



(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 I617510 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：102131599 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl. : *C01B33/193 (2006.01)* *C08K3/36 (2006.01)*
C08L101/00 (2006.01) *B60C1/00 (2006.01)*

(30)優先權：2012/08/31 法國 1202350

(71)申請人：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 1152295A US 2009/0214449A1
 WO 02/051750A1

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

沉澱矽石的新穎製備方法，新穎沉澱矽石及其用途，特別是針對聚合物的強化
 NOVEL PROCESS FOR THE PREPARATION OF PRECIPITATED SILICAS, NOVEL
 PRECIPITATED SILICAS AND THEIR USES, IN PARTICULAR FOR THE REINFORCEMENT OF
 POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於一種用於製備沉澱矽石之新穎方法，其中：- 使矽酸鹽與酸化劑反應，以獲得沉澱矽石之懸浮液，- 過濾該沉澱矽石之懸浮液，以獲得濾餅，- 使該濾餅經受崩解操作，該崩解操作包含添加鋁化合物，- 在該崩解操作之後，進行乾燥階段，其特徵在於在添加鋁化合物之後，向該濾餅中添加選自二羧酸及三羧酸之多羧酸。

其亦關於新穎沉澱矽石及其用途。

The invention relates to a novel process for the preparation of a precipitated silica, in which: - a silicate is reacted with an acidifying agent, so as to obtain a suspension of precipitated silica, - said suspension of precipitated silica is filtered, so as to obtain a filtration cake, - said filtration cake is subjected to a disintegrating operation comprising the addition of an aluminum compound, - after the disintegrating operation, a drying stage is carried out, characterized in that a polycarboxylic acid chosen from dicarboxylic acids and tricarboxylic acids is added to the filtration cake after the addition of the aluminum compound.

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】

沉澱矽石的新穎製備方法，新穎沉澱矽石及其用途，特別是針對聚合物的強化

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

本發明係關於一種用於製備沉澱矽石之新穎方法，關於新穎沉澱矽石及其應用，諸如對聚合物之強化。

已知在聚合物(尤其彈性體)中採用補強白色填充劑，諸如沉澱矽石。

本發明之目標為提供(特定言之)一種用於聚合物組合物之替代性填充劑，該填充劑有利地降低聚合物組合物之黏度且改良其動力學特性，同時保持其機械特性。其因此有利地使磁滯/強化平衡可得以改良。

本發明首先提供一種用於製備沉澱矽石之新穎方法，該方法在崩解操作期間或在此之後採用特定多羧酸。

一般而言，藉由以下過程來進行沉澱矽石之製備：使矽酸鹽(諸如鹼金屬矽酸鹽(例如矽酸鈉))與酸化劑(例如硫酸)發生沉澱反應；隨後藉由過濾來分離所獲得之沉澱矽石，獲得濾餅；隨後崩解該濾餅；且最後乾燥(一般藉由霧化)。矽石可以任何模式沉澱：尤其向矽酸鹽容器底部添加酸化劑，或向水或矽酸鹽之容器底部同時地全部或部分添加酸化劑及矽酸鹽。

本發明之主題為一種用於製備沉澱矽石之新穎方法，其中：

- 使至少一種矽酸鹽與至少一種酸化劑反應，以獲得沉澱矽石之懸浮液，
 - 過濾所獲得之沉澱矽石懸浮液，以獲得濾餅，
 - 使過濾結束時所獲得之濾餅經受崩解操作，該崩解操作包含添加鋁化合物，
 - 在崩解操作之後，較佳進行乾燥階段(一般藉由霧化)，
- 其特徵在於在添加鋁化合物之後，向濾餅中添加選自二羧酸及三羧酸之多羧酸。

根據本發明，較佳在不補充添加另一種(聚)羧酸的情況下使用多羧酸(宜為丁二酸)。

崩解操作為流體化或液化操作，其中使濾餅變為液體，同時沉澱矽石在懸浮液中再相遇。

在本發明中，藉由使濾餅經受化學作用(藉由添加鋁化合物(例如鋁酸鈉))來進行此操作，較佳與通常引起懸浮矽石粒度降低之機械作用(例如藉由穿過連續攪拌槽或穿過膠體型研磨機)偶合。

在第一替代形式中，在崩解操作期間，在添加多羧酸(宜為丁二酸)之前向濾餅中添加鋁化合物。

在第二(較佳)替代形式中，在崩解操作之後，亦即向崩解之濾餅中添加多羧酸(宜為丁二酸)。

隨後所獲得之混合物(沉澱矽石之懸浮液)隨後經乾燥(一般藉由霧化)。

必須經受崩解操作之濾餅可由若干濾餅之混合物構成，該等濾餅中之每一者均藉由過濾一部分以上所獲得之沉澱矽石懸浮液來獲得。

用於本發明之方法的多羧酸宜為丁二酸。

根據本發明所採用之多羧酸(宜為丁二酸)可呈酸酐、酯、鹼金屬

(例如鈉或鉀)鹽(羧酸鹽)或銨鹽(羧酸鹽)形式。

用於本發明之多羧酸(宜為丁二酸)在添加至濾餅中之前可視情況經預中和(特定言之藉由用鹼(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀型鹼)來進行預處理)。此尤其可改變所獲得之矽石的pH值。

