



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I657046 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：104105163

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl. : C01B33/193 (2006.01)

C09C1/28 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/14

歐洲專利局

14305196.9

(71)申請人：法商隆迪亞營運公司 (法國) RHODIA OPERATIONS (FR)

法國

(72)發明人：波伊凡 賽德利克 BOIVIN, CEDRIC (FR)；蓋 勞倫 GUY, LAURENT (FR)；培

林 艾瑞克 PERIN, ERIC (FR)；拉米里 奇拉尼 LAMIRI, KILANI (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103097295A

US 2009/0214449A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

製備沈澱二氧化矽之方法，沈澱二氧化矽及其用途，特別是用於聚合物之增強

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PRECIPITATED SILICAS, PRECIPITATED SILICAS AND THEIR USES, IN PARTICULAR FOR THE REINFORCEMENT OF POLYMERS

(57)摘要

本發明涉及一種用於製備新穎的沈澱二氧化矽之方法，其中：使一矽酸鹽與一種酸化劑反應，以便獲得一種二氧化矽懸浮液；過濾所述二氧化矽懸浮液，以便獲得一濾餅；使所述濾餅在不存在鋁化合物下經受一液化操作；其中在該液化操作期間或之後將多元羧酸的一混合物添加到該濾餅中。本發明還涉及新穎的沈澱二氧化矽以及它們之用途。

The invention relates to a process for the preparation of a novel precipitated silica, wherein: a silicate is reacted with an acidifying agent, so as to obtain a silica suspension; said silica suspension is filtered, so as to obtain a filter cake; said filter cake is subjected to a liquefaction operation, in the absence of an aluminium compound; wherein a mixture of polycarboxylic acids is added to the filter cake, during or after the liquefaction operation.

It also relates to novel precipitated silicas and to their uses.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製備沈澱二氧化矽之方法，沈澱二氧化矽及其用途，特別是用於聚合物之增強

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PRECIPITATED
SILICAS, PRECIPITATED SILICAS AND THEIR USES, IN
PARTICULAR FOR THE REINFORCEMENT OF POLYMERS

本申請要求於2014年2月14日提交的歐洲申請案號14305196.9之優先權，出於所有目的將該申請案之全部內容藉由引用結合在此。

【技術領域】

本發明涉及一用於製備沈澱二氧化矽之方法，涉及沈澱二氧化矽及其應用，如聚合物中的增強填充劑材料。具體地本發明涉及一用於製備沈澱二氧化矽之方法，該方法包括使用多元羧酸之混合物。

【先前技術】

沈澱二氧化矽長期以來已經被用作聚合物材料中並且，特別是，彈性體中的白色增強填充劑。

根據一通用方法，沈澱二氧化矽是藉由一反應製備的，藉由該反應矽酸鹽（如鹼金屬的矽酸鹽，例如矽酸鈉）用一酸化劑（如硫酸）沈澱，緊接著藉由過濾分離所得到的固體。由此獲得一濾餅，通常使該濾餅在乾燥（通常藉由霧化）之前經受一液化操作。若干種方法可以用於二氧化矽之沈澱：值得注意地，將一酸化劑添加到矽酸鹽的沈積物中，或將部分或全部酸化劑和矽酸鹽同時添加到已經存在於容器中之水或矽酸鹽沈積物中。

之前已經例如在 **WO 2006/125927**（羅地亞化學公司（RHODIA

S

CHIMIE)) 30/11/2006中揭露了在沈澱二氧化矽的製備中使用羧酸，WO 2006/125927揭露了在液化濾餅的步驟之前或之後使用羧酸。然而，WO 2006/125927沒有揭露使用多元羧酸之混合物。

現已發現在液化濾餅的步驟期間或之後使用多元羧酸之混合物提供了沈澱二氧化矽，當在聚合物組合物中使用時，該沈澱二氧化矽提供了相對於之前已知的沈澱二氧化矽降低的粘度以及相似的或改進的動態和機械特性。

【發明內容】

本發明的一第一目的是一用於生產沈澱二氧化矽之方法，該方法包括以下步驟：

- 使至少一種矽酸鹽與至少一種酸化劑反應，以提供一種二氧化矽懸浮液；
- 使所述二氧化矽懸浮液經受過濾以提供一個濾餅；
- 使所述濾餅經受一個液化步驟，在不添加一種鋁化合物下進行所述液化步驟，以獲得一種沈澱二氧化矽的懸浮液；以及
- 可隨意地，乾燥在該液化步驟之後獲得的沈澱二氧化矽；

其中將多元羧酸的一混合物在該液化步驟期間或之後添加到該濾餅中。

根據本發明之方法，該濾餅經受一液化步驟，在該液化步驟期間或之後將多元羧酸的一混合物添加到該濾餅中。在不將一鋁化合物添加到該濾餅下進行該液化步驟。即，在該液化操作之前、期間或之後沒有將鋁化合物添加到該濾餅中。

術語“液化”在此旨在指示一過程，其中將一固體（即濾餅）轉變為一流體狀物質。表述“液化步驟”、“液化操作”或“分解”可互換地旨在指示一過程，其中將該濾餅轉化為一可流動的懸浮液，該懸浮液然後可以容易地進行乾燥。在該液化步驟之後，該濾餅呈一可流動的、

流體狀形式並且沈澱二氧化矽呈懸浮形式。

經受了液化步驟的濾餅可以是多於一種濾餅的一混合物，每一種濾餅是從過濾從沈澱步驟獲得的二氧化矽懸浮液，或該二氧化矽懸浮液的一部分獲得的。該濾餅可以可隨意地在液化步驟之前進行洗滌或沖洗。

根據本發明的一第一較佳的實施方式，在液化步驟期間將該多元羧酸的混合物添加到該濾餅中。該液化步驟典型地進一步包括一機械處理，該機械處理導致懸浮液中的二氧化矽的粒度的減小。所述機械處理可以藉由使該濾餅穿過一膠體型研磨機或球磨機來進行。

將在液化步驟之後獲得的混合物，在下文中稱為“沈澱二氧化矽的懸浮液”，隨後較佳的是進行乾燥，典型地藉由噴霧乾燥。

根據本發明的一第二實施方式，使濾餅首先經受如上所述的一液化步驟，例如經受機械處理，以便獲得一種沈澱二氧化矽的懸浮液。然後將多元羧酸的一混合物添加到該沈澱二氧化矽的懸浮液中，即添加到分解的濾餅中。由此獲得的沈澱二氧化矽可以隨後進行乾燥，例如藉由噴霧乾燥。

根據本發明之方法，在液化步驟期間或之後將多元羧酸的一混合物添加到該二氧化矽中。

表述“多元羧酸”在此用來指的是包含至少兩個羧酸官能團之羧酸。表述“羧酸官能團”在此以其通常含義使用，用來指的是-COOH官能團。

適用於本發明之方法之多元羧酸可以具有兩個、三個、四個或甚至多於四個羧酸官能團。較佳的是，適用於本發明的方法的多元羧酸選自由以下項組成之群組：二羧酸和三羧酸。

適合的多元羧酸是直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的、具有從2至20個碳原子的脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸。多元羧酸可以可隨

意地包含羥基官能團和/或鹵素原子。

脂肪族多元羧酸在主鏈中可以可隨意地包含多個雜原子，例如 N、S。典型地，該等多元羧酸選自由以下項組成之群組：直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的、具有從2至16個碳原子之脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸。

在脂肪族多元羧酸中，可以提及的是直鏈多元羧酸，飽和或不飽和的、具有從2至14個碳原子，較佳的是具有從2至12個碳原子。適合的多元羧酸可以具有2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12個碳原子。適合的多元羧酸可以有利地具有4、5、6、7、8、9或10個碳原子，較佳的是4、5、6、7、或8個碳原子。例如，多元羧酸可以具有4、5或6個碳原子。

值得注意地，適合的直鏈脂肪族多元羧酸之非限制性實例是選自由以下各項組成的組中之酸：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、癸二酸。

在支鏈多元羧酸中，可以提及的是甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、草醯琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸。為避免疑義，表述“甲基戊二酸”在此用來指示2-甲基戊二酸和3-甲基戊二酸二者，以及這兩種異構體呈任何比例的混合物。表述“2-甲基戊二酸”在此用來指示該化合物的 (S) 和 (R) 這兩種形式以及它們的消旋混合物。

