



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106061897 B

(45)授权公告日 2018.11.20

(21)申请号 201580010731.7

(22)申请日 2015.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106061897 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据
14/00511 2014.02.28 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/053995 2015.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/154914 FR 2015.10.15

(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 周李军 林森

(51)Int.Cl.
C01B 33/12(2006.01)
C08L 7/00(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)

(56)对比文件
CN 102822094 A,2012.12.12,
US 2009214449 A1,2009.08.27,
US 2009214449 A1,2009.08.27,
WO 2011121129 A2,2011.10.06,
FR 2902781 A1,2007.12.28,

审查员 任乐

权利要求书5页 说明书23页

(54)发明名称

制备沉淀二氧化硅的新颖的方法,新颖的沉淀二氧化硅及其用途,尤其是用于增强聚合物

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备沉淀二氧化硅的新颖的方法,在于:使硅酸盐与酸化剂反应,以便获得沉淀二氧化硅的悬浮液;将该沉淀二氧化硅的悬浮液过滤,以便获得滤饼;使该滤饼经受液化操作;并且,在该液化操作之后,进行干燥步骤,其特征在于在该液化步骤期间或之后将至少一种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及其用途。

1. 一种类型的用于制备沉淀二氧化硅的方法, 该类型方法包括硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应, 由此获得了沉淀二氧化硅的悬浮液, 其特征在于该方法包括以下步骤:

- 该沉淀反应是按以下方式进行:

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的初始原料, 所述初始原料中的硅酸盐 (以 SiO_2 表示) 的浓度是低于 100g/l 并且所述初始原料中的电解质的浓度是低于 17g/l ,

(ii) 将该酸化剂添加到所述原料中直至获得 pH 值至少 7 的反应介质,

(iii) 将酸化剂和硅酸盐同时添加到该反应介质中,

- 过滤所获得的二氧化硅悬浮液,

- 使在该过滤之后获得的滤饼经受液化操作,

- 干燥由此获得的滤饼,

所述方法包括三个以下操作 (a)、(b) 或 (c) 中的一个:

(a) 在步骤 (iii) 之后, 将至少一种铝化合物 A 以及, 随后地或同时地, 碱性试剂添加到该反应介质中,

(b) 在步骤 (iii) 之后或代替步骤 (iii), 将硅酸盐和至少一种铝化合物 A 同时添加到该反应介质中,

(c) 步骤 (iii) 是通过将酸化剂、硅酸盐和至少一种铝化合物 B 同时添加到该反应介质中进行的, 并且

其特征在于将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中, 或者在该液化操作期间, 或者在该液化操作之后且在该干燥步骤之前。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 包括在步骤 (iii) 中干燥由此获得的具有按滤饼总重量计不超过 25% 的固体含量的滤饼。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 包括硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应, 由此获得了沉淀二氧化硅的悬浮液, 其特征在于该方法包括以下步骤:

- 该沉淀反应是按以下方式进行:

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的初始原料, 所述初始原料中的硅酸盐 (以 SiO_2 表示) 的浓度是低于 100g/l 并且所述初始原料中的电解质的浓度是低于 17g/l ,

(ii) 将该酸化剂添加到所述原料中直至获得 pH 值至少 7 的反应介质,

(iii) 将酸化剂和硅酸盐同时添加到该反应介质中,

- 然后进行以下步骤:

(iv) 将至少一种铝化合物 A 和碱性试剂同时添加到该反应介质中, 并且然后

(v) 将酸化剂添加到该反应介质中,

- 过滤所获得的二氧化硅悬浮液,

- 使在该过滤之后获得的滤饼经受液化操作,

- 干燥由此获得的滤饼,

所述方法的特征在于将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中, 或者在该液化操作期间, 或者在该液化操作之后且在该干燥步骤之前。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 包括在步骤 (iv) 中获得 pH 值在 6.5 与 10 之间的该反应介质。

5. 如权利要求 3 所述的方法, 包括在步骤 (iv) 中获得 pH 值在 7.2 与 8.6 之间的该反应介

质。

6. 如权利要求3所述的方法,包括在步骤(v)中获得pH值在3与5之间的该反应介质。

7. 如权利要求3所述的方法,包括在步骤(v)中获得pH值在3.4与4.5之间的该反应介质。

8. 如权利要求3所述的方法,包括在步骤(v)中干燥由此获得的具有按滤饼总重量计不超过25%的固体含量的滤饼。

9. 如权利要求1所述的方法,包括硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应,由此获得了沉淀二氧化硅的悬浮液,其特征在于该方法包括以下步骤:

-该沉淀反应是按以下方式进行:

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的初始原料,所述初始原料中的硅酸盐(以 SiO_2 表示)的浓度是低于100g/l并且所述初始原料中的电解质的浓度是低于17g/l,

(ii) 将该酸化剂添加到所述原料中直至获得pH值至少7的反应介质,

(iii) 将硅酸盐和至少一种铝化合物A同时添加到该反应介质中,

-过滤所获得的二氧化硅悬浮液,

-使在该过滤之后获得的滤饼经受液化操作,

-干燥由此获得的滤饼,

所述方法的特征在于将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中,或者在该液化操作期间,或者在该液化操作之后且在该干燥步骤之前。

10. 如权利要求9所述的方法,包括在步骤(iii)中干燥由此获得的具有按滤饼总重量计不超过25%的固体含量的滤饼。

11. 如权利要求1所述的方法,包括硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应,由此获得了沉淀二氧化硅的悬浮液,其特征在于该方法包括以下步骤:

-该沉淀反应是按以下方式进行:

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的初始原料,所述初始原料中的硅酸盐(以 SiO_2 表示)的浓度是低于100g/l并且所述初始原料中的电解质的浓度是低于17g/l,

(ii) 将该酸化剂添加到所述原料中直至获得pH值至少7的反应介质,

(iii) 将酸化剂、硅酸盐和至少一种铝化合物B同时添加到该反应介质中,

-过滤所获得的二氧化硅悬浮液,

-使在该过滤之后获得的滤饼经受液化操作,

-干燥由此获得的滤饼,

所述方法的特征在于将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中,或者在该液化操作期间,或者在该液化操作之后且在该干燥步骤之前。

12. 如权利要求11所述的方法,包括在步骤(iii)中干燥由此获得的具有按滤饼总重量计不超过25%的固体含量的滤饼。

13. 如权利要求1至12之一所述的方法,其中,在该液化操作期间,将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中。

14. 如权利要求1至12之一所述的方法,其中在该液化操作之后将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中。

15. 如权利要求1至12之一所述的方法,其中该液化操作包括添加至少一种铝化合物C。

16. 如权利要求15所述的方法, 其中, 在该液化操作期间, 将至少一种多元羧酸和至少一种铝化合物C同时添加到该滤饼中。

17. 如权利要求15所述的方法, 其中, 在该液化操作期间, 在添加至少一种多元羧酸之前将至少一种铝化合物C添加到该滤饼中。

18. 如权利要求15所述的方法, 其中在该液化操作之后将至少一种多元羧酸添加到该滤饼中。

19. 如权利要求1至12之一所述的方法, 其特征在于所述多元羧酸选自直链或支链的、饱和或不饱和的含有从2至20个碳原子的脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸。

20. 如权利要求1至12之一所述的方法, 其特征在于所述多元羧酸选自由以下各项组成的组的酸: 丙二酸, 丙三酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 甲基琥珀酸, 乙基琥珀酸, 草酰琥珀酸, 甲基己二酸, 甲基戊二酸, 二甲基戊二酸, 富马酸, 衣康酸, 粘康酸, 乌头酸, 愈伤酸, 戊烯二酸, 苹果酸, 邻苯二甲酸(phthalic acid)、邻苯二甲酸(orthophthalic acid)、间苯二甲酸、均苯三甲酸以及偏苯三酸。

21. 如权利要求1至12之一所述的方法, 其中将多元羧酸的混合物添加到该滤饼中。

22. 如权利要求21所述的方法, 其中该多元羧酸的混合物包含以下酸: 己二酸、戊二酸以及琥珀酸。

23. 如权利要求21所述的方法, 其中该多元羧酸的混合物包含以下酸: 甲基戊二酸、乙基琥珀酸以及己二酸。

24. 一种沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有:

-在70与240m²/g之间的BET比表面积,

-在70与240m²/g之间的CTAB比表面积,

-按重量计至少0.15%的以总碳表示的多元羧酸+相应的羧酸酯的含量(C),

-按重量计至少0.9%的铝(Al)含量,

其中, 该沉淀二氧化硅具有这样的孔分布使得由直径在175 Å与275 Å之间的孔所产生的孔体积小于50%的由直径小于或等于400 Å的孔所产生的孔体积。

25. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有:

在100与240m²/g之间的BET比表面积。

26. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有:

在100与240m²/g之间的CTAB比表面积。

27. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有:

按重量计至少0.20%的以总碳表示的多元羧酸+相应的羧酸酯的含量(C)。

28. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有:

按重量计至少1.0%的铝(Al)含量。

29. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于所述的多元羧酸选自直链或支链的、饱和或不饱和的含有从2至20个碳原子的脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸。

30. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于所述的多元羧酸选自由以下各项组成的组的酸: 丙二酸, 丙三酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 甲基琥珀酸, 乙基琥珀酸, 草酰琥珀酸, 甲基己二酸, 甲基戊二酸, 二甲基戊二酸, 富马酸, 衣康酸, 粘康酸, 乌头酸, 愈伤酸, 戊烯二酸, 苹果酸, 邻苯二甲酸(phthalic acid)、邻苯二甲酸

(orthophthalic acid)、间苯二甲酸、均苯三甲酸以及偏苯三酸。

31. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其中将多元羧酸的混合物添加到该滤饼中。

32. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其中多元羧酸的混合物包含以下酸: 己二酸、戊二酸以及琥珀酸。

33. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其中多元羧酸的混合物包含以下酸: 甲基戊二酸、乙基琥珀酸以及己二酸。

34. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有按重量计至少1.1%的铝(Al)含量。

35. 如权利要求34所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于按重量计至少1.2%的铝(Al)含量。

36. 如权利要求24、34和35中任一项所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有通过下式定义的在0.10与3.50之间的比率(R):

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

其中:

-N是每多元羧酸的羧酸官能团的平均数,

-C_T是该一种或多种多元羧酸的碳含量,

-M_{Al}是铝的分子量,

-M_{Ac}是该一种或多种多元羧酸的分子量。

37. 如权利要求36所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有在0.10与2.00之间的比率(R)。

38. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有小于70mJ/m²的表面能分散分量 γ_s^d 。

39. 如权利要求38所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有小于65mJ/m²的表面能分散分量 γ_s^d 。

40. 如权利要求38所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有小于50mJ/m²的表面能分散分量 γ_s^d 。

41. 如权利要求24所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有以干燥态沉淀二氧化硅重量计大于6%的水吸收。

42. 如权利要求41所述的沉淀二氧化硅, 其特征在于它具有以干燥态沉淀二氧化硅重量计大于7%的水吸收

43. 如权利要求24所述的或者通过如权利要求1至23之一所述的方法获得的沉淀二氧化硅作为用于聚合物的增强填充剂的用途。

44. 如权利要求43所述的用途, 其中所述的聚合物是轮胎。

45. 如权利要求34至42之一所述的或者通过如权利要求1至23之一所述的方法获得的沉淀二氧化硅在聚合物组合物中用于降低所述组合物的粘度的用途。

46. 一种聚合物组合物, 包含如权利要求34至42之一所述的或通过如权利要求1至23之一所述的方法获得的沉淀二氧化硅。

47. 一种包含至少一种如权利要求46所述的组合物的物品,此物品包括:鞋底,地板覆盖物,气体阻隔物,阻燃材料,索道辊,用于家用电器的密封件,用于液体或气体管道的密封件,制动系统密封件,管道,护套,电缆,引擎托架,电池隔膜,输送带,传输带或轮胎。

48. 如权利要求47所述的物品为轮胎。

制备沉淀二氧化硅的新颖的方法,新颖的沉淀二氧化硅及其用途,尤其是用于增强聚合物

[0001] 本发明涉及一种用于制备沉淀二氧化硅的新颖的方法,涉及新颖的沉淀二氧化硅及其应用,诸如聚合物的增强。

[0002] 已知的惯例是在聚合物,特别是弹性体中使用增强白色填充剂,例如沉淀二氧化硅。

[0003] 本发明的目的尤其是提供一种用于聚合物组合物的可替代的填充剂,该填充剂有利地对这些聚合物组合物提供它们的粘度的降低以及它们的动态特性的改进,同时保持它们的机械特性。它由此有利地能够实现在滞后/增强折中方面的改进。

[0004] 本发明首先提供了一种用于制备沉淀二氧化硅的新颖的方法,该方法在液化操作期间或之后使用至少一种多元羧酸。

[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,然后通过过滤分离,其中产生所获得的沉淀二氧化硅的滤饼,随后液化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,将酸化剂添加到硅酸盐原料中,或者将酸化剂和硅酸盐全部或部分同时添加到水或硅酸盐的原料中。

[0006] 本发明的主题之一是一种类型的用于制备沉淀二氧化硅的新颖的方法,该类型方法包括硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应,由此获得了沉淀二氧化硅的悬浮液,紧接着分离和干燥此悬浮液,其中:

[0007] -在该沉淀反应过程中添加至少一种铝化合物,

[0008] -过滤在该沉淀反应之后获得的二氧化硅悬浮液,

[0009] -使在该过滤之后获得的滤饼经受液化操作,

[0010] -干燥由此获得的、优选具有不超过25%的固体含量的滤饼,

[0011] 所述方法的特征在于将至少一种多元羧酸(例如多元羧酸的混合物)添加到该滤饼中,或者在该液化操作期间,或者在该液化操作之后且在该干燥步骤之前。

[0012] 根据本发明,硅酸盐与酸化剂的沉淀反应,在该反应期间添加至少一种铝化合物,可以根据如在专利申请EP-A-0 762 992、EP-A-0 762 993、EP-A-0 983 966以及EP-A-1 355 856中所描述的沉淀反应进行。

[0013] 优选地,根据本发明的用于制备沉淀二氧化硅的方法,包括硅酸盐与酸化剂之间的沉淀反应,由此获得了沉淀二氧化硅的悬浮液,紧接着分离和干燥此悬浮液,是一种用于制备沉淀二氧化硅的方法,其特征在于它包括以下顺序步骤:

[0014] -该沉淀反应是按以下方式进行:

[0015] (i) 形成包含硅酸盐和电解质的初始原料,所述初始原料中的硅酸盐(以 SiO_2 表示)的浓度是低于100g/l并且所述初始原料中的电解质的浓度是低于17g/l,

[0016] (ii) 将该酸化剂添加到所述原料中直至获得pH值至少7的反应介质,

[0017] (iii) 将酸化剂和硅酸盐同时添加到该反应介质中,

[0018] -过滤所获得的二氧化硅悬浮液,

- [0019] -使在该过滤之后获得的滤饼经受液化操作，
- [0020] -干燥由此获得的、优选具有不超过25%的固体含量的滤饼，
- [0021] 所述方法包括以下三个操作(a)、(b)或(c)中的一个：
- [0022] (a)在步骤(iii)之后，将至少一种铝化合物A以及，随后地或同时地，碱性试剂添加到该反应介质中，
- [0023] (b)在步骤(iii)之后或代替步骤(iii)，将硅酸盐和至少一种铝化合物A同时添加到该反应介质中，
- [0024] (c)步骤(iii)是通过将酸化剂、硅酸盐和至少一种铝化合物B同时添加到该反应介质中进行的，并且
- [0025] 其特征在于将至少一种多元羧酸(例如多元羧酸的混合物)添加到该滤饼中，或者在该液化操作期间，或者在该液化操作之后且在该干燥步骤之前。
- [0026] 该液化操作是流化或粉碎操作，其中使该滤饼成为液态，该沉淀二氧化硅再一次处于悬浮液中。
- [0027] 根据本发明的第一实施例，使滤饼经受液化操作，在该操作期间或之后引入至少一种多元羧酸。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)。
- [0028] 在此实施例的第一变体中，此液化操作是通过以下方式进行：通过添加至少一种多元羧酸使该滤饼经受化学作用，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，通过穿过连续搅拌槽或穿过胶体类型的研磨机)相结合。液化后获得的悬浮液(特别是水性悬浮液)具有相对低的粘度。
- [0029] 在此第一实施例的第二变体中，此液化操作是通过以下方式进行：使该滤饼经受通常引起悬浮的二氧化硅的粒度降低的机械作用(例如，通过穿过连续搅拌槽或穿过胶体类型的研磨机)。
- [0030] 在这个第二变体中，在该液化操作之后添加至少一种多元羧酸，也就是说添加到粉碎的二氧化硅滤饼中。
- [0031] 根据本发明的第二优选的实施例，该液化操作包括添加至少一种铝化合物C。
- [0032] 因此，根据本发明的此第二实施例，使该滤饼经受液化操作，在该液化操作期间引入至少一种铝化合物C和至少一种多元羧酸或者在该液化操作之后引入至少一种多元羧酸。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)。
- [0033] 在本发明的此第二实施例的前两个变体中，此液化操作是通过以下方式进行：通过添加至少一种铝化合物C(例如铝酸钠)和至少一种多元羧酸使该滤饼经受化学作用，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，通过穿过连续搅拌槽或穿过胶体类型的研磨机)相结合。液化后获得的悬浮液(特别是水性悬浮液)具有相对低的粘度。
- [0034] 在此实施例的第一变体中，在该液化操作期间，将至少一种铝化合物C和至少一种多元羧酸同时添加(共添加)到该滤饼中。
- [0035] 在此实施例的第二变体中，在该液化操作期间，在添加至少一种多元羧酸之前将至少一种铝化合物C添加到该滤饼中。
- [0036] 在此第二实施例的第三变体中，此液化操作是通过以下方式进行：通过添加至少一种铝化合物C(例如铝酸钠)使该滤饼经受化学作用，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,通过穿过连续搅拌槽或穿过胶体类型的研磨机)相结合。

[0037] 在这个第三变体中,在该液化操作之后加入至少一种多元羧酸,也就是说添加到粉碎的二氧化硅饼中。

[0038] 根据本发明,待经受液化操作的滤饼可以由若干个滤饼的混合物构成,所述滤饼的每一个通过过滤事先获得的二氧化硅的悬浮液的一部分获得(在过滤之前,将此悬浮液分成若干部分)。