多羧酸(宜為丁二酸)可以水溶液形式採用。

鋁化合物較佳係選自鹼金屬鋁酸鹽。特定言之，鋁化合物為鋁酸鈉。

根據本發明，所用鋁化合物(特定言之鋁酸鈉)之量一般使得存在於濾餅中之鋁化合物與矽石量(表示為 SiO_2)之比在0.20重量%與0.50重量%之間，較佳在0.25重量%與0.45重量%之間。

所採用多羧酸之量一般使得存在於濾餅中(在添加多羧酸時)之多羧酸與矽石量(表示為 SiO_2)之比在0.75重量%與2重量%之間，較佳在1重量%與1.75重量%之間，尤其在1.1重量%與1.5重量%之間。

在本發明中，濾餅可視情況經洗滌。

因此在向在崩解操作後所獲得之矽石懸浮液中添加多羧酸(宜為丁二酸)之後所獲得的沉澱矽石隨後經乾燥。此乾燥操作可藉由本身已知之任何方式來進行。

較佳藉由霧化來進行乾燥操作。為此目的，可使用任何類型之適合霧化器，尤其旋轉霧化器、噴嘴霧化器、液壓霧化器或雙流體霧化器。一般而言，當使用壓濾器來進行過濾時，使用噴嘴霧化器，而當使用真空過濾器等來進行過濾時，使用旋轉霧化器。

當使用噴嘴霧化器來進行乾燥操作時，隨後能夠獲得之沉澱矽石通常以實質上球形珠粒之形式存在。

在此乾燥操作結束時，視情況可進行研磨所回收產物之階段；隨後能夠獲得之沉澱矽石一般以粉末形式存在。

當使用旋轉霧化器來進行乾燥操作時，隨後能夠獲得之矽石可

以粉末形式存在。

最後，如上文所指明的經乾燥(尤其藉由旋轉霧化器)或經研磨之產物可視情況經受黏聚階段，該黏聚階段包含例如直接壓縮、濕式造粒(亦即藉由使用黏合劑，諸如水、矽石懸浮液及其類似物)、擠壓或較佳乾式壓實。當採用後一技術時，可證實適宜於在進行壓實之前使粉狀產物脫氣(亦稱為預稠化或除氣之操作)以移除包括在該等粉狀產物中之空氣且提供更均一壓實。

隨後能夠藉由此黏聚階段獲得之沉澱矽石一般以顆粒形式存在。

本發明之另一個主題為一種用於製備該類型沉澱矽石之特定方法，該方法包含矽酸鹽與酸化劑之間的沉澱反應，藉此獲得沉澱矽石之懸浮液，繼而分離且乾燥此懸浮液，其特徵在於該方法包含以下連續階段：

- 按以下方式進行沉澱反應：

(i)形成包含涉及反應之矽酸鹽總量之至少一部分及電解質的初始容器底部，該初始容器底部中矽酸鹽之濃度(表示為 SiO_2)小於100 g/l，且該初始容器底部中電解質之濃度較佳小於19 g/l，

(ii)向該容器底部中添加酸化劑，直至反應介質之pH值達到至少7.0，尤其介於7與8.5之間，

(iii)向反應介質中添加酸化劑，且若適宜則同時添加剩餘量之矽酸鹽，

- 過濾所獲得之矽石懸浮液，

- 使過濾結束時所獲得之濾餅經受崩解操作，該崩解操作包含添加鋁化合物，

- 乾燥因此所獲得之濾餅，其較佳展現至多25重量%的固體含量，

該方法之特徵在於在崩解操作期間在添加鋁化合物之後，或在崩解操作之後且在乾燥階段之前向濾餅中添加選自二羧酸及三羧酸之多羧酸。

多羧酸宜為丁二酸。

上述針對崩解操作、添加多羧酸及該方法之兩種替代形式之主題的陳述所指明的內容適用於根據本發明之方法。

酸化劑及矽酸鹽以本身所熟知之方式來加以選擇。

一般使用強無機酸(諸如硫酸、硝酸或鹽酸)或亦使用有機酸(諸如乙酸、甲酸或碳酸)作為酸化劑。

酸化劑可為稀釋的或濃縮的；其當量濃度可在0.4與36 N之間，例如介於0.6與1.5 N之間。

特定言之，在其中酸化劑為硫酸的情況下，其濃度可介於40與180 g/l之間，例如介於60與130 g/l之間。

可使用任何常見形式之矽酸鹽作為矽酸鹽，諸如偏矽酸鹽、二矽酸鹽，且宜使用鹼金屬矽酸鹽(特定言之矽酸鈉或矽酸鉀)。

矽酸鹽所展現之濃度(表示為 SiO_2)可介於40與330 g/l之間，例如介於60與300 g/l之間。

較佳使用矽酸鈉作為矽酸鹽。

在其中使用矽酸鈉的情況下，後者所展現的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比一般介於2與4之間，尤其介於2.4與3.9之間，例如介於3.1與3.8之間。

在階段(i)期間，形成包含矽酸鹽及電解質之容器底部。存在於初始容器底部中之矽酸鹽的量宜僅代表涉及反應中之矽酸鹽總量的一部分。

關於存在於初始容器底部中之電解質(階段(i))，此處此術語理解為通常接受之電解質，亦即其意謂在溶液中、在分解或在解離時形成離子或帶電粒子的任何離子或分子物質；作為電解質，可提及鹼金屬

