

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105036140 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201510369598.6

B01F 17/52(2006.01)

(22)申请日 2015.06.29

C08F 220/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 222/04(2006.01)

申请公布号 CN 105036140 A

C08F 220/28(2006.01)

(43)申请公布日 2015.11.11

C08F 220/30(2006.01)

审查员 强婧

(73)专利权人 安徽确成硅化学有限公司

地址 233100 安徽省滁州市凤阳县板桥镇  
硅工业园

专利权人 确成硅化学股份有限公司

(72)发明人 王永庆

(74)专利代理机构 北京中恒高博知识产权代理  
有限公司 11249

代理人 陆菊华

(51)Int.Cl.

C01B 33/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

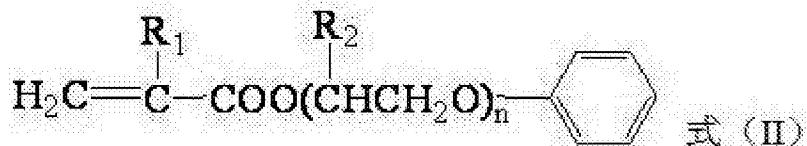
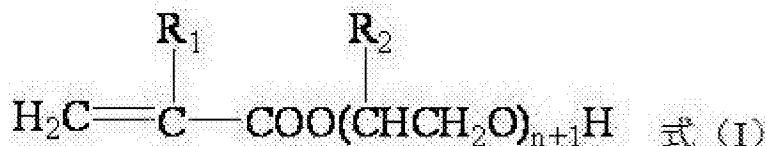
降低二氧化硅浆液粘度的方法

(57)摘要

本发明提供了一种降低二氧化硅浆液粘度的方法,该方法将偏铝酸钠按照铝离子与二氧化硅重量比为0.1~2%的比例加入到二氧化硅浆液中,并经过机械搅拌,然后再加入基于二氧化硅重量计0.1~3%的分散剂,再进行机械搅拌。该方法在不降低浆液含固量且减少粘度降低剂用量的条件下,降低浆料的粘度,所得到的二氧化硅浆液流动性好,有利于泵的输送及干燥,并且这种方法还避免了水资源的浪费及能源的浪费。

1. 一种降低二氧化硅浆液粘度的方法,该方法包括如下步骤:将偏铝酸钠按照铝离子比二氧化硅重量比为0.1~2%的比例加入到二氧化硅浆液中,并经过机械搅拌,然后再加入基于二氧化硅重量计0.1~3%的分散剂,再进行机械搅拌;

所述分散剂通过使如下单体混合物共聚获得,所述单体混合物包括如下单体或由如下单体组成:(a) 70~95mol%甲基丙烯酸单体;(b) 3~15mol%烯属不饱和羧酸或其酸酐;(c) 1~10mol%下式I所示的单体;(d) 0.2~5mol%下式II所示的单体:



其中,n为4~8的整数,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>彼此独立地为C1~C4直链或支链烷基。

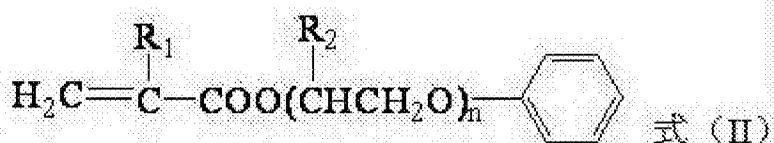
2. 根据权利要求1所述的降低二氧化硅浆液粘度的方法,其特征在于,所述二氧化硅浆液的含固量为25~35%。

3. 根据权利要求1所述的降低二氧化硅浆液粘度的方法,其特征在于,所述偏铝酸钠是纯偏铝酸钠固体,或者是通过氢氧化铝与氢氧化钠反应得到的水溶液。

4. 根据权利要求1~3任一所述的方法得到的二氧化硅浆液,其特征在于,浆液的粘度为150~800cP。

5. 权利要求4所述的二氧化硅浆液在制备轮胎橡胶、造纸、制备油漆和制备饲料添加剂中的应用。

6. 一种可用于降低二氧化硅浆液粘度的分散剂,该分散剂通过使如下单体混合物共聚获得,所述单体混合物包括如下单体或由如下单体组成:(a) 70~95mol%甲基丙烯酸单体;(b) 3~15mol%烯属不饱和羧酸或其酸酐;(c) 1~10mol%下式I所示的单体;(d) 0.2~5mol%下式II所示的单体:



其中,n为3~8的整数,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>彼此独立地为C1~C4直链或支链烷基。

## 降低二氧化硅浆液粘度的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及沉淀法二氧化硅的浆液，具体涉及一种降低二氧化硅浆液粘度的方法。

### 背景技术

[0002] 沉淀法二氧化硅，又称白炭黑，被用在许多领域，例如轮胎橡胶制造、造纸、油漆、饲料添加剂等领域。

[0003] 在传统的沉淀法二氧化硅生产工艺中，干燥使用的不经过处理的二氧化硅浆液，其粘度高，流动性差，一般采用加水的方式来达到降低粘度的目的，但同时也会导致含固量的降低。传统的沉淀法二氧化硅生产流程中没有采取有效降低粘度的手段。

[0004] 二氧化硅浆液粘度高，流动性差，不易于泵送。传统的采用加水以降低粘度的方法会造成大量的水资源浪费，在高温干燥时需要去除大量的水，又造成能源的浪费。

[0005] CN101160261A公开了一种微粒状二氧化硅，其可以适于用作像添加于水或液状树脂、涂料等液体中，在进行其粘度或触变性等粘弹性特性的调节之时所用的增粘剂那样的粘弹性调节剂，硅橡胶或密封胶的增强-填充剂，CMP（化学机械抛光）的抛光剂，喷墨记录纸的表面涂布剂。

[0006] CN101142287A公开了一种当分散体的pH为5-12时含有部分疏水性二氧化硅的二氧化硅分散体。

[0007] CN102286220A公开了一种疏水沉淀二氧化硅的制备方法，其特征在于，包含如下步骤：(1) 在30~120℃时向加入酸性催化剂的聚有机含氢硅氧烷中滴加偶联剂和聚醚，滴加时间为0.5~3h；(2) 滴加完毕后，在80~150℃反应0.5~5h，即得表面改性剂；(3) 将表面改性剂加入到沉淀二氧化硅母料中，常温下高速剪切0.5~5h；(4) 将(3)得到的混合物压滤，然后在100~500℃时烘1~24h；(5) 最后经粉碎机粉碎，即得疏水沉淀二氧化硅。

[0008] WO2004/018359A1公开了一种含有二氧化硅粉末的含水分散液，其中二氧化硅含量为 10-60重量%，该分散液在2-6的pH范围内稳定，该分散液还含有至少一种化合物，该化合物以多价阳离子的形式至少部分地溶解在2-6的pH范围内的水溶液中，该阳离子在类硅酸盐环境中作为二氧化硅粉末的颗粒表面的阴离子的组分而稳定，相对二氧化硅的表面，提供阳离子的化合物的量是0.001-0.1 mg提供阳离子的化合物/m<sup>2</sup>二氧化硅表面，该提供阳离子的化合物是以氧化物计算的，和该分散液的电位具有小于或等于0的值。

[0009] “硅溶胶分散氧化铝浆料的稳定机理及免脱气胶态原位凝固成型制备莫来石陶瓷研究”，《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》，孔德玉，2005年3月1日，公开了氯化铝对于硅溶胶的影响，并且公开了以下内容pH=9.0时候，加入氯化铝对于硅溶胶的稳定性影响极为显著。然而，此文仅仅研究的是氯化铝对硅溶胶稳定性的影响，稳定性与粘度是两个完全不同的概念，例如稳定性主要是指防止硅溶胶发生胶凝。

[0010] 本发明人的在先专利申请CN102718223A披露了一种降低二氧化硅浆液粘度的方法，该方法将偏铝酸钠按照铝离子与二氧化硅重量比为0.5~5%的比例加入到二氧化硅浆