在不飽和的多元羧酸中，可以提及的是馬來酸、富馬酸、衣康酸、粘康酸、烏頭酸、愈傷酸、戊烯二酸。

在包含羥基官能團之多元羧酸中，可以提及的是蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸、酒石酸。

芳香族多元羧酸典型地具有從6至20個碳原子。在芳香族多元羧酸中，可以提及的是苯二甲酸類，即鄰苯二甲酸 (phthalic acid)、對

苯二甲酸（*ortophthalic acid*）和間苯二甲酸，均苯三酸，偏苯三酸。

較佳的是，用於本發明方法之多元羧酸選自由以下項組成之群組：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、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸、酒石酸。

該等多元羧酸可以方便地選自由以下項組成之群組：己二酸、琥珀酸、乙基琥珀酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及檸檬酸。

可替代地，該等多元羧酸可以選自由以下項組成之群組：草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸、酒石酸。較佳的是，該等多元羧酸可以選自由以下項組成之群組：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸、酒石酸。甚至更佳的是，該等多元羧酸可以選自由以下項組成之群組：琥珀酸、戊二酸、己二酸、甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸、酒石酸。

在液化步驟期間或之後使用的多元羧酸之混合物包含至少兩種如以上所定義之多元羧酸。該混合物可以包含兩種、三種、四種或甚至多於四種多元羧酸。典型地，該混合物包含兩種多元羧酸。較佳的是，該混合物包含三種如以上所定義的多元羧酸。更佳的是，該混合物包含三種選自由二羧酸和三羧酸組成的組之多元羧酸。

在一有利的實施方式中，該混合物包含三種多元羧酸，較佳的是三種二羧酸。典型地，該混合物由三種二羧酸組成，儘管雜質可以典型地不超過多元羧酸的總混合物的2.00 wt%之量存在。

在所述實施方式的一第一方面中，該混合物包含己二酸、戊二酸和琥珀酸。這三種酸可以任何比例存在於該混合物中。

典型地，己二酸在該混合物中的量是等於或大於15.00 wt%，較佳的是等於或大於20.00 wt%；己二酸的量通常是等於或小於35.00 wt%，較佳的是等於或小於30.00 wt%。

戊二酸的量典型地是等於或大於40.00 wt%，較佳的是等於或大於45.00 wt%並且等於或小於65.00 wt%，較佳的是等於或小於60.00 wt%。

琥珀酸在該混合物中的量是等於或大於13.00 wt%，較佳的是等於或大於15.00 wt%並且等於或小於28.00 wt%，較佳的是等於或小於25.00 wt%。該等百分比指的是該混合物中的多元羧酸之總量。這樣一混合物可以有利地從一用於製造己二酸之方法獲得。

在所述實施方式的一第二方面中，該混合物包含甲基戊二酸、乙基琥珀酸和己二酸。這三種酸可以任何比例存在於該混合物中。

較佳的是，該混合物相對於乙基琥珀酸和己二酸之總組合重量包含主要比例的甲基戊二酸。典型地，甲基戊二酸在該混合物中的量是至少50.00 wt%；較佳的是它是等於或大於60.00 wt%、更佳的是等於或大於80.00 wt%、更佳的是等於或大於90.00 wt%。甲基戊二酸在該混合物中的量是等於或小於97.00 wt%、較佳的是等於或小於96.00 wt%、更佳的是等於或小於95.50 wt%。

乙基琥珀酸之量通常是等於或大於3.00 wt%，較佳的是等於或大於3.50 wt%，更佳的是等於或大於3.90 wt%並且等於或小於20.00 wt%，較佳的是等於或小於12.00 wt%，更佳的是等於或小於9.70 wt%。

己二酸在該混合物中之量是等於或大於0.05 wt%，較佳的是等於或大於0.08 wt%，更佳的是等於或大於0.10 wt%並且等於或小於20.00

wt%，較佳的是等於或小於10.00 wt%，更佳的是等於或小於5.00 wt%。

在該混合物中之甲基戊二酸可以是2-甲基戊二酸。可替代地，該甲基戊二酸可以是3-甲基戊二酸。還可替代地，在該混合物中的甲基戊二酸可以是2-甲基戊二酸和3-甲基戊二酸的一混合物，這兩者呈任何比例。

以上所定義的多元羧酸之混合物可以有利地藉由水解（酸性或鹼性）一種包含甲基戊二腈、乙基琥珀腈和己二腈之混合物獲得。所述混合物可以方便地從如本領域中已知的藉由丁二烯的氫氰化製備己二腈之方法中得到。

在任何多元羧酸混合物中，羧酸官能團的一部分或全體可以呈一羧酸衍生物的形式，即呈酸酐、酯、或鹽的形式，例如鹼金屬（如鈉或鉀）的鹽或銨鹽。術語“羧酸酯”在下文中將用來指示如以上所定義的羧酸官能團之衍生物。

因此，在一第一實施方式中，在本發明之方法中使用的多元羧酸之混合物可以包含：

- 甲基戊二酸，典型地從60.00 wt%至96.00 wt%，例如從90.00 wt%至95.50 wt%；
- 乙基琥珀酸酐，典型地從3.50 wt%至20.00 wt%，例如從3.90 wt%至9.70 wt%；以及
- 己二酸，典型地從0.05 wt%至20.00 wt%，例如從0.10 wt%至0.30 wt%。

在一可替代的、有利的組合物中，在本發明之方法中使用的多元羧酸之混合物可以包含：

- 甲基戊二酸，典型地從10.00 wt%至50.00 wt%，例如從25.00 wt%至40.00 wt%；

- 甲基戊二酸酐，典型地從40.00 wt%至80.00 wt%，例如從55.00 wt%至70.00 wt%；
- 乙基琥珀酸酐，典型地從3.50 wt%至20.00 wt%，例如從3.90 wt%至9.70 wt%；以及
- 己二酸，典型地從0.05 wt%至20.00 wt%，例如從0.10 wt%至0.30 wt%。

在以上組合物中，甲基戊二酸酐可以是2-甲基戊二酸酐、3-甲基戊二酸酐或這兩者之混合物。

在本發明中使用的多元羧酸在本發明之方法中使用之前可以可隨意地被中和，例如藉由與鹼（如NaOH或KOH）反應。這允許改變所得到的二氧化矽的pH。

可以在該方法的液化步驟期間或之後將至少兩種多元羧酸的混合物以一水溶液的形式添加到濾餅中。

在本發明之方法中添加到濾餅中的多元羧酸的混合物之量，相對於在該濾餅中的二氧化矽的量（以SiO₂表示）計算，通常是至少0.50 wt%、甚至至少0.60 wt%、較佳的是至少0.70 wt%、更佳的是至少0.75 wt%。添加到濾餅中的多元羧酸的混合物的量相對於在該濾餅中的二氧化矽的量（以SiO₂表示）典型地不超過2.50 wt%、較佳的是2.00 wt%、更佳的是1.75 wt%，並且甚至更佳的是它不超過1.50 wt%。添加到濾餅中的多元羧酸的混合物的量相對於在該濾餅中的二氧化矽的量（以SiO₂表示）典型地可以是在從0.50 wt%至2.00 wt%，甚至從0.60 wt%至1.75 wt%的範圍內。

典型地乾燥在液化步驟結束時獲得的沈澱二氧化矽懸浮液。乾燥可以使用本領域中已知的任何手段進行。較佳的是，乾燥藉由噴霧乾燥進行。為此目的，可以使用任何適合類型的噴霧乾燥器，尤其是渦輪噴霧乾燥器或噴嘴噴霧乾燥器（液壓或雙流體噴嘴）。一般而

言，當藉由一壓濾器進行過濾時，使用一噴嘴噴霧乾燥器，並且當藉由一真空過濾器進行該過濾時，使用一渦輪噴霧乾燥器。

當使用一噴嘴噴霧乾燥器時，沈澱二氧化矽通常是呈大致球形珠粒的形式。

在乾燥後，然後可以在回收的產物上進行一研磨步驟。然後可以獲得的沈澱二氧化矽總體上是呈粉末的形式。當使用一渦輪噴霧乾燥器時，該沈澱二氧化矽典型地是呈粉末的形式。

可以可隨意地使如以上所指示的乾燥的沈澱二氧化矽（尤其是藉由渦輪噴霧乾燥器）或研磨的沈澱二氧化矽經受一附聚步驟。所述附聚步驟例如由以下各項組成：直接壓縮、濕法制粒（也就是說借助於一種粘合劑如水，二氧化矽懸浮液，等）、擠出或，較佳的是，乾燥壓實。在該附聚步驟之後然後可以獲得的二氧化矽總體上是呈顆粒的形式。