及鹼土金屬族之鹽(尤其起始矽酸鹽金屬與酸化劑之鹽)，例如在矽酸鈉與鹽酸反應的情況下提及氯化鈉，或較佳在矽酸鈉與硫酸反應的情況下提及硫酸鈉。

根據此製備方法之一個特徵，初始容器底部中電解質之濃度小於19 g/l，特定言之小於18 g/l，尤其小於17 g/l，例如小於15 g/l (同時一般大於6 g/l)。

根據此方法之另一個特徵，初始容器底部中矽酸鹽之濃度(表示為SiO₂)小於100 g/l。此濃度較佳小於80 g/l，尤其小於70 g/l。特定言之，當用於中和之酸展現高濃度(尤其大於70%)時，則建議使用含有矽酸鹽之初始容器底部來進行工作，該矽酸鹽之SiO₂濃度小於80 g/l。

在階段(ii)中添加酸化劑導致反應介質之pH值相應下降，且進行該添加直至反應介質之pH值達到至少7，尤其介於7與8.5之間，例如介於7.5與8.5之間。

一旦已達到所需pH值，且在起始容器底部僅包含所涉及矽酸鹽總量之一部分的情況下，隨後宜在階段(iii)中同時進行酸化劑及剩餘量之矽酸鹽的添加。

此同時添加一般以一定方式進行，該方式使得反應介質之pH值始終與在階段(ii)結束時所達到之pH值相等(在±0.1內)。

在階段(iii)結束時且尤其在上述同時添加之後，可在階段(iii)結束時所獲得之pH值下，一般伴隨攪拌例如2至45分鐘(尤其3至30分鐘)來進行所獲得之反應介質(水性懸浮液)的陳化。

最後，在起始容器底部僅包含所涉及矽酸鹽總量之一部分的情況下及在起始容器底部包含所涉及矽酸鹽總量的情況二者之下，在沉澱之後，可在視情況選用之隨後階段中向反應介質中添加額外量之酸化劑。此添加一般進行直至pH值達到3與6.5之間，較佳介於4與6.5之

間。

反應介質之溫度一般介於75°C與97°C之間，較佳介於80°C與96°C之間。

根據此製備方法之一個替代形式，反應在介於75°C與97°C之恆定溫度下進行。根據此方法之另一個替代形式，在反應結束時之溫度高於在反應開始時之溫度；因此，在反應開始時之溫度較佳維持在75°C與90°C之間；隨後溫度在幾分鐘內升高，較佳高達介於90°C與97°C之間的值，將反應維持在此溫度下直至反應結束。

在剛剛所描述之階段結束時，獲得矽石漿料，隨後分離該漿料(液體/固體分離)。此分離通常包含藉助於任何適合之方法來進行的過濾(例如藉助於帶濾器、真空過濾器或較佳之壓濾器)，必要時接著進行洗滌操作。

隨後使濾餅經受崩解操作，該崩解操作包含添加鋁化合物。

根據以上陳述，在崩解操作期間在添加鋁化合物之後，或在崩解操作之後且在乾燥階段之前，向經崩解之濾餅中添加丁二酸。根據較佳替代形式，在崩解操作之後向經崩解之濾餅中添加丁二酸。

隨後乾燥因此獲得之濾餅。

較佳地，在此製備方法中，在崩解操作後獲得之沉澱矽石懸浮液在即將乾燥之前所展現的固體含量應為至多25重量%，特定言之至多24重量%，尤其至多23重量%，例如至多22重量%。

此乾燥操作可根據本身已知之任何方式來進行。較佳藉由霧化來進行乾燥操作。為此目的，可使用任何類型之適合霧化器，尤其旋轉霧化器、噴嘴霧化器、液壓霧化器或雙流體霧化器。一般而言，當使用壓濾器來進行過濾時，使用噴嘴霧化器，而當使用真空過濾器來進行過濾時，使用旋轉霧化器。

當使用噴嘴霧化器來進行乾燥操作時，隨後能夠獲得之沉澱矽

石通常以實質上球形珠粒之形式存在。在此乾燥操作結束時，視情況可進行研磨所回收產物之階段；隨後能夠獲得之沉澱矽石一般以粉末形式存在。

當使用旋轉霧化器來進行乾燥操作時，能夠隨後獲得之沉澱矽石可以粉末形式存在。

最後，如上文所指明的經乾燥(尤其藉由旋轉霧化器)或經研磨之產物可視情況經受黏聚階段，該黏聚階段由例如直接壓縮、濕式造粒(亦即藉由使用黏合劑，諸如水、矽石懸浮液及其類似物)、擠壓或較佳之乾式壓實組成。當採用後一技術時，可證實適宜於在進行壓實之前使粉狀產物脫氣(亦稱為預稠化或除氣之操作)以移除包括在該等粉狀產物中之空氣且提供更均一壓實。

隨後能夠藉由此黏聚階段獲得之沉澱矽石一般以顆粒形式存在。

本發明亦關於藉由本發明之方法獲得或能夠藉由本發明之方法獲得的沉澱矽石。

一般而言，此等沉澱矽石在其表面處展現所採用之多羧酸分子及/或對應於所採用之多羧酸的羧酸鹽分子。

本發明之另一個主題為具有特定特徵之沉澱矽石，其尤其可用作聚合物組合物之替代性填充劑，有利地降低聚合物組合物之黏度且改良其動力學特性，同時保持其機械特性。

在如下陳述中，根據 The Journal of the American Chemical Society, 第60卷, 第309頁, 1938年2月中所述之布魯諾爾-艾米特-泰勒方法(Brunauer - Emmett - Teller method)並對應於NF ISO 5794-1標準, 附錄D (2010年6月)來測定BET比表面積。CTAB比表面積為外表面，其可根據NF ISO 5794-1標準, 附錄G (2010年6月)來測定。