[0039] 根据本发明,术语“多元羧酸”是指包含至少两个羧酸官能团的多元羧酸。术语“羧酸官能团”在此采取其通常含义并且指的是-COOH官能团。

[0040] 根据本发明所使用的多元羧酸可以含有两个、三个、四个或多于四个羧酸官能团。

[0041] 根据本发明,该多元羧酸优选地选自二羧酸和三羧酸。

[0042] 根据本发明,所使用的多元羧酸可以是直链或支链的、饱和或不饱和的、含有从2至20个碳原子的脂肪族多元羧酸或芳香族多元羧酸。该多元羧酸可以任选地包含羟基基团和/或卤素原子。脂肪族多元羧酸在主链中可以任选地包含多个杂原子,例如N或S。总体上,根据本发明所使用的多元羧酸选自由直链或支链的、饱和或不饱和的、含有从2至16个碳原子的脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸组成的组。

[0043] 在脂肪族多元羧酸中,可以提及的是含有从2至14个碳原子并且优选地从2至12个碳原子的直链的、饱和或不饱和的多元羧酸。所使用的多元羧酸可以含有2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12个碳原子。有利地,所使用的多元羧酸可以含有4、5、6、7、8、9或10个碳原子,并且优选地4、5、6、7或8个碳原子。例如,所使用的多元羧酸可以含有4、5或6个碳原子。

[0044] 具体地,在本发明中使用的直链脂肪族多元羧酸的可以提及的非限制性实例包括选自由以下各项组成的组中的酸:草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸以及癸二酸。

[0045] 在支链多元羧酸中,可以提及的是甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、草酰琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸以及二甲基戊二酸。术语“甲基戊二酸”是指2-甲基戊二酸和3-甲基戊二酸二者以及还有这两种异构体处于所有比例的混合物。术语“2-甲基戊二酸”用来指示该化合物的(S)和(R)这两种形式以及消旋混合物。

[0046] 在不饱和的多元羧酸中,可以提及的是马来酸、富马酸、衣康酸、粘康酸、乌头酸、愈伤酸以及戊烯二酸。

[0047] 在包含羟基的多元羧酸中,可以提及的是苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。

[0048] 在芳香族多元羧酸中,可以提及的是苯二甲酸,即邻苯二甲酸(phthalic acid)、邻苯二甲酸(orthophthalic acid)、间苯二甲酸、均苯三甲酸以及偏苯三酸。

[0049] 优选地,在根据本发明的方法中使用的多元羧酸选自下组,该组由以下项组成:草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。

[0050] 优选地,这些二羧酸和三羧酸选自己二酸、琥珀酸、乙基琥珀酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及柠檬酸。

[0051] 该多元羧酸还可以选自下组,该组由以下项组成:草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲

基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。优选地,该多元羧酸可以选自下组,该组由以下项组成:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。非常优选地,该多元羧酸可以选自下组,该组由以下项组成:琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸以及酒石酸。

[0052] 在本发明的第一实施例中,将单一的多元羧酸添加到滤饼中。

[0053] 优选地,该多元羧酸于是为琥珀酸。

[0054] 优选地,当该多元羧酸是琥珀酸时,将其在液化操作之后添加到滤饼中。

[0055] 在本发明的第二优选的实施例中,将多元羧酸的混合物添加到滤饼中,所述混合物包含至少两种如以上所定义的多元羧酸。该混合物可以包含两种、三种、四种或多于四种多元羧酸。

[0056] 优选地,该混合物的多元羧酸于是选自己二酸、丁二酸、乙基丁二酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及柠檬酸。

[0057] 根据本发明,多元羧酸的混合物优选地是二羧酸和/或三羧酸的混合物,尤其是至少两种(优选至少三种)二羧酸和/或三羧酸的混合物,特别是三种二羧酸和/或三羧酸的混合物。

[0058] 优选地,多元羧酸的混合物是二羧酸的混合物,尤其是至少三种二羧酸的混合物,特别是三种二羧酸的混合物。总体上,该混合物由三种二羧酸组成,尽管杂质可以以通常不超过总混合物的按重量计2.00%的量存在。

[0059] 根据本发明的优选的变体,在本发明中使用的多元羧酸的混合物包含以下酸:己二酸、戊二酸以及琥珀酸。例如,该多元羧酸的混合物包含按重量计从15.00%至35.00%的己二酸、按重量计从40.00%至60.00%的戊二酸以及按重量计从15.00%至25.00%的丁二酸。

[0060] 根据本发明的此第一优选的变体的多元羧酸的混合物可以产生自用于制造己二酸的方法。

[0061] 根据本发明的另一个优选的变体,在本发明中使用的多元羧酸的混合物包含以下酸:甲基戊二酸、乙基琥珀酸以及己二酸。这三种酸可以所有比例存在于该混合物中。例如,该多元羧酸的混合物包含按重量计从60.00%至96.00%的甲基戊二酸、按重量计从3.90%至20.00%的乙基丁二酸以及按重量计从0.05%至20.00%的己二酸。

[0062] 根据本发明的此第二优选的变体的多元羧酸的混合物可以产生自用于制造己二酸的方法。

[0063] 有利地,根据本发明的此第二优选的变体的多元羧酸的混合物可以通过酸水解(优选地通过碱水解)甲基戊二腈、乙基琥珀腈和己二腈的混合物获得,该混合物产生自用于通过丁二烯的氢氰化制造己二腈的方法,己二腈是合成己二胺的重要的中间体。

[0064] 根据本发明所使用的一种或多种多元羧酸,特别是二羧酸和/三羧酸的一些或所有可以处于羧酸衍生物的形式,即处于酸酐、酯、碱金属(例如钠或钾)盐(羧酸盐)、碱土金属(例如钙)盐(羧酸盐)或铵盐(羧酸盐)形式。术语“羧酸酯”在下文中将用来指示如之前所定义的羧酸官能团的衍生物。

[0065] 例如,多元羧酸的混合物可以是包含以下项的混合物:

[0066] -甲基戊二酸(具体地按重量计从60.00%至96.00%,例如按重量计从90.00%至95.50%),

[0067] -乙基丁二酸酐(具体地按重量计从3.90%至20.00%,例如按重量计从3.90%至9.70%),

[0068] -己二酸(具体地按重量计从0.05%至20.00%,例如按重量计从0.10%至0.30%)。

[0069] 多元羧酸的混合物还可以是包含以下项的混合物:

[0070] -甲基戊二酸(具体地按重量计从10.00%至50.00%,例如按重量计从25.00%至40.00%),

[0071] -甲基戊二酸酐(具体地按重量计从40.00%至80.00%,例如按重量计从55.00%至70.00%),

[0072] -乙基丁二酸酐(具体地按重量计从3.90%至20.00%,例如从3.90%至9.70%),

[0073] -己二酸(具体地按重量计从0.05%至20.00%,例如按重量计从0.10%至0.30%)。

[0074] 根据本发明所使用的混合物可以任选地包含杂质。

[0075] 在本发明中使用的多元羧酸在其被添加到滤饼中之前可以任选地被预先中和(特别是通过用碱(例如氢氧化钠或氢氧化钾类型的)对它们预处理)。这使得有可能具体地改变所获得的二氧化硅的pH。

[0076] 这些多元羧酸能够以水溶液的形式使用。

[0077] 优选地,在液化操作期间在本发明的第二实施例中使用的铝化合物C选自碱金属铝酸盐。具体地,该铝化合物是铝酸钠。

[0078] 根据本发明,所使用的铝化合物C(特别是铝酸钠)的量通常是使得铝化合物与在该滤饼中含有的二氧化硅(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。

[0079] 所使用的一种或多种多元羧酸的量通常是使得一种或多种多元羧酸与在该滤饼(在添加至少一种多元羧酸时)中含有的二氧化硅(以 SiO_2 表示)的量的比率为按重量计在0.50%与2.00%之间、优选地按重量计在0.55%与1.75%之间、特别是按重量计在0.60%与1.20%之间、例如按重量计在0.65%与1.25%之间。

[0080] 在本发明中,滤饼可以任选地被洗涤。

[0081] 在液化操作期间或之后,使用多元羧酸的混合物和一系列特定步骤给予所获得的产物它们的特定的特征和特性。

[0082] 该酸化剂和该碱金属硅酸盐M的选择是以本身众所周知的方式进行。

[0083] 通常使用强无机酸诸,如硫酸、硝酸或盐酸、或者还有有机酸,如乙酸、甲酸或碳酸作为酸化剂。

[0084] 该酸化剂可以是稀释的或浓缩的;它的当量浓度可以是在0.4与36N之间,例如在0.6与1.5N之间。

[0085] 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。

[0086] 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碱金属M硅酸盐其中M是钠或钾。

[0087] 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 SiO_2 表示)。

[0088] 优选地,使用硫酸作为酸化剂并使用硅酸钠作为硅酸盐。

[0089] 在其中使用硅酸钠的情况下,后者通常具有的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为在2.0与4.0之间,特别是在2.4与3.9之间,例如在3.1与3.8之间。

[0090] 首先形成包含硅酸盐和电解质的水性原料(步骤(i))。初始原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。