本發明的一第二目的是一用於製備沈澱二氧化矽之具體方法。所述方法包括以下通用步驟：一矽酸鹽與一酸化劑之間的沈澱反應，由此獲得了一種二氧化矽懸浮液，緊接著分離和乾燥此懸浮液。

為本發明之第二目的之方法包括以下步驟：

(i) 在一容器中提供參與該反應的矽酸鹽的總量的至少一部分和一電解質，最初存在於所述容器中的矽酸鹽之濃度（以 SiO_2 表示）為小於100 g/l並且，較佳的是，最初存在於所述容器中的電解質之濃度為小於19 g/l；

(ii) 將一定量的一酸化劑添加到所述容器中以獲得至少7.0，特別是在7.0與8.5之間的該反應介質的pH值；

(iii) 將一酸化劑以及，如果適當的話，剩餘量的矽酸鹽同時進一步添加到該反應介質中以獲得一種二氧化矽懸浮液；

(iv) 使所述二氧化矽懸浮液經受過濾以提供一濾餅；

5

(v) 使所述濾餅經受一液化步驟，所述液化步驟在不存在一鋁化合物下進行，以獲得一沈澱二氧化矽的懸浮液；以及

(vi) 可隨意地，乾燥在該液化步驟之後獲得的沈澱二氧化矽；其中在該液化步驟期間或之後將多元羧酸的一混合物添加到該濾餅中。

使在過濾步驟結束時獲得的濾餅經受一液化操作。在不存在添加到該濾餅中的鋁化合物下進行該液化步驟。由此獲得的濾餅表現出最多30 wt%、較佳的是最多25 wt%之固體含量。

以上對於根據本發明之第一目的之方法所提供的所有定義和選項同等地適用於第二目的之方法。

該酸化劑和該矽酸鹽的選擇是以一本領域中眾所周知之方式進行。通常使用一種強無機酸，如硫酸、硝酸或鹽酸作為酸化劑。可替代地，在該方法的此步驟中還可以使用一有機酸，如乙酸、甲酸或碳酸。

該酸化劑可以是稀釋的或濃縮的；該酸濃度可以是在0.4與36.0 N之間，例如在0.6與1.5 N之間。

具體地，在其中該酸化劑是硫酸情況下，其濃度可以是在40與180 g/l之間，例如在60與130 g/l之間。

在該方法中可以使用任何常見形式的矽酸鹽，如偏矽酸鹽、二矽酸鹽並且有利地鹼金屬矽酸鹽、特別是矽酸鈉或矽酸鉀。

最初存在於該容器中之矽酸鹽常規地具有的濃度（以 SiO_2 表示）為在40與330 g/l之間，例如在60與300 g/l之間。

較佳的是，該矽酸鹽是矽酸鈉。當使用矽酸鈉時，它通常表現出的按重量計 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 之比為在2.0與4.0之間，特別是在2.4與3.9之間，例如在3.1與3.8之間。

在階段 (i) 期間中，將一矽酸鹽和一電解質最初裝填到一適當

的反應容器中。最初存在於該容器中的矽酸鹽的量有利地僅表示參與反應之矽酸鹽總量的一部分。

術語“電解質”在本說明書中應理解為通常所認可的，也就是說它是指任何離子或分子物質，當在溶液中時，該物質分解或離解以形成離子或帶電微粒。作為適合的電解質可以提及的是鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽，特別是該起始矽酸鹽金屬與該酸化劑的鹽，例如在矽酸鈉與鹽酸的反應的情況下之氯化鈉或，較佳的是，在矽酸鈉與硫酸的反應的情況下之硫酸鈉。

根據此製備方法的一特徵，在該容器中的電解質之初始濃度為小於 19 g/l，特別是小於 18 g/l，尤其是小於 17 g/l，例如小於 15 g/l；同時通常為大於 6 g/l。

根據此方法的另一個特徵，在該容器中的矽酸鹽之初始濃度（以 SiO_2 表示）為小於 100 g/l。較佳的是，該濃度為小於 80 g/l，特別是小於 70 g/l。具體地，當用於中和的酸具有高濃度（特別是大於 70%）時，則可取的是用小於 80 g/l 的在該容器中的矽酸鹽之初始濃度（以 SiO_2 表示）操作。

在該方法的階段 (ii) 中添加酸化劑導致反應介質 pH 之降低。進行酸化劑的添加直到該反應介質之 pH 值達到至少 7.0、特別是在 7.0 與 8.5 之間、例如在 7.5 與 8.5 之間。

一旦已經達到所希望的 pH 值，並且在其中矽酸鹽的總量的僅一部分最初存在於該容器中的方法的情況下，然後有利地在階段 (iii) 中進行酸化劑和剩餘量的矽酸鹽的同時添加。

此同時添加總體上以這樣一種方式進行，即，使得該反應介質之 pH 值始終等於（在 ± 0.1 以內）階段 (ii) 結束時所達到的值。

在階段 (iii) 結束後並且特別是在上述同時添加酸化劑和矽酸鹽之後，在階段 (iii) 結束時獲得的相同 pH 下，可以進行所得到的反應

介質（水性懸浮液）之老化。此步驟通常是在攪拌該懸浮液下進行的，例如持續2至45分鐘，特別是持續3至30分鐘。

不僅當矽酸鹽的總量的僅一部分最初存在時，而且當矽酸鹽的總量存在時，有可能在沈澱之後，在一可隨意的隨後階段中，將附加量的酸化劑添加到該反應介質中。通常進行此添加直到獲得在3.0與6.5之間、較佳的是在4.0與6.5之間的pH值。

該反應介質之溫度通常是在75°C與97°C之間，較佳的是在80°C與96°C之間。

根據此製備方法的一第一方面，該反應是在75°C與97°C之間的恒定溫度下進行。根據此方法的一可替代的方面，該反應結束時的溫度高於該反應開始時之溫度。因此，較佳的是將該反應開始時之溫度保持在75°C與90°C之間；然後，較佳的是將該溫度增加至高達在90°C與97°C之間的值，將溫度保持在該值直到該反應結束。

在如以上所描述的步驟 (i) 至 (iii) 結束時，獲得了一種二氧化矽懸浮液。隨後進行一液/固分離步驟。該方法的後續步驟可以與為本發明第一目的之方法之步驟相同。

分離步驟通常包括藉由任何適合的方法（例如藉由帶濾器、真空過濾器或，較佳的是，壓濾器）進行的過濾，如果必要的話，緊接著一洗滌操作。在過濾步驟結束時獲得了一濾餅。

然後使該濾餅經受一液化操作。根據本發明，在該液化操作期間或之後加入一包含至少兩種如上所定義的多元羧酸之混合物。

較佳的是，在此製備方法中，在該液化步驟之後獲得的沈澱二氧化矽的懸浮液（在立即對其進行乾燥之前）顯示出最多25 wt%，特別是最多24 wt%，尤其是最多23 wt%，例如最多22 wt%的固體含量。

隨後乾燥分解的濾餅。乾燥可以根據如以上所描述的本領域中

已知的任何手段進行。

可以使該乾燥的或研磨的產物可隨意地經受如以上所描述的一附聚步驟。在該附聚步驟之後獲得的沈澱二氧化矽總體上以顆粒形式存在。

本發明還涉及藉由根據本發明之方法獲得的沈澱二氧化矽。

總體上，本發明之沈澱二氧化矽在其表面上顯示出多元羧酸和/或對應於在該方法中使用的多元羧酸的羧酸酯的混合物之分子。

相應地，本發明的另一個目的因此是一組合物，該組合物包含沈澱二氧化矽和至少兩種多元羧酸或其衍生物之混合物。

關於用於製備沈澱二氧化矽之方法涉及以上所定義的多元羧酸、它們的衍生物以及它們的混合物的性質的所有定義和選項同等地適用於本發明之沈澱二氧化矽。

本發明之沈澱二氧化矽可以特別用作聚合物組合物之填充劑，有利地對它們提供熔體粘度之降低。相比包含先前技術的沈澱二氧化矽的相應的聚合物組合物之動態和機械特性，當沒有改進時，所述聚合物組合物的動態和機械特性通常保持不變。

