

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01B 33/113
B01J 13/00

(45) 공고일자 1991년07월 15일
(11) 공고번호 특1991-0004850

(21) 출원번호	특 1983-0005339	(65) 공개번호	특 1984-0006794
(22) 출원일자	1983년 11월 10일	(43) 공개일자	1984년 12월 03일
(30) 우선권주장	19646 1982년 11월 24일	프랑스(FR)	
(71) 출원인	롱블랑 쉬미 드 바스	앙리 마르탱	
프랑스공화국 꾸르브와 궤 뿔 두메 25(우편번호 92408)			

(72) 발명자 장 노엘 자
프랑스공화국 뵁떼느/쉬르/사온느 아브뉴 시몽 루소 27(우편번호 69270)
(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 김동수 (책자공보 제2368호)

(54) 침전 실리카 현탁액의 유동특성의 개량방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

침전 실리카 현탁액의 유동특성의 개량방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 침전 실리카 현탁액의 유동특성, 특히 그의 안정성의 개량방법에 관한 것이다.

또한 본 발명은 방법을 수행하기 위한 화합물 및 제조된 실리카의 현탁액에 관한 것이다.

본 발명은 특히 높은 비율의 건조물질 특히 필터케이크로부터 실리카의 현탁액을 제조하는 방법에 사용된다.

사실상, 습식방법을 사용한 침전 실리카의 제조방법은 겔의 형성, 겔의 파괴 및 여과, 세척 및 소화된 실리카의 현탁액의 수득이 포함된다.

현탁액은 현탁액의 분무를 포함하여 편리한 방법으로 건조되어야만 한다.

불행하게도, 분무작업은 분무성 현탁액의 사용을 필요로 한다.

상기 목적을 수행하기 위해 제안된 방법:

- 필터케이크에서 저실리카 함량으로 추출물을 건조하기 위해 작업과정을 제한한다. 이것은 희석효과 때문에 높은 건조 에너지 소비가 있다.
- 필터케이크를 산성화 한다. 이것은 조건이 중성이어야 하므로 고무사용에 난점을 야기시킨다(US 특허 3 208 823 참고).
- 다소 복잡한 기계적 슬레이킹 시스템을 이용한다. 이것은 필터케이크의 정도를 감소시키기 때문에 대량의 에너지가 소비된다.

프랑스 제79.09403(유럽 특허 제18866)에는 4이상 및 특히 4.5~6의 pH 값을 갖는 현탁액을 분무함으로써 제조될 수 있는 생성물이 기재되어 있다.

그러나, 상술한 방법은 효과적으로 수행하는데 있어 공업적 관점에서 제한된다. 사실상, 실리카 현탁액의 안정성은 등전점으로 이동할 때, 즉 pH 값이 3.5~4이상이 될 때 감소한다.

교반하지 않고 현탁액을 유지하는 것이 불가능하기 때문에 제한이 있다.

본 발명의 목적은 고품량의 건조물질을 가지며 향상된 유동특성을 가지며 쉽게 분무될 수 있어 시간적으로 안정한 현탁액으로 상기 결점을 극복하는 것이다.

그러므로, 본 발명에 따른 방법은 고품량의 건조물질을 가지며 실제 3.5~4이상의 pH 값을 갖는 침전 실리카의 안정한 현탁액에 관한 것이다.

본 발명은 알루미늄을 실리카의 현탁액에 가하는 것을 특징으로 한다.

알루미늄은 출발물질과 함께, 또는 침전과정에, 또는 필터케이크 단계에, 또는 슬레이킹 작업순간에

각종 방법 및 각종 형태로 가해질 수 있다.

이 첨가작업은 필요한 pH 값을 얻을 수 있는 방법으로 수행되어야 하며, 실리카 침전 방법에 포함된 작업을 방해하지 않아야 한다.

요약하면, 하기의 요인들을 참작하여야 한다.

- 바람직한 현탁액의 최초 및 최종 pH 값, - 최종 생성물의 특성, - 현탁액의 최초 및 최종 유동 특성.

실제로, 현탁액의 최종 pH 값은 3.5~7.5, 바람직하게는 5~7에서 변화된다.

건조물질의 비율은 변화될 수 있다.