多羧酸+相應羧酸鹽之含量(指示為(C)，表示為總碳量)可使用碳/

硫分析器(諸如Horiba EMIA 320 V2)來量測。碳/硫分析器之原理係基於固體樣品在感應爐(調整至約170 mA)中且在燃燒促進劑(約2公克鎢(特定言之Lecocel 763-266)及約1公克鐵)之存在下於氧氣流中的燃燒。該分析持續約1分鐘。

存在於樣品中的待分析之碳(重量約0.2公克)與氧氣化合形成CO₂、CO。此等減壓氣體隨後藉由紅外偵測器來加以分析。

藉由通過包含脫水劑(過氯酸鎂)之濾筒來移除來自於樣品之水分及在此等氧化反應期間產生之水，以免干擾紅外量測。

結果表示為元素碳之重量百分比。

鋁之含量(指示為(Al))可藉由波長色散X射線螢光來測定，例如使用Panalytical 2400光譜儀或較佳使用Panalytical MagixPro PW2540光譜儀。藉由X射線螢光來量測之方法的要點如下：

- 當以實質上球形珠粒(微珠)或顆粒形式提供矽石時，研磨矽石為必需的，直至獲得均質粉末。研磨可使用瑪瑙研鉢(研磨15公克矽石約2分鐘時間)或不包含鋁的任何類型之研磨器來進行，

- 在具有厚度為6 μm之聚丙烯膜的直徑為40 mm之容器中，在氬氣氛圍下，在37 mm之照射直徑下按原樣分析粉末，且所分析矽石之量為9 cm³。鋁含量之量測值(至多需要5分鐘)自Kα譜線(2θ角度=145°，PE002晶體，550 μm準值儀，氣流偵測器，銻套管，32 kV及125 mA)獲得。此譜線之強度與鋁含量成比例。可採用使用另一種量測方法(諸如ICP-AES (感應耦合電漿-原子發射光譜))來進行的預校準。

亦可藉由任何其他適合之方法來量測鋁含量，例如在氬氟酸存在下溶解於水中之後藉由ICP-AES來量測。

呈酸形式及/或羧酸鹽形式之多羧酸的存在可藉由表面紅外或鑽石-ATR(衰減全反射)紅外來確定。

表面紅外分析(藉由透射)在Bruker Equinox 55光譜儀上對純產物之糰粒進行。在於瑪瑙研鉢中按原樣研磨矽石且在 2 T/cm^2 下粒化10秒之後，獲得糰粒。糰粒之直徑為17 mm。糰粒之重量介於10與20 mg之間。在藉由透射來進行分析之前，將因此獲得之糰粒在光譜儀之高真空腔室(10^{-7} 毫巴)中於環境溫度下置放一小時。在高真空下進行數據採集(採集條件： 400 cm^{-1} 至 6000 cm^{-1} ；掃描數量：100；解析度： 2 cm^{-1})。

鑽石ATR分析在Bruker Tensor 27光譜儀上進行，其包含將在瑪瑙研鉢中預研磨的刮勻端部大小之矽石沈積在鑽石上及隨後施加壓力。在光譜儀上自 650 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 掃描20次來記錄紅外光譜。解析度為 4 cm^{-1} 。

比率(指示為(R))藉由以下關係來測定：

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

其中：

- N 為多羧酸中羧酸官能基之數量(舉例而言，在丁二酸的情況下 N 等於2)，
- (C) 及 (Al) 為如上文所定義之含量，
- C_T 為多羧酸之碳含量，
- M_{Al} 為鋁之分子量，
- M_{Ac} 為多羧酸之分子量。

藉由反相氣相層析法來測定表面能 γ_s^d 之色散分量。當以顆粒形式提供矽石時，一般必需研磨矽石，繼而篩分，例如用 $106 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$ 進行篩分。

用於計算表面能色散分量 γ_s^d 之技術為在 110°C 下使用在6至10個碳原子範圍內之一系列烷烴(正烷烴)的無限稀釋反相氣相層析法(IGC-

ID)，該方法為基於氣相層析法之技術但其中移動相與固定相(填充)之作用顛倒。在此實例中，管柱中之固定相替換為待分析之(固體)材料，在此實例中為沉澱矽石。關於移動相，其由運載氣體(氮氣)與「探針」分子(該等分子視其與運載氣體之相互作用能力而加以選擇)組成。使用各探針分子連續進行量測。對各量測而言，以極小量(無限稀釋)將各探針分子以與甲烷之混合物的形式注入管柱中。使用甲烷來確定管柱之停滯時間 t_0 。

自所注射之探針的滯留時間減去此停滯時間 t_0 ，得到探針之淨滯留時間(t_N)。

特定用於無限稀釋之此等操作條件意謂此等滯留時間僅反映樣品對於此等分子之相互作用能力。在物理上， t_N 對應於探針分子與固定相(所分析之固體)接觸所花費的平均時間。對所注射之各探針分子，量測三次淨滯留時間 t_N 。基於以下關係(式[1])，使用平均值及相應標準差來確定特定滯留體積(V_g^0)。