[0091] 术语“电解质”在本文中应理解为其通常所认可的含意,即,电解质是指在溶液中时分解或离解以形成离子或带电微粒的任何离子或分子的物质。作为电解质,可以提及的是来自碱金属盐和碱土金属盐的组的盐,特别是起始硅酸盐金属与酸化剂的盐,例如在硅酸钠与盐酸反应的情况下的氯化钠或,优选地,在硅酸钠与硫酸反应的情况下的硫酸钠。

[0092] 初始原料中的电解质的浓度是(大于0g/l并且)小于17g/l,例如小于14g/l。

[0093] 初始原料中的硅酸盐(以 SiO_2 表示)的浓度是(大于0g/l并且)小于100g/l;优选地,此浓度是小于90g/l,特别是小于85g/l。

[0094] 第二步骤(步骤(ii))在于将酸化剂添加到以上所描述的组合物原料中。

[0095] 进行此添加导致反应介质的pH的相关的下降直到达到至少7.0,通常在7.0与8.0之间。

[0096] 一旦达到所希望的pH值,然后进行酸化剂和硅酸盐的同时添加(步骤(iii))。

[0097] 此同时添加通常以这样一种方式进行使得该反应介质的pH值始终等于(在 ± 0.1 之内)在步骤(ii)之后达到的值。

[0098] 此制备方法包括前面提到的三个操作(a)、(b)和(c)中的一个。

[0099] 在此制备方法的第一变体中(即当它包括操作(a)时),在已经进行了根据之前所描述的步骤(i)、(ii)和(iii)的沉淀之后,有利地进行以下步骤:

[0100] (iv)将至少一种铝化合物A添加到该反应介质中(即添加到获得的反应悬浮液或浆料中),

[0101] (v)将碱性试剂添加到该反应介质中,优选地直至获得pH值在6.5与10.0之间,特别是在7.2与8.6之间的该反应介质,然后

[0102] (vi)将酸化剂添加到该反应介质中,优选地直至获得pH值在3.0与5.0之间,特别是在3.4与4.5之间的该反应介质。

[0103] 步骤(v)可以与步骤(iv)同时进行,或者,优选地,在步骤(iv)之后进行。

[0104] 反应介质的老化可以在步骤(iii)的同时添加之后进行,此老化有可能持续,例如,从1至60分钟,特别是从3至30分钟。

[0105] 在此第一变体中,可能令人希望的是在步骤(iii)与步骤(iv)之间,并且特别是在所述任选的老化之前,将附加量的酸化剂添加到该反应介质中。此添加通常被进行直至获得pH值在3.0与6.5之间,特别是在4.0与6.0之间的该反应介质。

[0106] 在此添加过程中所使用的酸化剂通常与在该方法的第一变体的步骤(ii)、(iii)和(vi)中所使用的相同。

[0107] 反应介质的老化通常是在步骤(v)与步骤(vi)之间进行,例如持续2至60分钟,特别是持续5至45分钟。

[0108] 同样,反应介质的老化通常是在步骤(vi)之后进行,例如持续2至60分钟,特别是持续5至30分钟。

[0109] 在步骤(v)过程中所使用的碱性试剂可以是氨水溶液或,优选地,氢氧化钠溶液。

[0110] 在所述方法的第二变体中(即当它包括操作(b)时),在之前所描述的步骤(i)、(ii)和(iii)之后或者代替之前所描述的步骤(iii),进行步骤(iv),该步骤在于将硅酸盐和至少一种铝化合物A同时添加到该反应介质中。

[0111] 仅在其中铝化合物A是足够酸性的情况下(例如,这可以是当此化合物A是硫酸铝的情况),实际上有可能(但不强制)将步骤(iii)替换为步骤(iv),这意味着实际上步骤(iii)和步骤(iv)然后形成仅单个步骤,该铝化合物A然后充当酸化剂。

[0112] 步骤(iv)的同时添加通常以这样一种方式进行使得该反应介质的pH值始终等于(在 ± 0.1 之内)在步骤(iii)或步骤(ii)之后达到的值。

[0113] 反应介质的老化可以在步骤(iv)的同时添加之后进行,此老化有可能持续,例如,从2至60分钟,特别是从5至30分钟。

[0114] 在此第二变体中,可能令人希望的是在步骤(iv)之后,并且特别是在此任选的老化之后,将附加量的酸化剂添加到该反应介质中。此添加通常被进行直至获得pH值在3.0与6.5之间,特别是在4.0与6.0之间的该反应介质。

[0115] 在此添加过程中所使用的酸化剂通常与在该方法的第二变体的步骤(ii)中所使用的相同。

[0116] 反应介质的老化通常是在酸化剂的此添加之后进行,例如持续1至60分钟,特别是持续3至30分钟。

[0117] 在该制备方法中使用的铝化合物A(特别是在提到的前两种变体中)通常是有机或无机铝盐。

[0118] 作为有机盐的实例,具体可以提及的是羧酸或多元羧酸的盐类,如乙酸、柠檬酸、酒石酸或草酸的盐类。

[0119] 作为无机盐的实例,具体可以提及的是卤化物和卤氧化物(如氯化物或氯氧化物)、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐以及含氧硫酸盐。

[0120] 实际上,铝化合物A可以是以溶液(通常水溶液)的形式使用。

[0121] 优选地,可以使用硫酸铝作为铝化合物A。

[0122] 在此制备方法的第三变体中(即当它包括操作(c)时),在已经进行了之前所描述的步骤(i)和(ii)之后,有利地进行步骤(iii),该步骤在于将酸化剂、硅酸盐和至少一种铝化合物B同时添加到该反应介质中。

[0123] 此同时添加通常以这样一种方式进行使得该反应介质的pH值始终等于(在 ± 0.1 之内)在步骤(ii)之后达到的值。

[0124] 在此第三变体中,可能令人希望的是在步骤(iii)之后,将附加量的酸化剂添加到该反应介质中。此添加通常被进行直至获得pH值在3.0与6.9之间,特别是在4.0与6.6之间的该反应介质。

[0125] 在此添加过程中所使用的酸化剂通常与在步骤(ii)和(iii)中所使用的相同。

[0126] 反应介质的老化通常是在酸化剂的此添加之后进行,例如持续1至60分钟,特别是持续3至30分钟。

[0127] 在第三变体中所使用的铝化合物B通常是碱金属铝酸盐,特别是铝酸钾或,优选地,铝酸钠。

[0128] 铝化合物B通常不同于前面提到的铝化合物A并且通常包括碱金属铝酸盐,特别是铝酸钾或,优选地,铝酸钠。

[0129] 前面提到的铝化合物C通常与铝化合物B相同。

[0130] 反应介质的温度通常是在70℃与98℃之间。

[0131] 根据本发明的一个变体,该反应是在优选地75℃与96℃之间的恒温下进行。

[0132] 根据本发明的另一个(优选的)变体,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70℃与96℃之间并且然后在几分钟内升高温度,优选地高达在80℃与98℃之间的值,将温度维持在该值直到该反应结束;操作(a)或(b)通常在此恒温值下进行。

[0133] 在刚才所描述的步骤结束时,获得了二氧化硅浆料,该浆料随后进行分离(液/固分离)。

[0134] 在根据本发明的制备方法中使用的分离通常包括通过任何适合的方法(例如通过带滤器、真空过滤器或,优选地,压滤器)进行的过滤,紧接着洗涤(如果必要的话)。

[0135] 然后使该滤饼经受液化。根据以上说明,在该液化操作期间或之后加入至少一种多元羧酸。

[0136] 然后干燥该粉碎的滤饼。

[0137] 优选地,在此制备方法中,在液化操作之后获得的沉淀二氧化硅的悬浮液在立即进行干燥之前应具有按重量计不超过24%、尤其是按重量计不超过23%、特别是按重量计不超过22%的固体含量。

[0138] 该干燥可以根据本身已知的任何手段进行。优选地,该干燥通过雾化进行。为此,可以使用任何类型的适合的雾化器,特别是旋转的、喷嘴、液压或二流体雾化器。总体上,当使用压滤器进行该过滤时,使用喷嘴雾化器,并且当使用真空过滤器进行该过滤时,使用旋转雾化器。

[0139] 当使用喷嘴雾化器进行该干燥操作时,然后可以获得的沉淀二氧化硅通常是处于基本上球形珠粒的形式。

[0140] 在此干燥操作之后,任选地有可能在回收的产物上进行研磨步骤;然后可以获得的沉淀二氧化硅通常是处于粉末的形式。

[0141] 当使用旋转式雾化器进行该干燥操作时,然后可以获得的沉淀二氧化硅可能处于粉末的形式。

[0142] 最后,如之前指示的干燥的(特别是通过旋转雾化器)或研磨的产物可以任选地经受团聚步骤,该步骤包括,例如,直接压缩、湿法制粒(即使用粘合剂,如水、二氧化硅悬浮液,等)、挤压或,优选地干燥压实。当使用后者的技术时,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)以便除去包含在其中的空气并且提供更均匀的压实是适宜的。

[0143] 然后通过此团聚步骤可以获得的沉淀二氧化硅通常是处于颗粒的形式。

[0144] 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。

[0145] 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一种或多种多元羧酸和/或对应于所使用的该一种或多种多元羧酸的一种或多种羧酸酯的分子。

[0146] 本发明的一个主题还是一种具有特定特征的沉淀二氧化硅,该沉淀二氧化硅尤其可以作为聚合物组合物的可替代的填充剂使用,该填充剂有利地为这些聚合物组合物提供它们的粘度的降低以及它们的动态特性的改进,同时保持它们的机械特性。