根據本發明之沈澱二氧化矽顯示出按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的多元羧酸和/或相應的羧酸酯的混合物之總含量（C），以總碳表示。多元羧酸和/或相應的羧酸酯的含量（C）可以是按重量計至少0.25%，特別是按重量計至少0.30%，例如按重量計至少0.35%，的確甚至按重量計至少0.45%。以總碳表示的多元羧酸和/或相應的羧酸酯之含量（C）不特別受限制，儘管它典型地不超過按重量計10.00%，具體地它不超過按重量計5.00%。

可以使用一碳/硫分析器（如Horiba EMIA 320 V2）測量多元羧酸和/或相應的羧酸酯的混合物之總含量，指示為（C），以總碳表示。該碳/硫分析器的原理是基於固體樣品在一感應爐（調節為約170

S

mA) 中的氧氣流中和在燃燒促進劑 (約2克的鎢 (特別是 Lecocel 763-266) 和約1克的鐵) 的存在下的燃燒。待分析的樣品中存在的碳 (重量為約0.2克) 與氧氣結合以形成 CO_2 、 CO 。該等氣體隨後藉由紅外探測器分析。將來自該樣品的水分和在該等氧化反應過程中產生的水藉由穿過一包含脫水劑 (高氯酸鎂) 之連接柱除去以便不干擾紅外測量。結果表示為元素碳之重量百分比。

多元羧酸和/或相應的羧酸酯在本發明之沈澱二氧化矽的表面上存在可以藉由在紅外光譜中可見的 C-O 和 C=O 鍵的肩狀特徵 (shoulder characteristic) 之存在來確定, 該紅外光譜特別是藉由表面 (透射) 紅外或金剛石-ATR 紅外獲得的 (具體地對於 C-O 在 1540 與 1590 cm^{-1} 之間和在 1380 與 1420 cm^{-1} 之間, 並且對於 C=O 在 1700 與 1750 cm^{-1} 之間)。

表面紅外分析 (藉由透射) 可以在純產品之粒料上在一 Bruker Equinox 55 分光計上進行。該粒料典型地是在一瑪瑙研鉢中研磨二氧化矽 (原樣) 並在 2 T/cm^2 下造粒 10 秒鐘之後獲得的。該粒料的直徑通常是 17 mm 。該粒料的重量是在 10 與 20 mg 之間。將由此獲得的粒料在藉由透射分析之前在環境溫度下放置在該分光計的高真空室 (10^{-7} 毫巴) 中一小時。採集發生在高真空下 (採集條件: 從 400 cm^{-1} 至 6000 cm^{-1} ; 掃描數: 100; 解析度: 2 cm^{-1})。

金剛石-ATR 分析可以在一 Bruker Tensor 27 分光計上進行, 並且它在於在該金剛石上沈積一鏟尖的在瑪瑙研鉢中預研磨過的二氧化矽以及然後施加一壓力。在該分光計上以 20 次掃描從 650 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 紀錄紅外光譜。解析度是 4 cm^{-1} 。

在一有利的實施方式中, 本發明之組合物包含沈澱二氧化矽和呈酸形式和/或呈羧酸酯形式的己二酸、呈酸形式和/或呈羧酸酯形式的戊二酸、以及呈酸形式和/或呈羧酸酯形式的琥珀酸。己二酸、戊

二酸和琥珀酸和/或酸羧酸酯較佳的是存在於該沈澱二氧化矽的表面上。

在另一個有利的實施方式中，本發明之組合物包含沈澱二氧化矽和呈酸形式和/或呈羧酸酯形式的甲基戊二酸、呈酸形式和/或呈羧酸酯形式的乙基琥珀酸、以及呈酸形式和/或呈羧酸酯形式的己二酸。甲基戊二酸、乙基琥珀酸和己二酸和/或酸羧酸酯較佳的是存在於該沈澱二氧化矽的表面上。

取決於在製造方法中採用的矽酸鹽起始材料之來源，本發明之沈澱二氧化矽可以含有附加的元素，例如金屬。在所述附加的元素之中，可以提及的是鋁。鋁的含量（Al）通常不超過700 ppm，較佳的是它不超過600 ppm並且更佳的是它不超過500 ppm。然而，在一些例子中，鋁的含量（Al）可以是高達1000 ppm，甚至高達1500 ppm。

鋁之含量，指示為（Al），可以藉由波長色散X射線螢光來確定，例如用一Panalytical 2400分光計或，較佳的是，用一Panalytical MagixPro PW2540分光計。藉由X射線螢光的Al測定典型地是在例如藉由研磨沈澱二氧化矽的顆粒獲得的該沈澱二氧化矽的均勻粉末上進行的。該粉末是在一容器（具有40 mm的直徑、帶有厚度為6 μm 的聚丙烯膜）中，在氬氣氛下，在37 mm的輻射直徑下原樣分析的，分析的二氧化矽的量為9 cm^3 。鋁含量的測量是從K α 線獲得的（2 θ 角度 = 145°，PE002晶體，550 μm 准直器，氣流探測器，鎢管，32 kV和125 mA）。此線的強度與鋁含量成比例。此線的強度與鋁含量成比例。有可能採用使用另一種測量方法，如ICP-AES（電感耦合等離子體-原子發射光譜）進行的預校準。

鋁含量還可以藉由任何其他適合的方法測量，例如在氬氟酸的存在下溶解於水中之後藉由ICP-AES。

根據本發明之沈澱二氧化矽典型地具有至少45 m^2/g 、特別是至

少70 m²/g並且較佳的是至少80 m²/g之BET比表面積。BET比表面積可以是甚至至少100 m²/g、較佳的是至少120 m²/g、並且更佳的是至少130 m²/g。

BET比表面積通常是最多550 m²/g、特別是最多370 m²/g、並且甚至最多300 m²/g。BET比表面積可以是最多240 m²/g、特別是最多190 m²/g、並且甚至最多170 m²/g。BET比表面積是根據在美國化學會志 (The Journal of the American Chemical Society)，第60卷，第309頁，1938年2月中描述的布魯諾爾-埃米特-泰勒法 (Brunauer - Emmett - Teller method)，以及對應於標準NF ISO 5794-1，附錄D (2010年6月) 確定的。

在本發明的一實施方式中，根據本發明之沈澱二氧化矽的特徵在於它具有：

- 在45與550 m²/g之間、特別是在70與370 m²/g之間、尤其是在80與300 m²/g之間的BET比表面積，以及
- 按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的以總碳表示的多元羧酸和/或相應的羧酸酯的含量 (C)。

在另一個實施方式中，根據本發明之沈澱二氧化矽的特徵在於它具有：

- 在45與550 m²/g之間、特別是在70與370 m²/g之間、尤其是在80與300 m²/g之間的BET比表面積；
- 按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的以總碳表示的多元羧酸和/或相應的羧酸酯之含量 (C)；以及
- 不超過1500 ppm之鋁含量 (Al)。

總體上，根據本發明之沈澱二氧化矽具有的CTAB比表面積是在40與525 m²/g之間、特別是在70與350 m²/g之間、尤其是在80與310 m²/g之間、例如在100與240 m²/g之間。CTAB比表面積具體地可以是

在130與200 m^2/g 之間、例如在140與190 m^2/g 之間。CTAB比表面積是外表面積，其可以根據標準NF ISO 5794-1，附錄G（2010年6月）來確定。

根據本發明之沈澱二氧化矽可以表現出在0.9與1.2之間的BET比表面積/CTAB比表面積比率，也就是說它表現出低微孔性。

較佳的是，根據本發明之沈澱二氧化矽表現出的表面能分散分量 γ_s^d 為小於43 mJ/m^2 ，特別是小於42 mJ/m^2 。

它可以表現出的表面能分散分量 γ_s^d 為至少25 mJ/m^2 並且小於43 mJ/m^2 ，特別是在27與43 mJ/m^2 之間，例如在28與42 mJ/m^2 之間。

較佳的是，本發明之沈澱二氧化矽表現出的表面能分散分量 γ_s^d 為小於40 mJ/m^2 。在一些例子中，該表面能分散分量 γ_s^d 可以是小於35 mJ/m^2 。