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \times \frac{273.15}{T} \quad \text{式[1]}$$

後者(V_g^0)對應於溶離每1公克固定相(所檢測之固體)中之探針分子所必需的運載氣體(已回升溫度至 0°C)體積。此標準量可在無論使用什麼運載氣體流動速率及固定相重量下比較結果。式[1]涉及： M_s 管柱中固體重量， D_c 運載氣體流動速率及 T 量測溫度。

隨後根據式[2]，對存在於管柱中之固體使用特定滯留體積來獲得探針吸附自由焓之變化 ΔG_a ，其中 R 為通用理想氣體常數($R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)。

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

此量 ΔG_a 為測定表面能色散分量(γ_s^d)之起點。如下表中所示，藉由繪製表示吸附自由焓之變化(ΔG_a)隨正烷烴探針之碳數 n_c 而變化的

直線圖來獲得該色散分量。

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

隨後可自在量測溫度110°C下所獲得的正烷烴直線之斜率 $\Delta G_a^{CH_2}$ (對應於亞甲基吸附之自由焓)來測定表面能色散分量 γ_s^d 。

隨後藉由以下關係使表面能色散分量 γ_s^d 與亞甲基之吸附自由焓 $\Delta G_a^{CH_2}$ 相關(多里斯與格雷方法(Dorris and Gray method), *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362) :

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

其中 N_A 為亞佛加厥數($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)， a_{CH_2} 為由所吸附亞甲基佔據的區域(0.06 nm^2)且 γ_{CH_2} 為僅由亞甲基組成之固體的表面能且在聚乙烯上測定得到(20°C下 35.6 mJ/m^2)。

藉由固體鋁NMR來測定鋁之配位數。

用於量測水吸收量之技術一般包含：將預乾燥之矽石樣品在指定相對濕度條件下置放預定時間；矽石隨後發生水合，造成樣品重量自初始值 w (在乾燥狀態下)變為最終值 $w+dw$ 。矽石之「水吸收量」特定指示(尤其在本陳述之後續部分中) dw/w 比率(亦即樣品中所結合水之重量相對於無水狀態下樣品之重量，表示為百分比)，其針對在量測方法期間經受以下條件之矽石樣品來進行計算：

- 初步乾燥：8小時，150°C下；
- 水合：24小時，20°C下及70%之相對濕度下。

所採用之實驗方案包含以下連續步驟：

- 精確稱重約2公克待測試之矽石；
- 將由此稱出之矽石在調整至溫度為105°C之烘箱中乾燥8小

時；

- 在此乾燥操作結束時測定所獲得之矽石的重量 w ；
- 將經乾燥之矽石在包含水/甘油混合物以使得封閉介質之相對濕度為70%的封閉容器(諸如乾燥器)中於20°C下置放24小時；
- 在70%相對濕度下進行此處理24小時之後，測定所獲得之矽石的重量($w+dw$)，在將矽石自乾燥器移出之後立即進行此重量之量測，以防止矽石之重量由於在處於70%相對濕度之介質與實驗室氛圍之間濕度測定改變的影響而發生變化。

藉由汞(Hg)孔隙率測定法使用Micromeritics Autopore 9520孔率計來量測孔隙體積及孔隙直徑，且藉由瓦士本關係(Washburn relationship)來進行計算，其中接觸角 θ 等於130°且表面張力 γ 等於484達因/厘米(DIN 66133標準)。如下進行各樣品之製備：將各樣品在烘箱中於200°C下預乾燥2小時。

可藉助於以下特定解黏聚測試來量化矽石分散及解黏聚之能力。

對預先藉由超音波處理而解黏聚之矽石的懸浮液(藉由雷射繞射)進行粒度量測；因此量測矽石解黏聚之能力(目標分裂為0.1至數十微米)。使用配備有直徑為19 mm之探針的Vibracell Bioblock (600 W)超音波發生器來進行超音波下之解黏聚。採用夫朗和斐理論(Fraunhofer theory)藉由Sympatec Helios/BF粒徑分析儀(配備有R3 (0.9-175 μm)型光學透鏡)上之雷射繞射來進行粒度量測。

將2公克(+/-0.1公克)矽石引入50 ml燒杯(高度：7.5 cm且直徑：4.5 cm)中，且藉由添加48公克(+/-0.1公克)去離子水來使重量達到50公克。由此獲得4%水性矽石懸浮液。

隨後如下進行超音波下之解黏聚：按壓超音波發生器之「計時器(TIMER)」按鈕且將時間調整為5分30秒。將探針之幅度(對應於標

稱功率)調整為80%，且隨後使超音波探針在存在於燒杯中之矽石懸浮液中浸沒超過5公分。隨後開啓超音波探針，在探針幅度為80%下進行解黏聚5分30秒。

隨後藉由將體積為V (以ml表示)之懸浮液引入粒徑分析儀之容器中來進行粒度量測，此體積V應使得粒徑分析儀上之光學密度達到8%。

在用超音波解黏聚之後，中值直徑 ϕ_{50} 使得按體積計50%之粒子的尺寸小於 ϕ_{50} 且50%之粒子的尺寸大於 ϕ_{50} 。隨著矽石解黏聚之能力增加，所獲得之中值直徑 ϕ_{50} 的值成比例減少。