[0147] 在下文中的说明中,BET比表面积是根据在美国化学会志(The Journal of the American Chemical Society),第60卷,第309页,1938年2月中描述的布鲁诺尔-埃米特-泰勒法(Brunauer-Emmett-Teller method),以及对应于标准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)来确定。

[0148] 可以使用碳/硫分析器(如Horiba EMIA 320V2机器)测量以总碳表示的指示为(C)的多元羧酸+相应的羧酸酯的含量。该碳/硫分析器的原理是基于固体样品在感应炉(调节为约170mA)中的氧气流中并且在燃烧促进剂(约2克的钨(特别是Lecocel 763-266)和约1克的铁)的存在下的燃烧。该分析持续大约1分钟。

[0149] 待分析的样品中存在的碳(质量为约0.2克)与氧结合以形成CO₂、CO。这些分解气体随后通过红外探测器分析。

[0150] 将来自该样品的水分和在这些氧化反应过程中产生的水通过穿过包含脱水剂(高氯酸镁)的套筒(cartridge)除去以便不干扰红外测量。

[0151] 结果表示为元素碳的质量百分比。

[0152] 铝的含量,指示为(Al),可以通过波长色散X射线荧光来确定,例如用Panalytical 2400光谱仪或,优选地,用Panalytical MagixPro PW2540光谱仪。通过X射线荧光的测量方法的原理如下:

[0153] -当二氧化硅是处于基本上球形珠粒(微珠粒)或颗粒的形式时,它的研磨是必要的,直到获得均匀的粉末。该研磨可以使用玛瑙研钵(研磨15克二氧化硅大约持续2分钟的时间)或不包含铝的任何类型的研磨机进行,

[0154] -该粉末是在具有40mm的直径带有6μm的聚丙烯膜的容器中,在氦气氛下,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。铝含量的测量(要求最多5分钟)是从Kα线获得的(2θ角度=145°,PE002晶体,550μm准直器,气流探测器,铑管,32kV和125mA)。此线的强度与铝含量成比例。有可能采用使用另一种测量方法,如ICP-AES(电感耦合等离子体-原子发射光谱)进行的预校准。

[0155] 铝含量还可以通过任何其他适合的方法测量,例如在氢氟酸的存在下溶解于水中之后通过ICP-AES。

[0156] 处于酸形式和/或处于羧酸酯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。

[0157] 表面红外分析(通过透射)是在纯产品的粒料上在Brüker Equinox 55光谱仪上进行。该粒料是在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室温下放置在该光谱仪的高真空室(10⁻⁷毫巴)中一小时。采集在高真空下进行(采集

条件：从 400cm^{-1} 至 6000cm^{-1} ；扫描数：100；分辨率： 2cm^{-1} ）。

[0158] 金刚石-ATR分析，在Brüker Tensor 27光谱仪上进行，包括在该金刚石上沉积一铲尖的在玛瑙研钵中预研磨过的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} 。

[0159] 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达因/cm的表面张力 γ 通过Washburn关系计算的(标准DIN 66133)。每种样品的制备如下进行：将每种样品在烘箱中在 200°C 下预干燥2小时。

[0160] 所指示的比率(R)是通过以下关系确定的：

$$[0161] \quad (R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times \frac{(C)}{C_T} \right) \times M_{Al} \right]}{((Al) \times M_{Ac})},$$

[0162] 其中：

[0163] -N是每多元羧酸的羧酸官能团的平均数(例如，如果所有的多元羧酸是二羧酸(或者，相应地三羧酸)，则N是等于2(或者，相应地等于3))，

[0164] -(C)和(Al)是如以上所定义的含量，

[0165] - C_T 是该一种或多种多元羧酸的碳含量，

[0166] - M_{Al} 是铝的分子量，

[0167] - M_{Ac} 是该一种或多种多元羧酸的分子量。

[0168] 该表面能色散分量 γ_s^d 是通过反相气相色谱法确定的。当二氧化硅是处于颗粒的形式时，它的研磨通常是必要的，紧接着筛分，例如在 $106\mu\text{m}$ - $250\mu\text{m}$ 下。

[0169] 用于计算表面能色散分量 γ_s^d 的技术是在 110°C 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)，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。在这种情况下，将柱中的固定相替换为待分析的(固体)材料，在这种情况下是沉淀二氧化硅。关于流动相，它由载气(氦)和根据它们的相互作用能力选择的“探针”分子组成。这些测量是用每一种探针分子依次进行的。对于每一次测量，将每一种探针分子以与甲烷的混合物形式以非常小的量(无限稀释)注入柱中。使用甲烷来确定 t_0 ，该柱的死时间。

[0170] 从该注入的探针的保留时间减去此死时间 t_0 得到其净保留时间(t_N)。

[0171] 这些操作条件，针对无限稀释，是指这些保留时间仅反映了样品相对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_g^0)。

$$[0172] \quad V_g^0 = \frac{D_c J_N}{M_s} \cdot \frac{273.15}{T} \quad \text{式[1]}$$

[0173] 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°C)。此标准量值使得有可能比较结果，无论载气的流速和所使用的固定相的质量。式[1]涉及： M_s 是在该柱中的固体的质量， D_c 是载气的流速并且T是测量温度。

[0174] 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。

[0175]
$$\Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0)$$
 式[2]

[0176] 此量值 ΔG_a 是用于确定表面能色散分量 (γ_s^d) 的起始点。后者是通过绘制表示吸附自由焓的变化 (ΔG_a) 随正烷烃探针的碳数 n_c (如下表所示) 变化的直线获得的。

[0177]	正烷烃探针	n_c
	正己烷	6
[0178]	正庚烷	7
	正辛烷	8
	正壬烷	9
	正癸烷	10

[0179] 然后有可能从 110°C 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) 来确定表面能色散分量 γ_s^d 。

[0180] 然后使表面能色散分量 γ_s^d 通过以下关系与亚甲基的吸附自由焓 $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$ 有关 (Dorris-Gray法, 胶体界面科学杂志 (J. Colloid Interface Sci.), 77 (180), 353-362):

[0181]
$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{\text{CH}_2})^2}{4N_A^2 a_{\text{CH}_2}^2 \gamma_{\text{CH}_2}}$$

[0182] 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确定) (在 20°C 下为 35.6mJ/m^2)。

[0183] 铝的配位 (coordinancy) 是通过固态铝 NMR 确定的。

[0184] 用于测量水吸收的技术通常在于将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一段预定的时间; 该二氧化硅然后与水化合, 这引起样品的质量从初始值 m (在干燥的状态下) 变化至最终值 $m+dm$ 。术语二氧化硅的“水吸收”确切地表示, 特别遍及说明的其余部分, dm/m 比率 (即相对于在干燥状态下的样品的质量, 结合到该样品中的水的质量), 表示为百分比, 对于在测量方法过程中经受以下条件的二氧化硅样品计算的:

[0185] -预干燥: 8小时, 在 150°C 下;

[0186] -水合: 24小时, 在 20°C 下, 并且在 70% 的相对湿度下。

[0187] 所使用的实验方案依次在于:

[0188] -准确称量大约 2克待测试的二氧化硅;

[0189] -将由此称量出的二氧化硅在调节至 105°C 的温度的烘箱中干燥 8小时;

[0190] -确定在此干燥操作之后获得的二氧化硅的质量 m ;

[0191] -将该干燥的二氧化硅在 20°C 下放置在密闭容器 (如干燥器) 内 24小时, 该密闭容器包含水/甘油混合物, 这样使得密闭介质的相对湿度为 70%;

[0192] -测定在此处理 (在 70% 的相对湿度下 24小时) 之后获得的二氧化硅的质量 ($m+dm$), 此质量的测量是在已经从该干燥器移出二氧化硅之后立即进行的, 以便避免在 70% 相

对湿度下的介质与实验室的气氛之间的湿度测量的变化的影响下二氧化硅的质量的任何变化。

[0193] 这些二氧化硅的分散和解团聚能力可以通过以下具体的解团聚测试量化。

[0194] 团聚体的凝聚力是通过在通过超声破碎预先解团聚的二氧化硅的悬浮液上的粒度测量(通过激光衍射)评价的;由此测量了二氧化硅解团聚(从0.1至几十微米的物体的裂解)的能力。超声解团聚使用配备有直径19mm的探针、在80%的最大功率下使用的Vibracell Bioblock超声发生器(600W)进行。粒度测量是采用夫琅和费理论(Fraunhofer theory)在马尔文(Malvern)粒度分析仪(Mastersizer 2000)上通过激光衍射进行。

[0195] 将2克(± 0.1 克)二氧化硅引入50ml烧杯(高度:7.5cm和直径:4.5cm)中并通过添加48克(± 0.1 克)去离子水将重量补足到50克。由此获得了4%的水性二氧化硅悬浮液。

[0196] 然后进行超声解团聚7分钟。

[0197] 粒度测量然后将所有的均匀化的悬浮液引入到粒度分析仪室中进行。

[0198] 在超声解团聚之后,中值直径 ϕ_{50M} (或中值马尔文直径)为使得按体积计50%的颗粒具有小于 ϕ_{50M} 的尺寸并且50%具有大于 ϕ_{50M} 的尺寸。所获得的中值直径值 ϕ_{50M} 成比例地越小,二氧化硅解团聚的能力越高。