液中，并经过机械搅拌，该方法在不降低浆液含固量的条件下，降低浆料的粘度，所得到的二氧化硅浆液流动性好，有利于泵的输送及干燥，并且这种方法还避免了水资源的浪费及能源的浪费。然而，该方法对于二氧化硅浆液粘度的降低有限，且偏铝酸钠偏高。通过引用将该专利文献的全部内容并入本文。

[0011] 本领域需要一种能够以较低的粘度降低剂(如偏铝酸钠)加入量来有效降低二氧化硅浆液粘度的方法。

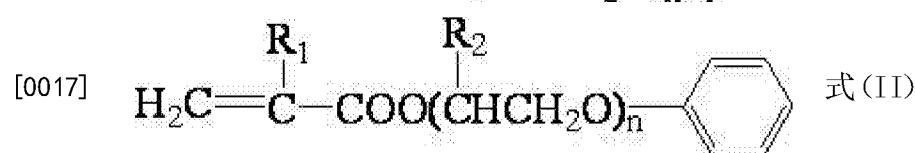
## 发明内容

[0012] 本发明人经过深入研究和大量试验，提供了一种能够以较低的粘度降低剂使用量来有效降低二氧化硅浆液粘度的方法，并且不降低浆液的含固量。

[0013] 一种降低二氧化硅浆液粘度的方法，该方法将偏铝酸钠按照铝离子比二氧化硅重量比为0.1~2%的比例加入到二氧化硅浆液中，并经过机械搅拌，然后再加入基于二氧化硅重量计0.1~3%的分散剂，再进行机械搅拌。

[0014] 第一次搅拌的时间优选为1~3h，第二次搅拌的时间优选为0.5~2h。

[0015] 所述分散剂优选通过使如下单体混合物共聚获得，所述单体混合物包括如下单体或由如下单体组成：(a) 70~95mol%甲基丙烯酸单体；(b) 3~15mol%烯属不饱和羧酸或其酸酐；(c) 1~10mol%下式I所示的单体；(d) 0.2~5mol%下式II所示的单体：



[0018] 其中，n为4~8的整数，优选为3~5，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>彼此独立地为C1~C4直链或支链烷基，优选为C1~C3烷基，更优选为甲基或乙基。

[0019] 所述烯属不饱和羧酸或其酸酐优选为如衣康酸、富马酸、马来酸等，衣康酸酐、马来酸酐等。

[0020] 在此应指出的是，本发明的这样的分散剂尚未见报导，也不是本领域的常规选择，而是本领域技术人员通过大量深入研究开发的。

[0021] 本发明人发现，所述分散剂能够使二氧化硅浆液在高浓度下保持良好的流动性和稳定性，从而具有良好的可泵送性。初步研究表明，在相同的流动性的情况下，该分散剂的加入能够使二氧化硅固含量提高约5~15重量%。关于其降粘机理，经进一步研究表明，该分散剂能够在二氧化硅表面形成一定的疏水结构，更重要地，能够使二氧化硅分散体具有较低的等电点，避免了二氧化硅颗粒之间的粘连。

[0022] 所述分散剂的制备可以通过本领域的常规聚合方法进行。

[0023] 聚合方法可以采用本领域常规的聚合方法来进行，例如本体聚合、溶液聚合、乳液聚合法或悬浮聚合。所述式(I)和(II)的化合物可以商购获得，例如可以购自Fluka公司，也可以参照低聚丙烯酸酯合成方法获得。

[0024] 其中，所述加入的偏铝酸钠重量中铝离子重量可以是二氧化硅浆液重量的0.1~

1%。

[0025] 所述二氧化硅浆液的含固量可以为20~30%。

[0026] 所述偏铝酸钠可以是纯偏铝酸钠固体,或者可以是通过氢氧化铝与氢氧化钠反应得到的水溶液。当使用水溶液形式时,其在二氧化硅浆液中的加入量仍基于偏铝酸钠重量计。

[0027] 所述偏铝酸钠水溶液可以是氢氧化铝与氢氧化钠按重量比例1~2.5:1混合,再加入混合物重量的30~70%的水煮沸得到。

[0028] 所述偏铝酸钠水溶液可以是氢氧化铝与氢氧化钠按重量比例2:1混合,再加入混合物重量的60%的水煮沸得到。

[0029] 所述煮沸得到的偏铝酸钠水溶液的质量浓度可以为30%~50%。

[0030] 所述偏铝酸钠水溶液可以是氢氧化铝与烧碱混合,加入水煮沸,然后将煮沸后得到的产物过滤,取上清液得到的。

[0031] 在一个特别优选的实施方案中,所述偏铝酸钠是通过如下方法制备得到的改性偏铝酸钠:

[0032] (1)配制氢氧化钠溶液,氢氧化钠的质量与去离子水的体积之比为200~1000:1(g/L);

[0033] (2)向步骤(1)所述氢氧化钠溶液中加入氢氧化铝,在140℃~155℃下反应4~6小时,加入活性炭,过滤、冷却后得偏铝酸钠溶液,再加入基于偏铝酸钠重量计0.1~0.3%的稳定剂,得到最终产品偏铝酸钠溶液,所述偏铝酸钠溶液的浓度以三氧化二铝计为260~300g/L,所述稳定剂是聚苯乙烯磺酸钠。

[0034] 在一个特别优选的实施方案中,所述氧化铝为三羟铝石形式。研究发现,使用三羟铝石形式的氧化铝,相比于其它形式的氧化铝例如 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或拟薄水铝石,能够使制得的偏铝酸钠中的杂质含量降低一倍以上。三羟铝石在二氧化硅降粘中的这种特殊效果在现有技术中尚未见报导。

[0035] 此外还发现,聚苯乙烯磺酸钠相比于其它常见稳定剂例如三乙醇胺,能够更有效抑制偏铝酸钠长期放置易水解、沉淀问题的发生,例如使用聚苯乙烯磺酸钠时,在发生水解前的有效存储期是使用三乙醇胺时的2倍以上。此外,聚苯乙烯磺酸钠的用量要比三乙醇胺少很多,降低了不期望的物质的引入。

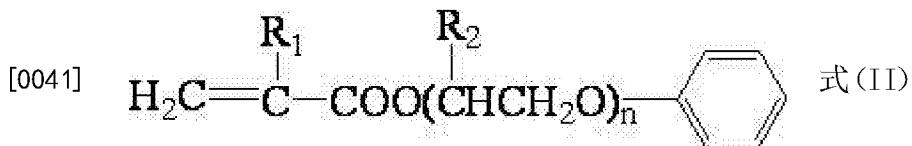
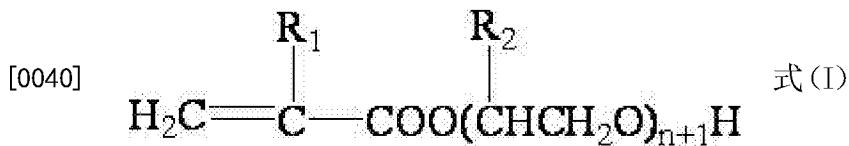
[0036] 在本发明的另外一个优选实施方案中,还可以视产品规格的需要,向二氧化硅浆液中加入偏磷酸钠和木质素磺酸钠1:3~3:1重量比的混合物。该混合物的加入量基于二氧化硅重量计为0.1~0.5%。所述混合物可以对二氧化硅起到进一步分散作用,从而进一步降低二氧化硅浆液的粘度。

[0037] 在另一方面,提供了所述二氧化硅浆液,该二氧化硅浆液的粘度可以为150~800cP(厘泊),优选150~500 cP(厘泊),最优选约150P(厘泊)。

[0038] 在另一方面,提供了所述二氧化硅浆液在制备轮胎橡胶、造纸、制备油漆和制备饲料添加剂中的应用。

[0039] 在又一方面,提供了可用于降低二氧化硅浆液粘度的分散剂,该分散剂通过使如下单体混合物共聚获得,所述单体混合物包括如下单体或由如下单体组成:(a)70~95mol%甲基丙烯酸单体;(b)3~15mol%烯属不饱和羧酸或其酸酐;(c)1~10mol%下式I所示的单

体；(d) 0.2–5mol%下式II所示的单体：



[0042] 其中，n为3–8的整数，优选为3–5，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>彼此独立地为C1–C4直链或支链烷基，优选为C1–C3直链烷基，更优选为乙基。