亦可測定比率($10 \times V$ /懸浮液之光學密度(藉由粒徑分析儀偵測))，此光學密度對應於在引入矽石期間藉由粒徑分析儀偵測到之真值。

此比率(解黏聚因子 F_D)指示不可藉由粒徑分析儀偵測到的尺寸小於 $0.1 \mu\text{m}$ 之粒子的含量。隨著矽石解黏聚之能力增加，此比率成比例增加。

根據源自ISO 787/9標準之以下方法來量測pH值(水中5%懸浮液之pH值)：

設備：

- 校準pH計(讀數精確性達 $1/100^{\text{th}}$)
- 組合玻璃電極
- 200 ml燒杯
- 100 ml量筒
- 天平精確至約0.01 g以內。

程序：

在200 ml燒杯中稱重5公克矽石(波動在約0.01公克內)。自有刻度之量筒量測95 ml水，隨後將其添加至矽石粉末中。劇烈攪拌(磁性攪拌)由此獲得之懸浮液10分鐘。隨後進行pH值量測。

本發明之沉澱矽石的特徵在於其滿足：

- BET比表面積介於45與550 m²/g之間，特定言之介於70與370 m²/g之間，尤其介於80與300 m²/g之間，
- 多羧酸+相應羧酸鹽之含量(C)(表示為總碳量)為至少0.15重量%，尤其至少0.20重量%，
- 鋁(Al)含量為至少0.20重量%，尤其至少0.25重量%。

特定言之，本發明之沉澱矽石所展現的BET比表面積可介於100與240 m²/g之間，尤其介於120與190 m²/g之間，例如介於130與170 m²/g。

特定言之，本發明之沉澱矽石所展現的多羧酸+相應羧酸鹽之含量(C)(表示為總碳量)可為至少0.25重量%，尤其至少0.30重量%，例如至少0.35重量%，實際甚至至少0.45重量%。

特定言之，根據本發明之沉澱矽石所展現的鋁(Al)含量可為至少0.30重量%，尤其至少0.33重量%。其所展現之鋁(Al)含量一般為小於1重量%，尤其至多0.50重量%，例如至多0.45重量%。

在本發明之矽石表面處多羧酸及/或對應於該等多羧酸之羧酸鹽的存在可由紅外光譜上可見之C-O及C=O鍵之肩部特徵的存在來展示，尤其可藉由表面(透射)紅外或鑽石ATR紅外來獲得(特定言之，對C-O介於1540與1590 cm⁻¹之間及介於1380與1420 cm⁻¹之間，且對C=O介於1700與1750 cm⁻¹之間)。

一般而言，本發明之沉澱矽石在其表面處展現上述多羧酸分子及/或對應於上述多羧酸的羧酸鹽分子。

舉例而言，在其表面處可展現呈酸形式及/或呈羧酸鹽形式之丁二酸分子。

一般而言，本發明之沉澱矽石的CTAB比表面積介於40與525 m²/g之間，特定言之介於70與350 m²/g之間，尤其介於80與310 m²/g之間，例如介於100與240 m²/g之間。其尤其可介於130與及200 m²/g

之間，例如介於140與190 m^2/g 之間。

一般而言，本發明之沉澱矽石所展現的BET比表面積/CTAB比表面積之比率介於0.9與1.2之間，亦即該沉澱矽石展現低微孔度。

本發明之沉澱矽石的比率(R)較佳介於0.4與3.5之間，尤其介於0.4與2.5之間。此比率(R)亦可介於0.5與3.5之間，特定言之介於0.5與2.5之間，尤其介於0.5與2之間，例如介於0.8與2之間，實際甚至介於0.8與1.8之間或介於0.8與1.6之間。

本發明之沉澱矽石所展現的表面能色散分量 γ_s^d 較佳小於43 mJ/m^2 ，尤其小於42 mJ/m^2 。

其所展現之表面能色散分量 γ_s^d 可為至少40 mJ/m^2 且小於43 mJ/m^2 ，尤其精確介於40與43 mJ/m^2 之間，例如精確介於40與42 mJ/m^2 之間。

其所展現之表面能色散分量 γ_s^d 較佳小於40 mJ/m^2 ，尤其小於35 mJ/m^2 。

本發明之沉澱矽石可具有由固體鋁NMR測定的特定分佈之鋁配位數。一般而言，本發明之矽石中至多85數量%，尤其至多80數量%，尤其介於70數量%與85數量%之間，例如介於70數量%與80數量%之間的鋁原子可展現四面體配位數，亦即可處於四面體位置。特定言之，本發明之矽石中介於15數量%與30數量%之間，例如介於20數量%與30數量%之間的鋁原子可展現五面體或八面體配位數，亦即可處於五面體或八面體位置。

本發明之沉澱矽石所展現之水吸收量可為大於6%，特定言之大於7%，尤其大於7.5%，例如大於8%，實際甚至大於8.5%。

一般而言，本發明之沉澱矽石展現高度分散(特定言之在彈性體中)及解黏聚能力。

本發明之沉澱矽石在用超音波解黏聚之後所展現的直徑 O_{50} 可為

至多5 μm ，較佳至多4 μm ，尤其介於3.5與2.5 μm 之間。

本發明之沉澱矽石所展現之超音波解黏聚因子 F_D 可大於5.5 ml，尤其大於7.5 ml，例如大於12 ml。

本發明之沉澱矽石的另一個參數可在於其孔隙體積分佈，尤其在於由直徑小於或等於400Å之孔隙產生的孔隙體積分佈。後一體積對應於在彈性體之強化中所採用之填充劑的可用孔隙體積。一般而言，對孔隙情況(porogram)之分析顯示此矽石(不論其呈實質上球形珠粒(微珠)、粉末或顆粒形式均相同)之孔隙分佈較佳使得由直徑介於175與275Å之間的孔隙所產生的孔隙體積(V2)代表由直徑小於或等於400Å之孔隙所產生的孔隙體積(V1)的至少50%，特定言之至少55%，尤其介於55%與65%之間，例如介於55%與60%之間。當以顆粒形式提供本發明之沉澱矽石時，其孔隙分佈視情況可使得由直徑介於175與275Å之間的孔隙所產生的孔隙體積(V2)代表由直徑小於或等於400Å之孔隙所產生的孔隙體積(V1)的至少60%。