[0199] 还有可能以相同的方式通过在通过超声破碎预先解团聚的二氧化硅的悬浮液上的粒度测量(通过激光衍射)来确定马尔文解团聚因子 F_{DM} ;由此测量了二氧化硅解团聚(从0.1至几十微米的物体的裂解)的能力。超声解团聚使用配备有直径19mm的探针、在80%的最大功率下使用的Vibracell Bioblock超声发生器(600W)进行。粒度测量是采用夫琅和费理论(Fraunhofer theory)在马尔文(Malvern)粒度分析仪(Mastersizer 2000)上通过激光衍射进行。

[0200] 将1克(± 0.1 克)二氧化硅引入50ml烧杯(高度:7.5cm和直径:4.5cm)中并通过添加49克(± 0.1 克)去离子水将重量补足到50克。由此获得了2%的水性二氧化硅悬浮液。

[0201] 然后进行超声解团聚7分钟。

[0202] 粒度测量然后将所有的均匀化的悬浮液引入到粒度分析仪室中进行。

[0203] 此解团聚因子是通过比率(10x蓝色激光遮光值/红色激光遮光值)确定,此光密度对应于在引入二氧化硅过程中通过粒度分析仪检测到的真值。

[0204] 此比率(马尔文解团聚因子 F_{DM})是不能被该粒度分析仪检测到的具有小于0.1 μm 的尺寸的颗粒的含量的指示。二氧化硅解团聚的能力越大,此比率成比例地越高。

[0205] pH是根据来源于标准ISO 787/9的以下方法测量的(5%在水中的悬浮液的pH):

[0206] 装置:

[0207] -校准的pH计(读数精度到百分之一)

[0208] -组合的玻璃电极

[0209] -200ml烧杯

[0210] -100ml量筒

[0211] -精确到0.01g之内的天平。

[0212] 程序:

[0213] 将称量到0.01克内的5克的二氧化硅置于200ml烧杯中。然后将95ml水(用带刻度的量筒测量)加入该二氧化硅粉末。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。

[0214] 根据本发明的沉淀二氧化硅的特征在于它具有：

[0215] -在70与240m²/g之间、特别是在100与240m²/g之间的BET比表面积，

[0216] -在70与240m²/g之间，特别是在100与240m²/g之间的CTAB比表面积，

[0217] -按重量计至少0.15%、特别是按重量计至少0.20%的以总碳表示的多元羧酸+相应的羧酸酯的含量(C)，

[0218] -按重量计至少0.9%、特别地按重量计至少1.0%的铝(Al)含量。

[0219] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有在140与200m²/g之间、特别是在140与180m²/g之间的BET比表面积。

[0220] 根据本发明的沉淀二氧化硅尤其可以具有在140与200m²/g之间、特别是在140与180m²/g之间的CTAB比表面积。

[0221] 根据本发明的沉淀二氧化硅尤其可以具有按重量计至少0.24%，特别是按重量计至少0.30%，例如按重量计至少0.35%，的确甚至按重量计至少0.45%的以总碳表示的多元羧酸+相应的羧酸酯的含量(C)。

[0222] 它通常具有按重量计不超过10.00%，特别是按重量计不超过5.00%的多元羧酸+羧酸酯(C)含量。

[0223] 根据本发明的沉淀二氧化硅尤其可以具有按重量计至少1.1%，特别是按重量计至少1.2%的铝(Al)含量。它通常具有按重量计小于10%，特别是按重量计不超过5%的铝(Al)含量。

[0224] 根据本发明的沉淀二氧化硅的特征之一可能在于其孔体积的分布并且具体地是由具有小于或等于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使用的填充剂的有用的孔体积。

[0225] 因此，根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有这样的孔分布使得由直径在175 Å与275 Å之间的孔所产生的孔体积(V2)表示小于60%，优选地小于55%，例如小于50%，的由直径小于或等于400 Å的孔所产生的孔体积(V1)。

[0226] 多元羧酸和/或对应于这些多元羧酸的羧酸酯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)的存在来表示，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)。

[0227] 通常，根据本发明的沉淀二氧化硅在其表面上具有一种或多种沉淀的多元羧酸、特别是上述混合物的多元羧酸，和/或对应于该上述的一种或多种多元羧酸、特别是对应于上述混合物的多元羧酸的一种或多种羧酸酯的分子。

[0228] 例如，它可以在其表面上具有：

[0229] -处于酸形式和/或处于羧酸酯形式的己二酸的分子，

[0230] 以及

[0231] -处于酸形式和/或处于羧酸酯形式的戊二酸的分子，

[0232] 以及

[0233] -处于酸形式和/或处于羧酸酯形式的琥珀酸的分子。

[0234] 例如,它可以在其表面上具有:

[0235] -处于酸形式和/或处于羧酸酯形式的甲基戊二酸的分子,

[0236] 以及

[0237] -处于酸形式和/或处于羧酸酯形式的乙基琥珀酸的分子,

[0238] 以及

[0239] -处于酸形式和/或处于羧酸酯形式的己二酸的分子。

[0240] 根据本发明的此变体的沉淀二氧化硅优选地具有在0.10与3.50之间、尤其是在0.10与2.00之间并且特别是在0.15与1.50之间、例如在0.20与0.80之间的比率(R)。

[0241] 优选地,根据本发明的二氧化硅具有小于70mJ/m²并且尤其是小于65mJ/m²、例如小于50mJ/m²的表面能分散分量 γ_s^d 。

[0242] 此外,根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有通过固态铝NMR确定的铝的配位的具体分布。总体上,根据本发明的二氧化硅的铝原子的按数目计不超过85%,特别是按数目计不超过80%,特别是按数目计在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,也就是说,可以处于四面体位点。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配位,也就是说,可以处于五面体或八面体位点。

[0243] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以具有大于6.0%、特别是大于7.0%、尤其大于7.5%、例如大于8.0%、或者甚至大于8.5%的水吸收。

[0244] 总体上,根据本发明的沉淀二氧化硅具有分散(特别是在弹性体中)和解团聚的高能力。

[0245] 根据本发明的沉淀二氧化硅在用超声解团聚之后可以具有小于5.0 μ m,特别是小于4.5 μ m,例如在2.0与4.5 μ m之间的中值直径 ϕ_{50M} 。

[0246] 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10.0ml,例如大于12.0ml的超声解团聚因子F_{DM}。

[0247] 根据本发明的沉淀二氧化硅通常具有在5.0与8.5之间并且优选地在5.5与8.0之间的pH。

[0248] 根据本发明的沉淀二氧化硅可以处于任何物理状态,也就是说它可以处于基本上球形珠粒(微珠粒)、粉末或颗粒的形式。

[0249] 因此,它可以处于基本上球形珠粒的形式,这些珠粒具有至少80 μ m、优选至少150 μ m、特别是在150与270 μ m之间的平均尺寸;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%的累积筛上物的直径的确定来确定的。

[0250] 它还可以处于具有至少3 μ m、特别是至少10 μ m、优选至少15 μ m的平均尺寸的粉末的形式。

[0251] 它可以处于至少1mm,例如在1与10mm之间,特别是沿其最大尺寸(长度)的轴线,的尺寸的颗粒(通常为基本上平行六面体形状)的形式。

[0252] 根据本发明的二氧化硅优选地是通过之前所描述的方法获得的。

[0253] 有利地,根据本发明的或(能够)通过之前所描述的根据本发明的方法获得的沉淀二氧化硅对其中它们被引入的聚合物(弹性体)组合物赋予了特性的高度令人满意的折中,特别是它们的粘度的降低和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,它们有利地允许在加工/增强/滞后特性的折中方面的改进。优选地,它们具有在聚合物(弹性体)组合物中的分散和解团聚的良好能力。

[0254] 根据本发明的或(能够)通过根据本发明之前所述的方法获得的沉淀二氧化硅可以用在许多应用中。

[0255] 例如,它们可以用作催化剂载体,用作活性材料的吸收剂(特别是用于液体的载体,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,用作增粘剂、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。

[0256] 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。

[0257] 其中它们具体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(尤其是二聚物或三聚物),特别是基于一种或多种弹性体,优选地具有至少一个在-150℃与+300℃之间(例如在-150℃与+20℃之间)的玻璃化转变温度。

[0258] 可以特别提及的是二烯聚合物,特别是二烯弹性体,作为可能的聚合物。

[0259] 例如,可以使用衍生自脂肪族或芳香族单体(包括至少一个不饱和度(诸如,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))的聚合物或共聚物(特别是二聚物或三聚物),聚丙烯酸丁酯,或其混合物;还可以提及的是硅酮弹性体,官能化的弹性体,例如使用贯穿大分子链和/或在其末端的一个或多个处定位的化学基团(例如,使用能够与该二氧化硅的表面反应的官能团)官能化,以及卤化的聚合物。可以提及的是聚酰胺和氟化的聚合物(如聚偏二氟乙烯)。

[0260] 还可以提及的是热塑性聚合物如聚乙烯。

[0261] 该聚合物(共聚物)可以是本体聚合物(共聚物),聚合物(共聚物)胶乳亦或聚合物(共聚物)在水中或在任何其他适合的分散液体中的溶液。

[0262] 作为二烯弹性体,可以提及的是,例如,聚丁二烯(BR)、聚异戊二烯(IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物、或其混合物,并且特别是苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR,特别是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(例如,具有包括在链上、侧位或在链端的极性基团,这些极性基团能够与二氧化硅相互作用)。