該表面能分散分量 γ_s^d 是藉由對具有106 μm -250 μm 的平均尺寸的顆粒的反相氣相層析確定的。

用於計算表面能分散分量 γ_s^d 的技術是在110°C下使用一系列範圍從6至10個碳原子的烷烴（正烷烴）的無限稀釋之反相氣相層析（IGC-ID），一基於氣相層析但是其中流動相和固定相（填料）的作用是相反的技術。在這種情況下，將柱中的固定相替換為待分析的（固體）材料，在這種情況下是沈澱二氧化矽。關於流動相，它由載氣（氮）和根據它們的相互作用能力選擇的“探針”分子組成。該等測量是用每一種探針分子依次進行的。對於每一次測量，將每一種探針分子以與甲烷的混合物形式以非常小之量（無限稀釋）注入柱中。甲烷被用來確定 t_0 ，該柱的死時間。

注入的探針之淨保留時間（ t_N ）是藉由從該探針的保留時間減去該死時間 t_0 獲得的。物理上， t_N 對應於該探針分子已經花費在與固定相（分析的固體）接觸的平均時間。對於注入的每一種探針分子，測

量了三個淨保留時間 t_N 。平均值和對應的標準差被用來基於以下關係（式[1]）確定比保留體積（ V_g^0 ）。

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \times \frac{273.15}{T}$$

式[1]

比保留體積 V_g^0 對應於洗脫每1克固定相（檢查的固體）之探針分子所必需的載氣之體積（指的是0°C）。此標準量值使得有可能比較結果，無論載氣的流速和所使用的固定相之重量。在式[1]中： M_s 是柱中的固體之重量， D_c 是載氣的流速並且 T 是測量溫度。

比保留體積隨後被用來根據式[2]（其中R是通用的理想氣體常數（ $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ））計算 ΔG_a ，探針在柱中存在的固體上的吸附自由焓的變化。

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

此量值 ΔG_a 是用於確定表面能分散分量（ γ_s^d ）之起始點。後者是藉由繪製表示吸附自由焓（ ΔG_a ）隨正烷烴探針的碳數 n_c 之變化（如下表所示）的直線獲得的。

表1

正烷烴探針	n_c
正己烷	6
正庚烷	7
正辛烷	8
正壬烷	9
正癸烷	10

然後有可能從110°C的測量溫度獲得的正烷烴之直線斜率 $\Delta G_a^{CH_2}$ （對應於亞甲基的吸附自由焓）來確定表面能分散分量 γ_s^d 。

然後使表面能分散分量 γ_s^d 藉由以下關係與亞甲基的吸附自由焓 $\Delta G_a^{CH_2}$ 有關（Dorris和Gray法，膠體介面科學雜誌（*J. Colloid Interface Sci.*），77 (180)，353-362）：

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

其中 N_A 是阿伏伽德羅常數 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)， α_{CH_2} 是被吸附的亞甲基佔據的面積 (0.06 nm^2) 並且 γ_{CH_2} 是固體的表面能 (僅由亞甲基組成並在聚乙烯上測定的) (在 20°C 下為 35.6 mJ/m^2)。

根據本發明之沈澱二氧化矽顯示出的水吸收為至少6.0%、特別是至少7.0%、尤其是至少7.5%、例如至少8.0%、確實甚至至少8.5%。該水吸收通常不超過15.0%。

在本發明的一另外的實施方式中，本發明之沈澱二氧化矽的特徵在於它具有：

- 在45與550 m^2/g 之間、特別是在70與370 m^2/g 之間、尤其是在80與300 m^2/g 之間之BET比表面積，以及
- 按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的以總碳表示的多元羧酸和/或相應的羧酸酯之含量 (C)；
- 不超過1500 ppm之鋁含量 (Al)；以及
- 至少6.0%之水吸收。

用於測量水吸收的技術通常在於將預乾燥的二氧化矽樣品放置在給定的相對濕度條件下持續一段預定的時間；該二氧化矽然後與水化合，這引起樣品的重量從初始值 w (在乾燥的狀態下) 變化至最終值 $w + dw$ 。二氧化矽的“水吸收”確切地表示，特別在整個解釋的延續中， dw/w 之比 (也就是說，相對於在乾燥狀態下的樣品的重量，結合到該樣品中的水之重量)，表示為百分比，對於在測量方法過程中經受以下條件的二氧化矽樣品計算的：初步乾燥：8小時，在 150°C 下；水和：24小時，在 20°C 下，以及在70%的相對濕度下。

所採用之實驗方案依次在於：精確稱量大約2克待測試的二氧化矽；將由此稱量出的二氧化矽在一調節至 105°C 的溫度的烘箱中乾燥8小時；測定在此乾燥操作結束後獲得的二氧化矽之重量 w ；將乾燥的二氧化矽在 20°C 下放置在一密閉容器 (如乾燥器) 內24小時，該密閉

容器包含水/甘油混合物，這樣使得密閉介質的相對濕度為70%；測定在此處理（在70%的相對濕度下24小時）之後獲得的二氧化矽之重量（ $w + dw$ ），此重量之測量是在已經從該乾燥器移出二氧化矽之後立即進行的，以便防止在70%相對濕度下的介質與實驗室的氣氛之間的濕度測量的變化之影響下二氧化矽的重量之變化。

總體上，根據本發明之沈澱二氧化矽顯示出分散（特別是在彈性體中）和解附聚的高能力。

根據本發明之沈澱二氧化矽在用超音波解附聚之後可以顯示出最多5 μm ，較佳的是最多4 μm ，特別是在3.5與2.5 μm 之間的直徑 $\text{Ø}_{50\text{M}}$ 。

根據本發明之沈澱二氧化矽可以顯示出大於5.5 ml，特別是大於7.5 ml，例如大於12 ml的超音波解附聚因數 F_{DM} 。

總體上，二氧化矽分散和解附聚的能力可以藉由以下所描述的具體解附聚試驗量化。

粒度測量是在藉由超音波破碎預先解附聚的二氧化矽之懸浮液上進行的（藉由鐳射衍射）；由此測量了二氧化矽解附聚（從0.1至幾十微米的物體的裂解）之能力。超音波下的解附聚是使用配備有探針（具有19 mm的直徑）的Vibracell Bioblock（600 W）超音波發生器進行的。粒度測量是採用夫琅和費理論（Fraunhofer theory）使用一瑪律文（MALVERN）（Mastersizer 2000）粒度儀藉由鐳射衍射進行的。將一克（ ± 0.1 克）二氧化矽引入一50 ml燒杯（高度：7.5 cm和直徑：4.5 cm）中並藉由添加49克（ ± 0.1 克）去離子水將重量補足到50克。由此獲得了一種2%的水性二氧化矽懸浮液。使該水性二氧化矽懸浮液由此藉由超音波聲處理解附聚7分鐘。粒度測量隨後藉由將所有獲得的懸浮液引入粒度儀之容器中進行。

在用超音波解附聚之後，中值直徑 $\text{Ø}_{50\text{M}}$ （或中值直徑瑪律文）為

使得按體積計50%的顆粒具有小於 ϕ_{50M} 之尺寸並且50%具有大於 ϕ_{50M} 之尺寸。獲得的中值直徑 ϕ_{50M} 的值隨著二氧化矽解附聚能力的增加成比例地降低。

還有可能確定10 x 藍色鐳射遮光值/紅色鐳射遮光值之比率，此光密度對應於在引入二氧化矽過程中由粒度儀檢測到之真值。此比率（瑪律文解附聚因數 F_{DM} ）是不能被該粒度儀檢測到的具有小於0.1 μm 的尺寸的顆粒的含量之指示。此比率隨著二氧化矽解附聚能力的增加成比例增大。

根據本發明之沈澱二氧化矽的另一個參數是其孔體積的分佈並且具體地是由具有小於或等於400 Å的直徑的孔產生的孔體積之分佈。後者的體積對應於用於彈性體增強的填充劑的有用的孔體積。總體上，該等程序的分析表明此二氧化矽，同樣良好地呈基本上球形珠粒（微珠粒）、粉末或顆粒的形式，較佳的是具有這樣的孔分佈使得由具有在175與275 Å之間的直徑的孔所產生之孔體積（V2）表示至少50%，特別是至少55%，尤其是在55%與65%之間，例如在55%與60%之間的由具有小於或等於400 Å的直徑的孔所產生之孔體積（V1）。當根據本發明之沈澱二氧化矽是以顆粒的形式提供時，它可以隨意地具有這樣的孔分佈使得由具有在175與275 Å之間的直徑的孔所產生之孔體積（V2）表示至少60%的由具有小於或等於400 Å的直徑的孔所產生之孔體積（V1）。