경제적 및 기술적 이유로, 실제량의 건조물질을 사용하는 우수한 제안이 있다. 본 발명에 따른 방법은 15%이상, 바람직하게는 20% 이상의 건조물질을 함유한 현탁액을 제조할 수 있게 한다.

알루미늄을 소듐 알루미늄에이트의 형태로 가하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 범위에서 실리카의 특성에 영향을 주지 않고 같은 기능을 하는 알루미늄 화합물을 사용할 수 있다.

본 발명을 효과적으로 수행하는데 있어서, 소듐 알루미늄에이트 용액을 필터케이크에 가하면서 매질을 균일한 조건으로 유지시킨다.

본 발명의 변형된 형태에 따라, 케이크를 산성수로 세척하고, 슬레이킹 작업시 알루미늄에이트 용액으로 pH 값을 상승시킬 수 있다.

실제, 무수 실리카의 양에 대한 무수 알루미늄으로 표현한 알루미늄의 양은 500~700ppm이다. 첨가는 균일한 상태에서 수행되어야 한다.

본 발명에 따른 현탁액은 실리카 제조를 위해 분말 형태로 사용될 수 있다.

특히 본 발명의 현탁액은 유럽 특허 제18 866에 따른 마이크로 비드, 즉 - 150 μ 이상, 바람직하게는 200~300 μ 의 입자(또는 마이크로 비드) 크기, - 표준 AFNOR 30042에 따라 컴팩트 상태에서 패킹 밀도가 0.200이상, 바람직하게는 0.28~0.32, - 100~350m²/g의 BET 표면적, - 100~350m²/g의 CTAB 표면적의 제조에 적당하다.

BET 표면적은 더 저널 어브 더 어메리칸 케미칼 소사이어티 60권 309페이지(1938. 2월)에 기재된 BRUNAUER-EMMETT-TELLER 방법에 따라 측정한다.

CTAB 면적은 러버 케미스트리 앤드 테크놀로지 44(1971) 1287~1296페이지에 기재된 JAY, JANZEN 및 G. KRAUS 방법을 사용하여 pH 9에서 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드의 흡착에 의해 결정된 외부 면적이다.

이 물질은 실제 10~50의 복합 요인에 의해 상응하는 분말형 생성물과 비교해서 현저하게 향상된 유동성을 갖는다. 이것을 이 물질이 혼합기에서 가황을 위해 조성물을 함유할 때 분진으로 되지 않는다는 것을 의미한다.

[실시예 1]

1) pH 값이 4.8인 22% 건조 추출물 및 3% Na₂SO₄를 함유한 실리카의 필터케이크 25kg에 알루미늄에이트 Al₂O₃, 2Na₂O를 pH 값이 6.15가 될 때까지 115g/ℓ의 Al₂O₃ 및 140g/ℓ의 Na₂O를 함유한 용액 형태로 25분에 걸쳐 점차가하고, 가하는 동안 매질을 균일한 상태로 유지한다.

무수 실리카에 대해 계산하여 800ppm의 Al₂O₃를 케이크에 함유된 무수 실리카의 현탁액에 가한다.

생성된 현탁액의 점도는 26.8에서 2.4Pa.S.로 매우 현저하게 감소한다.

[실시예 2]

2)상기에 제조된 케이크에 pH 값이 2.7이 될 때까지 산을 가함으로써 점도가 0.08Pa.S.까지 감소된다. 상기 알루미늄에이트를 가함으로써 pH 값을 4.8까지 다시 올리면 점도는 8Pa.S.가 된다. pH 값이 6.2가 될 때까지 작업을 계속하면 점도가 0.6Pa.S.가 된다(3000ppm의 알루미늄을 가하는 것에 상당함).

점도는 40℃의 온도에서 BROOKFIELD RVT 점도계를 사용하여 5회 측정된다.

[실시예 3]

3) 본 실시예의 목적은 건조 추출물의 양의 증가에 따라 본 발명의 능률도 증가한다는 것을 나타내는 것이다. 출발물질은 건조 추출물의 비율이 22.8%이고, 설페이트 Na₂SO₄의 비율은 1.3이며 pH는 5.15인 25kg의 케이크이며, 36℃에서 측정하였을 때 점도는 68Pa.S.이다.

pH 값이 6.75가 될 때까지 같은 알루미늄에이트를 가하면(즉, 가해진 양은 1200ppm에 상당), 수득된 점도는 11.8Pa.S.이다.