[0263] 还可以提及的是天然橡胶(NR)和环氧化的天然橡胶(ENR)。

[0264] 这些聚合物组合物可以用硫硫化(然后获得硫化产品)或特别是用过氧化物或其他交联体系(例如二胺或酚醛树脂)交联。

[0265] 通常,这些聚合物组合物还包括至少一种(二氧化硅/聚合物)偶联剂和/或至少一种遮盖剂;除其他之外,它们还可以包括抗氧化剂。

[0266] 尤其可以使用的偶联剂的非限制性实例包括“对称的”或“不对称的”硅烷多硫化物;更具体地说可以提及双((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(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。还可以提及的是单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物。还可以提及的是具有掩蔽的或游离的硫醇官能团,或具有胺官能团的硅烷。

[0267] 该偶联剂可以预先接枝到聚合物上。

[0268] 它还能够以游离状态(即没有预先接枝)使用或接枝到二氧化硅的表面上。对任选的遮盖剂同样是这种情况。

[0269] 该偶联剂可以任选地与适合的“偶联活化剂”相结合,该偶联活化剂即,当其与此种偶联剂混合时增加后者的效力的化合物。

[0270] 二氧化硅在聚合物组合物中的重量比可以在相当宽的范围内变化。它通常表示一种或多种聚合物的量的按重量计从0.1至3.0倍、特别是按重量计0.1至2.0倍、尤其是按重量计0.2至1.5倍、例如按重量计0.2至1.2倍、或甚至按重量计0.3至0.8倍。

[0271] 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的增强无机填充剂和甚至所有的增强填充剂。

[0272] 然而,根据本发明的这种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,诸如具体地商业上高度可分散的二氧化硅,例如,Z1165MP或Z1115MP,处理过的沉淀二氧化硅(例如,使用阳离子如铝“掺杂的”沉淀二氧化硅,或者使用偶联剂如硅烷处理的沉淀二氧化硅);另一种增强无机填充剂,例如氧化铝,或者甚至增强有机填充剂,尤其炭黑(任选地覆盖有例如二氧化硅的无机层)。根据本发明的二氧化硅然后优选地构成该增强填充剂的所有的按重量计至少50%,或甚至按重量计至少80%。

[0273] 作为非限制性实例,可以提及的是包含至少一种(特别是基于)之前所述的聚合物组合物(尤其是基于上述硫化产品)的最终物品,鞋底(优选在(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,的存在下),地板覆盖物,气体阻隔物,阻燃材料以及还有工程部件,诸如索道辊,用于家用电器的密封件,用于液体或气体管道的密封件,制动系统密封件,管道(柔性的),护套(特别是电缆护套),电缆,引擎托架(engine support),电池隔膜,输送带,传输带或,优选地,轮胎,特别是轮胎胎面(尤其是用于轻型车辆或用于重型货车(例如卡车))。

[0274] 然而,以下实例说明本发明并不限制其范围。

[0275] 实例

[0276] 实例1

[0277] 将以下各项引入到配备有叶轮搅拌系统和加热套的不锈钢反应器中:

[0278] -65.7升的水,

[0279] -1.27kg的 Na_2SO_4 (电解质),

[0280] -40.2kg的硅酸盐($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比等于3.42),具有在20℃下等于 1.230 ± 0.006 的密度。

[0281] 使该溶液达到82℃。然后在搅拌下将硫酸(质量浓度等于7.7%)引入该混合物中直至该反应介质的pH达到8.0的值,以835g/min的流速持续20分钟,并且然后以1502g/min的流速持续15分钟。同时,该混合物的温度增加至92℃。

[0282] 一旦完成酸化,将以上所描述的类型硅酸钠在20分钟内以485g/min的流速引入到该反应介质中,同时引入铝酸钠(Al_2O_3 的含量= $20.5\% \pm 0.5\%$; Na_2O_3 的含量= $19.4\% \pm 0.4\%$)(以54.8g/min的流速)和硫酸(质量浓度等于7.7%)(以被调节以便使该反应介质的pH达到8.0的值并且然后将该pH保持在该值的流速)。

[0283] 在同时添加的20分钟之后,停止硅酸钠和铝酸钠的引入并且继续硫酸的添加,将

流速增加至692g/min以便使该反应介质的pH达到等于6.0的值。

[0284] 该反应的总持续时间为61分钟。

[0285] 在该反应之后由此获得了沉淀二氧化硅的反应浆料,该浆料用压滤机过滤并洗涤以便回收具有按重量计23%的固体含量的二氧化硅滤饼。

[0286] 实例2

[0287] 然后使在实例1中获得的滤饼的一部分(6070g)经受液化操作。

[0288] 在该液化操作过程中,使用了以按质量计34%的MGA混合物(多元羧酸的混合物:按重量计94.8%的甲基戊二酸、按重量计4.9%的乙基琥珀酸酐、按重量计0.2%的己二酸、0.1%的其他)的溶液。

[0289] 由此使在过滤步骤中获得的滤饼在连续剧烈搅拌的反应器中在将35.6克铝酸钠溶液(Al/SiO_2 重量比为0.3%)和46.9克的该MGA溶液(MGA混合物/ SiO_2 重量比为1.0%)同时添加到该滤饼下经受液化操作。

[0290] 随后使用双流体喷嘴雾化器通过在下列流速和温度的平均条件下以1巴的压力通过2.54mm SU5喷嘴(喷雾系统)喷雾该粉碎的滤饼来干燥此粉碎的滤饼(具有按重量计22%的固体含量):

[0291] 平均入口温度:250°C

[0292] 平均出口温度:135°C

[0293] 平均流速:15l/h。

[0294] 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:

[0295]	BET (m^2/g)	151
	多元羧酸 + 羧酸酯的含量 (C) (%)	0.37
	铝 (Al) 含量 (%)	1.4
	比率 (R)	0.19
	CTAB (m^2/g)	161
	γ_s^d (mJ/m^2)	63.4
	V2/V1 (%)	42.0
	水吸收 (%)	10.2
	超声解团聚之后的 $\text{O}_{50\text{M}}$ (μm)	2.0
	超声解团聚之后的 F_{DM}	18.6
	pH	7.54

[0296] 实例3

[0297] 然后使在实例1中获得的滤饼的一部分(6030g)经受液化操作。

[0298] 在该液化操作过程中,使用了以按质量计34%的MGA混合物(多元羧酸的混合物:按重量计94.8%的甲基戊二酸、按重量计4.9%的乙基琥珀酸酐、按重量计0.2%的己二酸、0.1%的其他)的溶液。

[0299] 使在过滤步骤中获得的滤饼在连续剧烈搅拌的反应器中在将6.4克的该MGA溶液(MGA混合物/ SiO_2 重量比为1%)添加到该滤饼下经受液化操作。

[0300] 随后使用双流体喷嘴雾化器通过在下列流速和温度的平均条件下以1巴的压力通

过2.54mm SU5喷嘴(喷雾系统)喷雾该粉碎的滤饼来干燥此粉碎的滤饼(具有按重量计22%的固体含量):

[0301] 平均入口温度:300℃

[0302] 平均出口温度:130℃

[0303] 平均流速:15l/h。

[0304] 然后获得的二氧化硅S2(处于基本上球形珠粒的形式)的特征如下:

[0305]	BET (m ² /g)	148
	多元羧酸 + 羧酸酯的含量 (C) (%)	0.41
	铝 (Al) 含量 (%)	1.0
	比率 (R)	0.3
	CTAB (m ² /g)	152
	γ_s^d (mJ/m ²)	44.6
	V2/V1 (%)	50.8
	水吸收 (%)	10.0
	超声解团聚之后的 ϕ_{50M} (μm)	4.1
	超声解团聚之后的 F_{DM}	15.8
	pH	5.88

[0306] 实例4(对比)

[0307] 然后使在实例1中获得的滤饼的一部分(6020g)经受液化操作。

[0308] 使在过滤步骤中获得的滤饼在连续剧烈搅拌的反应器中在将77.7克的以按质量计7.7%的硫酸溶液添加到该滤饼下经受液化操作。

[0309] 随后使用双流体喷嘴雾化器通过下列流速和温度的平均条件下以1巴的压力通过2.54mm SU5喷嘴(喷雾系统)喷雾该粉碎的滤饼来干燥此粉碎的滤饼(具有按重量计22%的固体含量):

[0310] 平均入口温度:250℃

[0311] 平均出口温度:135℃

[0312] 平均流速:15l/h。

[0313] 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:

[0314]

BET (m ² /g)	177
多元羧酸 + 羧酸酯的含量 (C) (%)	-
铝 (Al) 含量 (%)	1.1
比率 (R)	0.0
CTAB (m ² /g)	157
γ_s^d (mJ/m ²)	97.5
V2/V1 (%)	46.5
水吸收 (%)	10.4
超声解团聚之后的 ϕ_{50M} (μ m)	1.9
超声解团聚之后的 F_{DM}	18.3
pH	6.91