[0043] 所述烯属不饱和羧酸或其衍生物优选为如衣康酸、富马酸、马来酸等，衣康酸酐、马来酸酐等。

[0044] 本发明提供的二氧化硅浆液降低粘度的方法，在不降低浆液含固量且粘度降低剂用量减少的条件下，降低浆料的粘度，所得的二氧化硅浆液流动性好，从而有利于泵的输送及干燥，并且这种方法还避免了水资源的浪费及能源的浪费。

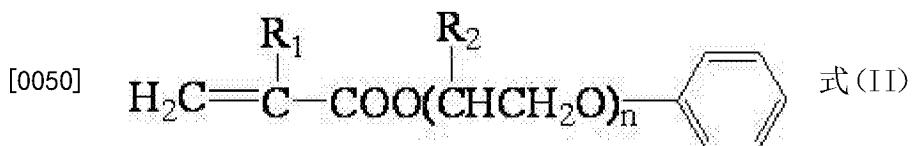
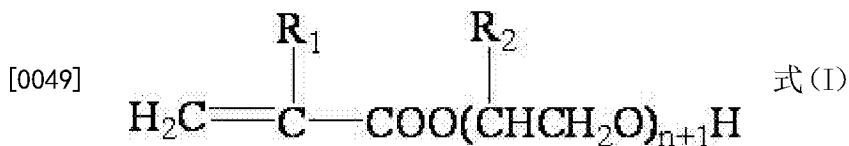
### 具体实施方式

[0045] 以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0046] 实施例1

[0047] 分散剂的制备：

[0048] 将如下单体混合物共聚，所述单体混合物由如下单体组成：(a) 85mol%甲基丙烯酸单体；(b) 8mol%衣康酸酐；(c) 5mol%下式I所示的单体；(d) 2mol%下式II所示的单体：



[0051] 其中，n为4，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>均为甲基，

[0052] 采用乳液聚合法，向500mL带有机械搅拌装置的圆底烧瓶中加入80g所述单体混合物以及200mL去离子水，搅拌下通氮气，然后加入0.1g过硫酸铵作为引发剂，升温至聚合温度，聚合温度为80℃，保持反应3小时，结束反应后回收聚合产物。

[0053] 实施例2

[0054] 将3g质量浓度为50%的偏铝酸钠水溶液和10kg粘度为8000cP的二氧化硅浆液，二氧化硅浆液的含固量是24.2%，加入到带有搅拌装置的反应器中，搅拌均匀，然后加入1.5g实施例1获得的分散剂，再进行搅拌至均匀，测试浆料，所得浆液二氧化硅粘度为600cP(布氏粘度计，常温下测试)，含固量为24.2%。含固量是浆液中固体总质量除以组成浆液的所有组份的质量得到的。

[0055] 对比例1

[0056] 该对比例为CN102718223A中的实施例。将10g质量浓度为50%的偏铝酸钠水溶液和10kg粘度为8000cP的二氧化硅浆液，二氧化硅浆液的含固量是24.2%，加入到带有搅拌装置的反应器中，搅拌均匀后测试浆料，所得浆液二氧化硅粘度为900cP(布氏粘度计，常温下测试)，含固量为24.2%。含固量是浆液中固体总质量除以组成浆液的所有组份的质量得到的。

[0057] 由上述实施例和对比例的结果清楚地可以看出，当采用本发明的分散剂时，不仅可以降低偏铝酸钠的用量，而且还可以使浆液二氧化硅粘度得到更大幅度降低，其降低程度达约33%。这样的技术效果是本领域技术人员所不可能预料到的。

[0058] 书面描述使用实例来公开本发明，包括最佳模式，且还使本领域技术人员能够制造和使用本发明。本发明的可授予专利的范围由权利要求书限定，且可以包括本领域技术人员想到的其它实例。如果这种其它实例具有不异于权利要求书的字面语言的结构元素，或者如果这种其它实例包括与权利要求书的字面语言无实质性差异的等效结构元素，则这种其它实例旨在处于权利要求书的范围之内。在不会造成不一致的程度下，通过参考将本文中参考的所有引用之处并入本文中。