孔體積和孔徑典型地是使用Micromeritics Autopore 9520孔率計藉由汞（Hg）孔隙率測定法測量的並用等於130°的接觸角 θ 和等於484達因/cm的表面張力 γ 藉由Washburn關係計算的（標準DIN 66133）。將每一種樣品在進行測量之前在一烘箱中在200°C下預乾燥2小時。

根據本發明之沈澱二氧化矽較佳的是顯示出在3.5與7.5之間，更佳的是還在4.0與7.0之間的pH。pH是根據標準ISO 787/9的一修正 5

(5%的在水中的懸浮液之pH)如下測量的：將5克稱重到約0.01克內的二氧化矽放入200 ml燒杯中。隨後將95 ml水(用帶刻度的量筒測量的)添加到該二氧化矽粉末中。將由此獲得的懸浮液劇烈攪拌(磁力攪拌)10分鐘。然後進行pH測量。

根據本發明之沈澱二氧化矽可以任何物理狀態提供，也就是說它可以基本上球形珠粒(微珠粒)、粉末或顆粒的形式提供。

它由此可以具有至少80 μm 、較佳的是至少150 μm 、特別是在150與270 μm 之間的平均尺寸的基本上球形珠粒的形式提供；此平均尺寸是根據標準NF X 11507(1970年12月)藉由乾法篩分和對應於50%的累積超尺寸的直徑之測定來確定的。

它還可以具有至少3 μm 、特別是至少10 μm 、較佳的是至少15 μm 的平均尺寸之粉末形式提供。

它可以具有至少1 mm，例如在1與10 mm之間，特別是沿其最大尺寸之軸線，的尺寸的顆粒的形式提供。

根據本發明之二氧化矽較佳的是藉由以上所述的方法獲得的，特別是為本發明的第二目的之方法。

有利地，根據本發明的或藉由以上所述的根據本發明的方法獲得的沈澱二氧化矽賦予了它們被引入到其中的聚合物(彈性體)組合物在特性方面的高度令人滿意的折中，特別是它們的粘度之降低。較佳的是，它們顯示出在聚合物(較佳的是彈性體)組合物中的分散和解附聚的良好能力。

根據本發明的或(能夠)藉由以上所述的根據本發明的方法獲得的沈澱二氧化矽可以用在許多應用中。

例如，本發明之沈澱二氧化矽可以用作催化劑載體，用作活性材料的吸收劑(具體用於液體的載體，尤其用於食品，如維生素(維生素E)或氯化膽鹼)，用於聚合物(尤其是彈性體)組合物中，用作

稠化劑、調質劑或防結塊劑，用作電池隔板組件，或用作牙膏、混凝土或紙張的添加劑。

然而，本發明之沈澱二氧化矽在天然或合成聚合物的增強中找到了特別有利的應用。

在其中它具體可以用作增強填充劑的聚合物組合物總體上是基於一種或多種聚合物或共聚物，特別是基於一種或多種彈性體，較佳的是呈現出至少一個在 -150°C 與 $+300^{\circ}\text{C}$ 之間（例如在 -150°C 與 $+20^{\circ}\text{C}$ 之間）之玻璃轉變溫度。

表述“共聚物”在此用來指的是包含衍生自至少兩種具有不同性質的單體單元的重複單元之聚合物。

可以特別提及的是二烯聚合物，特別是二烯彈性體，作為可能的聚合物。

例如，可以使用的是衍生自脂肪族或芳香族單體的聚合物或共聚物，該等單體含有至少一個不飽和度（如，具體地，乙烯、丙烯、丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、異丁烯或乙酸乙烯酯），聚丙烯酸丁酯或它們的混合物；還可以提及的是官能化的彈性體，即藉由位於沿著大分子鏈的和/或在它的一個或多個端部的化學基團（例如藉由能夠與二氧化矽的表面反應的官能團）官能化之彈性體，和鹵化的聚合物。可以提及的是聚醯胺、乙烯均聚物和共聚物、丙烯均聚物和共聚物。

該聚合物（共聚物）可以是一本體聚合物（共聚物），聚合物（共聚物）膠乳亦或聚合物（共聚物）在水中或在任何其他適當的分散液體中的溶液。

在二烯彈性體中可以提及的是，例如，聚丁二烯（BR）、聚異戊二烯（IR）、丁二烯共聚物、異戊二烯共聚物、或它們的混合物，並且特別是苯乙烯/丁二烯共聚物（SBR，特別是ESBR（乳液）或SSBR_s

(溶液))、異戊二烯/丁二烯共聚物 (BIR)、異戊二烯/苯乙烯共聚物 (SIR)、異戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物 (SBIR)、乙烯/丙烯/二烯三聚物 (EPDM)，以及還有相關的官能化的聚合物 (例如，具有側位極性基團或鏈端極性基團，該等極性基團能夠與二氧化矽相互作用)。

還可以提及的是天然橡膠 (NR) 和環氧化的天然橡膠 (ENR)。

該等聚合物組合物可以用硫硫化 (然後獲得硫化產品) 或特別是用過氧化物或其他交聯體系 (例如二胺或酚醛樹脂) 交聯。

總體上，該等聚合物組合物附加地包含至少一種 (二氧化矽/聚合物) 偶合劑和/或至少一種遮蓋劑；除其他之外，它們還可以包含一抗氧化劑。

作為非限制性實例，具體地可以使用“對稱的”或“不對稱的”矽烷多硫化物作為偶合劑；更具體地可以提及的是雙((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基矽基(C₁-C₄)烷基)多硫化物 (特別是，二硫化物、三硫化物或四硫化物)，例如像，雙(3-(三甲氧基矽基)丙基)多硫化物或雙(3-(三乙氧基矽基)丙基)多硫化物，如三乙氧基矽基丙基四硫化物。還可以提及的是單乙氧基二甲基矽基丙基四硫化物。還可以提及的是包含掩蔽的或游離的硫醇官能團的矽烷。

該偶合劑可以預先接枝到聚合物上。它還可以游離狀態 (也就是說，沒有預先接枝) 使用或接枝到二氧化矽的表面上。對可隨意的遮蓋劑也如此操作。

該偶合劑可以可隨意地與一適當的“偶合活化劑”相結合，也就是說一化合物，當其與此種偶合劑混合時，增加後者的有效性。

本發明之二氧化矽在聚合物組合物中的重量比可以在相當寬的範圍內變化。它通常表示該一種或多種聚合物的量的從10%至200%，特別是從20%至150%，尤其是從20%至80% (例如從30%至70%) 或

從80%至120%（例如從90%至110%）。

根據本發明之二氧化矽可以有利地構成該增強無機填充劑的全部並且甚至該聚合物組合物的增強填充劑的全部。

然而，這種根據本發明的二氧化矽可以可隨意地與以下項相結合：至少一種其他增強填充劑，諸如，具體地，一商業的高度可分散的二氧化矽，例如像，Zeosil® Z1165MP或Zeosil® Z1115MP（從首威公司（Solvay）可商購的），處理過的沈澱二氧化矽（例如，使用陽離子（如鋁）摻雜的沈澱二氧化矽）；另一種增強無機填充劑，例如像，氧化鋁，確實甚至一種增強有機填充劑，具體地炭黑（可隨意地覆蓋有例如二氧化矽的無機層）。根據本發明之二氧化矽然後較佳的是構成該增強填充劑的總量的按重量計至少50%，確實甚至按重量計至少80%。

包含本發明之沈澱二氧化矽的組合物可以用於製造多種物品。包含至少一種（特別是基於）以上所述之聚合物組合物（特別是基於上述硫化產品）的最終物品的非限制性實例是，例如，鞋類鞋底（較佳的是在（二氧化矽/聚合物）偶合劑，例如三乙氧基矽基丙基四硫化物，的存在下），地板覆蓋物，氣體屏障，阻燃材料以及還有工程部件，諸如索道輥，用於家用電器的密封件，用於液體或氣體管道之密封件，制動系統密封件，管（柔性的），護套（特別是電纜護套），電纜，引擎托架（engine support），電池隔膜，輸送帶，傳輸帶或，較佳的是，輪胎，特別是輪胎胎面（尤其是用於輕型車輛或用於重型貨車（例如卡車））。