물로 희석함으로써 건조 추출물의 비율을 19.7%로 재조정하면 점도는 2.5Pa.S.가 되고, 다시 알루미늄에이트를 가하여 전과 같은 pH 값이 되게 하여 같은 온도에서 케이크가 안정된다.

[실시예 4]

4) 유럽 특허 18866에 따라 고무에 사용하기 위한 마이크로 비드형 실리카를 제도한다.

본 실시예는 pH 값이 4.4이고 건조 추출물의 비율이 22%, 설페이트의 비율이 2.6%인 250kg의 실리카 케이크에 알루미늄에이트형의 알루미늄 1500ppm을 가함으로써 pH 값이 6.1인 실리카를 제조함을 특징으로 한다.

수치는 20번 시험한 평균치이다.

액체 압력 노즐에서 분무한 후 하기의 특성을 갖는 생성물이 수득된다 :

CTAB 표면적=177m²/g

BET표면적=180m²/g

입자의 평균크기=200 μm

밀집된 상태에서의 밀도=0.3(AFNOR 30042)

상기의 방법으로 수득된 마이크로비드는 하기 조성의 고무에서 시험된다 :

SBR 1509	90.00
PEG 4000	3.00
스테아르산	3.00
산화아연	3.00
산화방지제 PER MANAX® OD	2.00
마스터배치 A	7.25
마스터배치 B	7.25
실리카	50.00

상기 조성에서 각종 물질들은 하기 화학조성 및/또는 표준에 해당한다 :

SBR 1509 : 부타디엔 스티렌 고무-합성 고무 매뉴얼 76판 25페이지 참조.

PEG 4000 : 약 4000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜.

산화방지제 PERMANAX® OD-옥틸디페닐아민.

VULCAFOR® DOTG-디오르톨릴 구아니딘.

VULCAFOR® MBTS-벤조티아질 디설파이드.

주 혼합물 A(가속제)	SBR	5
MBTS	0.75	
DOTG	1.5	
7.25		
주 혼합물 B(황)	SBR	4.75
황	2.5	
7.25		

수득된 결과는 하기와 같다:

Cm=	10
CM=	86
T ₉₀ =	9분 45초
파열강도	19.6MPa
파열신장율 %	695
트라우저형 티어링(Trouser-type tearing)	22KN/m
300% 모듈러스	4MPa
쇼어 A 경도	70

본 발명에 따라 처리하지 않은 pH 4.8의 케이크를 비교물질로 하여 비교한다면, 수득된 결과는 하기와 같다:

BET	173m ² /g
-----	----------------------

CTAB	172m ² /g
입자크기	200 μ m
Cm=	11
CM=	85
T ₉₀ =	9분 30초
파열강도	20.2MPa
파열신장율	720%
트라우저형 티어링	21.4KN/m
300% 모듈러스	4.3MPa
쇼어 경도	70

그러므로 이들 물질이 비교될 수 있다.

고무시험은 하기에 따른다.

몬산토 레오메터 ASTM D 2084

- 최소 커플 Cm

- 최대 커플 CM

파열강도 ASTM D 412-51 T

300% 모듈러스

신장률 % " "

트라우저형 티어링 NET 47-126

쇼어 A 경도 ASTM D 2240-75

(57) 청구의 범위

청구항 1

알루미늄을 현탁액에 가함을 특징으로 하는 안정하고 고비율의 건조물질을 함유한 침전 실리카 현탁액의 유동특성의 개량방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 알루미늄을 출발 반응물과 함께 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 알루미늄을 침전 동안에 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 알루미늄을 실리카 필터케이크에 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 알루미늄을 슬레이킹 작업시에 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1~5 항중 어느 하나에 있어서, 알루미늄을 소듐 알루미늄네이트 형태로 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1~5 항중 어느 하나에 있어서, 무수 실리카의 양에 대해 무수 알루미늄으로 표현된 알루미늄의 양이 500~7000ppm임을 특징으로 하는 방법.