本發明之沉澱矽石所展現的pH值較佳介於3.5與7.5之間，更佳還介於4與7之間，尤其介於4.5與6之間。

本發明之沉澱矽石可以任何物理狀態來提供，亦即其可以實質上球形珠粒(微珠)、粉末或顆粒形式來提供。

其因此可以平均尺寸為至少80 μm ，較佳至少150 μm ，尤其介於150與270 μm 之間的實質上球形珠粒形式來提供；此平均尺寸根據NF X 11507標準(1970年12月)藉由進行乾式篩分及測定對應於累計50%篩上物之直徑來加以測定。

其亦可以平均尺寸為至少3 μm ，尤其至少10 μm ，較佳至少15 μm 之粉末形式來提供。

其可呈顆粒(一般為實質上平行六面體形狀)形式來提供，特定言之沿顆粒最大尺寸之軸向的尺寸為至少1 mm，例如介於1與10 mm之

間。

本發明之矽石較佳藉由上述方法(尤其藉由特定製備方法)來獲得。

上述本發明之沉澱矽石或(能夠)藉由本發明之方法獲得的沉澱矽石有利地為其中引入該等沉澱矽石之聚合性(彈性)組合物賦予令人高度滿意之特性平衡，特定言之降低黏度且較佳改良其動力學特性，同時保持其機械特性。其因此有利地使加工/強化/磁滯特性平衡可得以改良。其較佳在聚合性(彈性)組合物中展現良好分散及解黏聚能力。

本發明之沉澱矽石或(能夠)藉由本發明之上述方法獲得的沉澱矽石可用於大量應用。

其可例如用作催化劑載體、用作活性材料之吸收劑(特定言之用於液體之載體，尤其用於食品，諸如維生素(維生素E)或氯化膽鹼)、用於聚合物(尤其彈性體)或聚矽氧組合物中、用作稠化劑、調質劑或防結塊劑，用作電池隔板組分，或用作牙膏、混凝土或紙張之添加劑。

然而，其可尤其有利地應用於天然或合成聚合物之強化。

其中可採用該等沉澱矽石(特定言之作為補強填充劑)的聚合物組合物一般基於一或多種聚合物或共聚物(尤其二元共聚物或三元共聚物)，特定言之基於一或多種彈性體，該等聚合物或共聚物所展現之至少一種玻璃轉移溫度較佳介於 -150°C 與 $+300^{\circ}\text{C}$ 之間，例如介於 -150°C 與 $+20^{\circ}\text{C}$ 之間。

作為可能之聚合物，尤其可提及二烯聚合物(特定言之二烯彈性體)。

舉例而言，可使用源自包含至少一種不飽和度之脂族或芳族單體(諸如特定言之乙烯、丙烯、丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、丙烯酸、異丁烯或乙酸乙烯酯)之聚合物或共聚物(特定言之二元共聚物或

三元共聚物)、聚丙烯酸丁酯或其混合物;亦可提及聚矽氧彈性體、官能化彈性體(例如藉由沿巨分子鏈及/或在其一或多個末端處定位之化學基團來官能化(例如藉由能夠與矽石表面反應之官能基來官能化))及鹵化聚合物。可提及聚醯胺。

聚合物(共聚物)可為塊狀聚合物(共聚物)、聚合物(共聚物)乳膠或聚合物(共聚物)於水中或任何其他適當分散液中之溶液。

作為二烯彈性體,可提及例如聚丁二烯(BR)、聚異戊二烯(IR)、丁二烯共聚物、異戊二烯共聚物或其混合物,及尤其苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR,特定言之ESBR(乳液)或SSBR(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/二烯三元共聚物(EPDM)、亦及相關官能化聚合物(展現例如可與矽石相互作用的側接極性基團或鏈末端之極性基團)。

亦可提及天然橡膠(NR)及環氧化天然橡膠(ENR)。

聚合物組合物可用硫來進行硫化(隨後獲得硫化產物),或特定言之用過氧化物或其他交聯系統(例如二胺或酚系樹脂)來進行交聯。

一般而言,聚合物組合物另外包含至少一種(矽石/聚合物)偶合劑及/或至少一種覆蓋劑;其尤其亦可包含抗氧化劑。

作為非限制性實例,尤其可使用「對稱」或「不對稱」矽烷多硫化物來作為偶合劑;可更明確提及雙((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基矽烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(特定言之二硫化物、三硫化物或四硫化物),諸如雙(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)多硫化物或雙(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)多硫化物,諸如三乙氧基矽烷基丙基四硫化物。亦可提及單乙氧基二甲基矽烷基丙基四硫化物。亦可提及包含掩蔽或游離硫醇官能基之矽烷。