若任何藉由引用結合在此的專利案、專利申請案、以及公開物的揭露內容與本申請案的說明相衝突的程度到了可能導致術語不清楚，則本說明應該優先。

【實施方式】

現在將參考以下實例更詳細地說明本發明，該等實例之目的僅僅是說明性的並且並非限制本發明之範圍。

實例

實例1

根據EP 520862之實例12中揭露的方法製備了一種二氧化矽懸浮液。

將該二氧化矽懸浮液在一壓濾機中過濾並洗滌並且然後在同一個過濾器中在5.5巴的壓力下使其經受壓實。

在液化操作之前，藉由溶解具有以下組成的多元羧酸之混合物（在35°C下）製備了一種多元羧酸混合物在水中之溶液（34 wt%）。94.8 wt%的2-甲基戊二酸、4.9 wt%的乙基琥珀酸、和0.2 wt%的己二酸以及0.1 wt%的其他物質。該溶液在下文中被稱為“MGA溶液”。

使濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中經受液化操作同時將47克的該MGA溶液（MGA混合物/SiO₂重量比為1.0%）添加到該濾餅中。

隨後使用一噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以1巴的壓力通過一個2.5 mm的噴嘴噴霧該分解的濾餅乾燥此分解的濾餅：

平均入口溫度：300°C

平均出口溫度：145°C

平均流速：15 l/h。

獲得的本發明之二氧化矽S1（呈基本上球形珠粒的形式）之特徵如下：

多元羧酸 + 羧酸酯的含量 (C) (%)	0.41
鋁 (Al) 含量 (%)	0.05
BET (m ² /g)	150
CTAB (m ² /g)	164
γ_s^d (mJ/m ²)	33
水吸收 (%)	9.0
V2/V1 (%)	55.8
pH	4.3

對比實例1

按照實例1之相同程序，獲得了一濾餅，使該濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中經受液化操作同時將45克的含有馬來酸的溶液（馬來酸/SiO₂重量比為1.0%）添加到該濾餅中。

隨後使用一噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以25巴的壓力通過一個1.5 mm的噴嘴噴霧該分解的濾餅乾燥此分解的濾餅：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：140°C

平均流速：15 l/h。

獲得的二氧化矽CS1（呈基本上球形珠粒形式）之特徵如下：

多元羧酸 + 羧酸酯的含量 (C) (%)	0.34
鋁 (Al) 含量 (%)	0.05
BET (m ² /g)	161
CTAB (m ² /g)	168
γ_s^d (mJ/m ²)	52
水吸收 (%)	9.0
V2/V1 (%)	59.7
pH	3.4

實例2以及對比實例2

以下材料用於製備基於SBR之彈性體組合物：

SBR：來自朗盛公司（Lanxess）之SBR Buna VSL5025-2；具有

50% +/- 4%的乙烯基單元；25% +/- 2%的苯乙烯基單元；T_g為大約-20°C；用按重量計37.5% +/- 2.8%的油疏開的100 phr的SBR/

BR：來自朗盛公司之油Buna CB 25

S1：根據實例1製備的根據本發明之沈澱二氧化矽

CS1：根據對比實例1製備之沈澱二氧化矽

偶合劑：來自法國雷孚斯有限責任公司（Lehvoss France sarl）之Luvomaxx TESPT

增塑劑：來自尼納斯公司（Nynas）之Nytex 4700環烷烴增塑劑

抗氧化劑：N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-對苯二胺；來自富萊克斯公司（Flexsys）之Santoflex 6-PPD

DPG：二苯胍；來自萊茵化學公司（Rheinchemie）之Rhenogran DPG-80

CBS：N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺；來自萊茵化學公司之Rhenogran CBS-80

彈性體共混物，以每100份彈性體的重量份（phr）表示，在下表I中示出，的組合物是根據以下程序在一Brabender型的密煉機（380 ml）中製備的。

製備橡膠組合物之程序

SBR和天然橡膠組合物的製備是以兩個連續的製備階段進行的：由高溫熱機械加工組成的第一階段，緊接著在低於110°C的溫度下的機械加工的第二階段。此階段使得有可能引入硫化系統。

該第一階段是使用一Brabender品牌的密煉機類型的混合裝置（容量為380 ml）進行的。填充係數為0.6。在每種情況下對初始溫度和轉子的速度進行設定以便實現約140°C-160°C的混合物下降溫度。

在該第一階段過程中，有可能在第一遍（first pass）時結合彈性體並且然後結合增強填充劑（分批引入）連同偶合劑和硬脂酸。對於

這一遍，持續時間為在4與10分鐘之間。

在將該混合物冷卻（至低於100°C的溫度）之後，第二遍使得有可能結合氧化鋅和保護劑/抗氧化劑。這一遍持續時間為在2與5分鐘之間。

在將該混合物冷卻（至低於100°C的溫度）之後，將硫化系統（硫和促進劑，如CBS）添加到該混合物中。該第二階段是在一預熱至50°C之開放式煉膠機中進行的。此階段的持續時間為在2與6分鐘之間。

每種最終混合物隨後以厚度為2-3 mm之塊體形式壓延。

表I

組成	實例2	對比實例2
SBR	103.0	103.0
BR	25.0	25.0
S1	80.0	
CS1		80.0
偶合劑	6.4	6.4
增塑劑	7.0	7.0
炭黑（N330）	3.0	3.0
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2.0	2.0
抗氧化劑	1.9	1.9
DPG	1.5	1.5
CBS	2.0	2.0
硫	1.1	1.1

隨後，根據以下程序測量了在固化最佳條件（T98）下硫化的混合物之機械和動態特性。

流變特性

原混合物粘度

使用一MV 2000流變儀在100°C下測量處於原狀態的組合物之孟納粘度。孟納應力-弛豫速率是根據標準NF ISO 289。

在預熱一分鐘之後在4分鐘結束時讀取的扭矩值（孟納大

(Mooney Large) (1+4) - 在100°C下) 在表II中示出。該試驗是在23°C +/- 3°C溫度下老化10天和3星期之後的原混合物上進行的。

表II

組合物		實例2	對比實例2
ML (1+4) - 100°C	初始	76	83
孟納馳豫	初始	0.323	0.309
ML (1+4) - 100°C	10天后 (23 +/- 3°C)	79	85
孟納馳豫	10天后 (23 +/- 3°C)	0.317	0.307
ML (1+4) - 100°C	3周後 (23 +/- 3°C)	81	86
孟納馳豫	3周後 (23 +/- 3°C)	0.299	0.301

發現相對於包含先前技術的沈澱二氧化矽之組合物，包含本發明之沈澱二氧化矽S1的組合物（實例1）具有降低的初始原粘度。包含本發明之沈澱二氧化矽S1的組合物的降低的粘度（相對於參比組合物）甚至在老化之後得以保持。

流變測試之程序

該等測量是在處於原狀態的組合物上進行的。流變學測試是根據標準NF ISO 3417使用一Monsanto ODR流變儀在160°C下進行的。根據此試驗，將試驗組合物放置在調節在160°C的溫度的試驗室中（完全裝滿該室）30分鐘，並測量了該組合物對抗包括在該試驗室中的雙錐形轉子的低振幅（3°）振盪之抵抗扭矩。

從扭矩隨時間變化曲線確定以下參數：

- 最小扭矩（Tmin），其反映了在所考慮的溫度下組合物之粘度；
- 最大扭矩（Tmax）；
- Δ扭矩（ΔT = Tmax - Tmin），其反映了藉由交聯系統和（當需

要時) 偶合劑的作用所引起之交聯度；

- 獲得對應於98%的完全硫化的硫化度所必需之時間T98 (此時間被視為硫化最佳條件)；以及
- 焦化時間TS2，對應於在所考慮的溫度 (160°C) 下將扭矩增加超過最小扭矩2點所要求的時間並且其反映了以下時間，在該時間期間有可能在此溫度下處理該原混合物而不引發硫化。

對於實例2和對比實例1之組合物獲得的結果在表III中示出。

表III

	實例2	對比實例2
Tmin (dN.m)	16.0	18.0
T最大 (dN.m)	59.0	50.6
Δ扭矩 (dN.m)	42.9	32.7
TS2 (min)	6.2	6.0
T98 (min)	26.5	28.2

