电池的薄膜厚度为 0.25mm 的高度多孔二氧化硅－聚乙烯蓄电池隔板的生产条件和性能。

变量　　：　二氧化硅－聚合物比例　　(SiO_2 : PE)

实施例 no.		20	21
沉淀二氧化硅		本发明的二氧化硅（实施例 3）	本发明的二氧化硅（实施例 3）
SiO_2 : PE 比例		2.6 : 1	3.0 : 1
熔体温度 溶体压力 转矩	℃ 巴 %	191 116 55	189 102 53
电阻率 20 分钟浸泡后 24 小时浸泡后	$m\Omega \cdot in^2/mil$ $m\Omega \cdot in^2/mil$	 0.76 0.58	 0.66 0.54
机械性能 伸长量 拉伸强度	% N/mm^2	 999 5.30	 940 4.20