[0315] 实例5

[0316] 弹性体组合物,以每100份弹性体的重量份(phr)表示,其组成在下表I中示出,是在Haake型的密炼机(380ml)中制备的。

[0317] 表I

[0318]

组成	对照物 1	组合物 1	组合物 2
NR (1)	100	100	103
二氧化硅 C1 (2)	55		
二氧化硅 S1 (3)		55	
二氧化硅 S2 (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	1	1
炭黑 (N330)	3	3	3
CBS (8)	1.9	1.9	1.9
TBzTD (9)	0.2	0.2	0.2
硫	1.5	1.5	1.5

[0319] (1) 天然橡胶SMR-CV60 (由Safic-Alcan公司供应)

[0320] (2) 二氧化硅C1 (添加硫酸液化 (实例4-对比))

[0321] (3) 根据本发明的二氧化硅S1 (同时添加铝酸钠和MGA酸的混合物液化 (以上实例2))

[0322] (4) 根据本发明的二氧化硅S2 (添加MGA酸的混合物液化 (以上实例3))

[0323] (5) TESPT (来自法国雷孚斯 (Lehvoss France sarl) 公司的Luvomaxx TESPT)

[0324] (6) N- (1, 3-二甲基丁基) -N-苯基-对苯二胺 (来自富莱克斯 (Flexsys) 公司的

Santoflex 6-PPD)

[0325] (7) 2,2,4-三甲基-1H-喹啉 (来自富莱克斯公司的Permanax TQ)

[0326] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自莱茵化学公司 (company RheinChemie) 的Rhenogran CBS-80)

[0327] (9) 四苄基秋兰姆二硫化物 (来自莱茵化学公司的Rhenogran TBzTD-70)

[0328] 用于制备弹性体组合物的方法:

[0329] 用于制备橡胶组合物的方法是以两个连续的制备阶段进行的。第一阶段包括高温热机械加工的阶段。紧接着是在低于110℃的温度下的机械加的第二阶段。此阶段允许引入硫化体系。

[0330] 该第一阶段是使用密炼机类型的Haake品牌的混合装置 (容量为380ml) 进行的。填充系数为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130℃-160℃的混合物落下 (dropping) 温度。

[0331] 在此分解为两个工序 (pass), 该第一阶段使得有可能在第一工序时结合弹性体并且然后增强填充剂 (分批引入) 连同偶联剂和硬脂酸。对于这一工序, 持续时间为在4与10分钟之间。

[0332] 在冷却该混合物 (低于100℃的温度) 之后, 第二工序使得有可能结合氧化锌和保护剂/抗氧化剂 (特别是6-PPD)。这一工序的持续时间为在2与5分钟之间。

[0333] 在冷却该混合物 (低于100℃的温度) 之后, 该第二阶段允许引入硫化体系 (硫和促进剂, 如CBS)。它是在预热至50℃的开放式炼胶机中进行的。这一阶段的持续时间为在2与6分钟之间。

[0334] 每种最终混合物随后以厚度为2-3mm的片的形式压延。

[0335] 对所获得的这些“粗”混合物的流变特性的评估使得有可能优化硫化时间和硫化温度。

[0336] 然后测量在固化最佳条件 (T98) 下硫化的混合物的机械和动态特性。

[0337] 流变特性

[0338] -粗混合物的粘度:

[0339] 门尼一致性是使用MV 2000流变仪以及还有根据标准NF ISO 289的门尼应力-弛豫速率的确定在100℃下对处于粗状态的组合物测量的。

[0340] 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。该试验是在制备这些粗混合物之后和然后在23℃+/-3℃的温度下老化3周之后进行的。

[0341] 表II

[0342]

参考		对照物 1	组合物 1	组合物 2
ML (1+4) – 100°C	初始	58	57	56
门尼松弛	初始	0.472	0.468	0.501
ML (1+4) – 100°C	21 天后 (23 ± 3°C)	66	59	60
门尼松弛	21 天后 (23 ± 3°C)	0.401	0.468	0.459

[0343] 发现相对于对照混合物(对照物1),本发明的二氧化硅S1和二氧化硅S2(组合物1和组合物2)使得有可能保存初始粗粘度值。

[0344] 还发现在储存3周之后,相对于对照混合物(对照物1),本发明的二氧化硅S1和二氧化硅S2(组合物1和组合物2)允许降低的粗粘度的降低。

[0345] 在使用含有二氧化硅的橡胶混合物的情况下,这种类型的随时间推移的行为对本领域技术人员具有很大用途。

[0346] -这些组合物的流变测定:

[0347] 这些测量是对处于粗形式的组合物进行的。有关流变试验(根据标准NF ISO 3417使用Monsanto ODR流变仪在150°C下进行的)的结果在表III中给出。

[0348] 根据此试验,将试验组合物放置在调节在150°C的温度的试验室中30分钟,并测量了通过该组合物抵抗包括在该试验室中的双锥形转子的低振幅(3°)振荡的阻力矩,该组合物完全装满所考虑的室。

[0349] 从扭矩随时间变化的曲线确定以下:

[0350] -最小扭矩(T_{min}),其反映了在所考虑的温度下的组合物的粘度;

[0351] -最大扭矩(T_{max});

[0352] -Δ扭矩(ΔT=T_{max}-T_{min}),其反映了通过交联体系和(如果需要)偶联剂的作用所引起的交联度;

[0353] -获得对应于98%的完全硫化的硫化状态所必需的时间T₉₈(此时间被视为硫化最佳条件);

[0354] -以及焦化时间TS₂,对应于为了在所考虑的温度(150°C)下具有超过最小扭矩2点的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实施原混合物而不引发硫化(该混合物在TS₂下及以上固化)。

[0355] 所获得的结果在表III中示出。

[0356] 表III

[0357]

组合物	对照物1	组合物1	组合物2
T _{min} (dN.m)	13.2	11.8	12.0
T _{max} (dN.m)	84.9	86.9	86.5
Δ 扭矩 (dN.m)	71.7	75.1	74.5
TS ₂ (min)	6.9	7.8	7.7

T98 (min)	12.5	15.1	14.3
-----------	------	------	------

[0358] 发现相对于对照混合物(对照物1),使用本发明的二氧化硅S1和二氧化硅S2(组合物1和组合物2)使得有可能降低最小粘度(粗粘度的改进的标志),而不损害硫化行为。

[0359] 还发现相对于对照混合物(对照物1),使用本发明的二氧化硅S1和二氧化硅S2(组合物1和组合物2)使得有可能改进焦化时间TS2。

[0360] 硫化产品的机械特性:

[0361] 这些测量是在对于150℃的温度最佳硫化的组合物(T98)上进行的。

[0362] 单向拉伸试验是根据标准NF ISO 37的说明用H2型的试验样品以500mm/min的速率在英斯特朗(Instron) 5564机器上进行的。对应于在x%拉伸应变下测量的应力的x%模量和极限强度是以MPa表示;断裂伸长率是以%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。

[0363] 硫化产品的肖氏A硬度测量是根据标准ASTM D 2240的说明进行的。给出的值是在15秒测量。

[0364] 所测量的特性整理在表IV中。

[0365] 表IV

[0366]

组合物	对照物1	组合物1	组合物2
10%模量(MPa)	0.8	0.9	0.8
100%模量(MPa)	3.5	4.0	3.7
300%模量(MPa)	14.8	15.9	15.5
极限强度(MPa)	29.0	29.4	29.3
断裂伸长率(%)	523	516	525
RI	4.2	4.0	4.2
肖氏A硬度-15s(pts)	70	70	69

[0367] 发现相对于用对照混合物所获得的,从本发明得到的组合物(组合物1和组合物2)具有机械特性的良好的折中。

[0368] 使用本发明的二氧化硅S1和二氧化硅S2(组合物1和组合物2)使得有可能改进300%模量值,同时保持相当于对照混合物(对照物1)的增强水平,而不损害强度或断裂伸长率特性。

[0369] 硫化产品的动态特性:

[0370] 动态特性是根据标准ASTM D5992在粘度分析仪(Metravib VA3000)上测量的。

[0371] 对硫化的样品(具有95mm²的截面和14mm的高度的柱形试验样本)记录损耗因数(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±2%的交替压缩的正弦应变。这些测量在60℃下并且在10Hz的频率下进行。

[0372] 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试验样本)的损耗因数(tanδ最大返回)的值。使该样品在60℃的温度下和10Hz的频率下经受双交替正弦剪切应变。应变幅度扫描过程是根据向外-返回(outward-return)循环进行的,从0.1%至50%向外行进并且然后从50%至0.1%返回。

[0373] 因此,在表V中呈现的这些结果是压缩复模量(E*,60℃,10Hz)和损耗系数(tanδ,

60℃,10Hz)。

[0374] 表V

[0375]

组合物	对照物1	组合物1	组合物2
E*,60℃,10Hz (MPa)	9.1	8.9	8.9
Tanδ,60℃,10Hz	0.080	0.080	0.082
Tanδ最大返回,60℃,10Hz	0.133	0.121	0.119

[0376] 相对于对照混合物(对照物1),使用本发明的二氧化硅S1和二氧化硅S2(组合物1和组合物2)使得有可能改进损耗因数的最大值,而不损害其他动态特性。

[0377] 检查多个表II至V显示出相对于对照组合物(对照物1),根据本发明的组合物(组合物1和组合物2)使得有可能获得良好的加工/增强/滞后特性的折中。