發現根據本發明之組合物 (實例2) 表現出令人滿意的流變特性之組合。

具體地，雖然具有降低的原粘度，它表現出相比參比組合物的那些更低的最小扭矩值和更高的最大扭矩值，這反映了組合物之更大可加工性。

相對於參比組合物，使用本發明之二氧化矽S1 (實例2) 由此使得有可能降低最小粘度 (更低的最小扭矩Tmin，這是原粘度的改進的標誌)，而不破壞硫化行為。

硫化產品之機械特性

該等測量是在160°C的溫度下獲得的最佳硫化的組合物 (T98) 上進行的。

單軸拉伸試驗是按照標準NF ISO 37用H2型的試驗樣品以500 mm/min的速率在一英斯特朗 (Instron) 5564設備上進行的。x%模

量，對應於在x%拉伸應變下測量的應力，以MPa表示。

確定增強指數（RI），其等於在300%應變下之模量與在100%應變下的模量之比率。

對硫化產品的肖氏A硬度測量是根據標準ASTM D 2240，使用15秒的測量時間進行的。特性在表IV中報告。

表IV

組合物	實例2	對比實例2
10%模量 (MPa)	0.5	0.6
100%模量 (MPa)	2.0	2.1
300%模量 (MPa)	11.0	9.7
RI	5.5	4.6
肖氏A硬度 - 15 s (pts)	56	57

發現相對於用參比組合物所獲得的，包含本發明之二氧化矽之組合物（實例2）表現出機械特性的良好的折中。

實例2的組合物顯示出10%和100%應變下的相對低的模量和高300%模量，因此更大的增強指數。

相對於對照混合物，使用本發明之沈澱二氧化矽（實例2）使得有可能獲得令人滿意的增強水平。

硫化產品動態特性之測定

動態特性是根據標準ASTM D5992在一個粘度分析儀（Metravib VA3000）上測量的。

記錄了硫化的樣品（具有95 mm²的截面和14 mm的高度的圓柱形試驗樣品）的損耗因數（tan δ ）和壓縮動態複模量（E*）之值。使該樣品在開始時經受10%的預應變並且然後經受呈加或減2%的交替壓縮的正弦應變。該等測量是在60°C和10 Hz的頻率下進行的。

確定了壓縮複模量（E*，60°C，10 Hz）和損耗因數（tan δ ，60°C，10 Hz）。

記錄了硫化的樣品（具有8 mm²的截面和7 mm的高度的平行六面體試驗樣品）的損耗因數（tan δ）和動態剪切彈性模量的幅度（ΔG'）之值。使該樣品在40°C的溫度下和10 Hz的頻率下經受雙交替正弦剪切應變。應變幅度掃描循環是根據一向外-返回（outward-return）循環進行的，從0.1%至50%向外行進並且然後從50%至0.1%返回。

對於實例2和對比實例2的組合物獲得的數據在表V中報告。它們顯示出返回應變幅度掃描的數據並涉及損耗因數之最大值（tan δ最大返回，40°C，10 Hz）並涉及在0.1%和50%應變下的值之間的彈性模量之幅度（ΔG'，40°C，10 Hz赫茲）（佩恩效應）。

表V

組合物	實例2	對比實例2
E*，60°C，10 Hz（MPa）	5.8	6.5
Tan δ，60°C，10 Hz	0.118	0.146

使用本發明之二氧化矽S1（實例2）使得有可能改進在60°C下的損耗因數的最大值。

表II至V中的數據顯示出包含本發明之沈澱二氧化矽的組合物之特徵在於相對於參比組合物，在處理、增強和滯後特性之間之良好折中，特別是隨著原粘度（其在儲存時隨著時間的推移保持基本上穩定）之增加。

【圖式簡單說明】

無

【符號說明】

無

I657046

發明摘要

※ 申請案號：104105163

※ 申請日：104年2月13日

C01B 33/193 (2006.01)

※IPC 分類：C09C 1/28 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

【發明名稱】

製備沈澱二氧化矽之方法，沈澱二氧化矽及其用途，特別是用於聚合物之增強

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PRECIPITATED
SILICAS, PRECIPITATED SILICAS AND THEIR USES, IN
PARTICULAR FOR THE REINFORCEMENT OF POLYMERS

【中文】

本發明涉及一種用於製備新穎的沈澱二氧化矽之方法，其中：使一矽酸鹽與一種酸化劑反應，以便獲得一種二氧化矽懸浮液；過濾所述二氧化矽懸浮液，以便獲得一濾餅；使所述濾餅在不存在鋁化合物下經受一液化操作；其中在該液化操作期間或之後將多元羧酸的一混合物添加到該濾餅中。本發明還涉及新穎的沈澱二氧化矽以及它們之用途。

【英文】

The invention relates to a process for the preparation of a novel precipitated silica, wherein: a silicate is reacted with an acidifying agent, so as to obtain a silica suspension; said silica suspension is filtered, so as to obtain a filter cake; said filter cake is subjected to a liquefaction operation, in the absence of an aluminium compound; wherein a mixture of polycarboxylic acids is added to the filter cake, during or after the liquefaction operation.

It also relates to novel precipitated silicas and to their uses.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於生產沈澱二氧化矽之方法，該方法包括以下步驟：使至少一種矽酸鹽與至少一種酸化劑反應，以提供一種二氧化矽懸浮液；以及使所述二氧化矽懸浮液經受過濾以提供濾餅；使所述濾餅經受液化步驟，所述液化步驟在不存在鋁化合物下進行，以獲得一種沈澱二氧化矽的懸浮液；其特徵在於在該液化步驟期間或之後將至少兩種多元羧酸的混合物添加到該濾餅中。
2. 如申請專利範圍第1所述的方法，其中該使至少一種矽酸鹽與至少一種酸化劑反應的步驟包括以下步驟：(i) 在容器中提供參與該反應的矽酸鹽的總量的至少一部分和電解質，最初存在於所述容器中的矽酸鹽之濃度（以 SiO_2 表示）為小於100 g/l；(ii) 將一定量的酸化劑添加到所述容器中以獲得至少7.0的該反應介質的pH值；(iii) 將酸化劑或同時將酸化劑以及剩餘量的矽酸鹽進一步添加到該反應介質中以獲得一種二氧化矽懸浮液。
3. 如申請專利範圍第1所述的方法，其進一步包括乾燥在該液化步驟之後獲得的沈澱二氧化矽。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該多元羧酸之混合物包含至少兩種選自由二羧酸和三羧酸組成之群組之多元羧酸。
5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該混合物中的該等多元羧酸選自由以下項組成之群組：脂肪族的、直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的、具有從2至20個碳原子的多元羧酸和芳香族多元羧酸。
6. 一種沈澱二氧化矽，包含至少兩種多元羧酸的一混合物並具有

不超過1500 ppm之鋁含量。

7. 如申請專利範圍第6項之沈澱二氧化矽，其中多元羧酸和/或相應的羧酸酯之總含量（C），以總碳表示，為按重量計至少0.15%。
8. 如申請專利範圍第6或7項之沈澱二氧化矽，進一步特徵在於它具有在45與550 m²/g之間之BET比表面積。
9. 如申請專利範圍第6或7項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有至少6.0%之水吸收。
10. 如申請專利範圍第6或7項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有小於43 mJ/m²的表面能分散分量 γ_s^d 。
11. 如申請專利範圍第6或7項之沈澱二氧化矽，其中該混合物中的該等多元羧酸選自由以下項組成之群組：脂肪族的、直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的、具有從2至20個碳原子之多元羧酸和芳香族多元羧酸。
12. 如申請專利範圍第6或7項之沈澱二氧化矽，藉由如申請專利範圍1至5項中任一項之方法可獲得。
13. 一種如申請專利範圍第6至12項中任一項之沈澱二氧化矽作為聚合物的增強填充劑之用途。
14. 一種聚合物組合物，包含如申請專利範圍第6至12項中任一項之沈澱二氧化矽。
15. 一種物品，包含至少一種如申請專利範圍第14項之組合物。
16. 如申請專利範圍第15所述的物品，包括鞋類鞋底，地板覆蓋物，氣體屏障，阻燃材料，索道輥，用於家用電器的密封件，用於液體或氣體管道的密封件，制動系統密封件，管，護套，電纜，引擎托架，電池隔膜，輸送帶和傳輸帶。