偶合劑可預先接枝至聚合物上。

其亦可以自由狀態採用(亦即不預先接枝)或接枝在矽石表面上。對視情況選用之覆蓋劑而言情況相同。

偶合劑可視情況與適當之「偶合活化劑」(亦即在與此偶合劑混合時增加該偶合劑之有效性的化合物)組合。

矽石在聚合物組成物中之重量比可在極廣泛範圍內變化。其通常代表聚合物之量的10%至200%，特定言之20%至150%，尤其20%至80% (例如30%至70%)或80%至120% (例如90%至110%)。

本發明之矽石宜可構成聚合物組成物的所有補強無機填充劑，且甚至其所有補強填充劑。

然而，本發明之此矽石可視情況與以下物質組合：至少一種其他補強填充劑諸如特定言之市售高度分散性矽石(例如Z1165MP或Z1115MP)，經處理之沉澱矽石(例如使用陽離子(諸如鋁)「摻雜」之沉澱矽石)；另一種補強無機填充劑(諸如氧化鋁)，實際甚至一種補強有機填充劑，特定言之碳黑(視情況覆蓋有無機層，例如矽石)。本發明之矽石隨後較佳構成所有補強填充劑之至少50重量%，實際甚至至少80重量%。

作為包含至少一種(尤其基於)上述該等聚合物組合物(尤其基於上述硫化產物)之成品的非限制性實例，可提及鞋底(較佳在(矽石/聚合物)偶合劑(例如三乙氧基矽烷基丙基四硫化物)存在下)、地板覆蓋物、氣體障壁、阻燃劑材料亦及工程組件，諸如索道滾輪、用於家用電器之密封件、用於液體或氣體管道之密封件、制動系統密封件、管道(可撓性)、護套(尤其電纜護套)、電纜、引擎支架、電池隔板、傳送帶、傳輸帶或較佳輪胎、特定言之輪胎面(尤其用於輕型車輛或重型貨車(例如卡車))。

以下實例說明本發明，但不限制其範疇。

實例

實例1

所用之沉澱矽石懸浮液為在製備Z1165MP矽石之過程期間在沉澱反應結束時所獲得之矽石漿料。

在壓濾器上過濾及洗滌矽石懸浮液(1396公升)，且隨後在相同過濾器上用5.5巴之壓力使之經受壓實。自其產生之矽石濾餅所展現的固體含量為23重量%。

在崩解操作之前，藉由在攪拌下將丁二酸溶解於水中(35°C)來製備100 g/l之丁二酸溶液。

使在過濾階段中獲得之濾餅在含有2270公克鋁酸鈉溶液(Al/SiO₂重量比為0.33%)之連續劇烈攪拌反應器中經受崩解操作(持續約3小時)。

一旦已進行崩解，將9670公克預先製備之丁二酸溶液(丁二酸/SiO₂重量比為1.15%)添加至經崩解之濾餅的一部分(303公升)中。

隨後使用噴嘴霧化器來乾燥該經崩解之濾餅的此經處理之部分(固體含量為22重量%)，該過程藉由用25巴之壓力在以下流動速率及溫度之平均條件下將經崩解之濾餅噴射通過1.5 mm噴嘴持續50分鐘來達成：

平均入口溫度：535°C

平均出口溫度：155°C

平均流動速率：202 l/h。

所獲得之矽石S1 (呈實質上球形珠粒形式)的特徵隨後如下：

BET (m ² /g)	147
多羧酸+羧酸鹽之含量(C)(%)	0.35
鋁(Al)含量(%)	0.30
比率(R)	1.3
CTAB (m ² /g)	151
γ_s^d (mJ/m ²)	33.2
水吸收量(%)	8.5
在用超音波解黏聚之後的 ϕ_{50} (μm)	2.7
在用超音波解黏聚之後的Fd	18.9
V2/V1 (%)	56
pH	5.2

實例2 (比較)

所用之沉澱矽石懸浮液為在製備Z1165MP矽石之過程期間在過濾階段結束時所獲得之矽石濾餅(固體含量為23重量%)。

在崩解操作之前，藉由在攪拌下將順丁烯二酸溶解於水中(在35°C下)來製備100 g/l順丁烯二酸溶液。

使在過濾階段中所獲得之濾餅在向濾餅中添加4400公克100 g/l順丁烯二酸溶液(順丁烯二酸/SiO₂重量比為1.0%)的情況下在連續劇烈攪拌反應器中經受崩解操作(持續約90分鐘)。

隨後使用噴嘴霧化器來乾燥此經崩解之濾餅(固體含量為22重量%)，該過程藉由用25巴之壓力在以下流動速率及溫度之平均條件下將經崩解之濾餅噴射通過1.5 mm噴嘴來達成：

平均入口溫度：577°C

平均出口溫度：157°C

平均流動速率：220 l/h。

所獲得之矽石C1(呈實質上球形珠粒形式)的特徵隨後如下：

BET (m ² /g)	169
多羧酸+羧酸鹽之含量(C)(%)	0.19
鋁(Al)含量(%)	< 0.05
比率(R)	>4.3
CTAB (m ² /g)	178
γ_s^d (mJ/m ²)	51
在用超音波解黏聚之後的 ϕ_{50} (μm)	3.6
在用超音波解黏聚之後的Fd	19.3
V2/V1 (%)	58
pH	3.8

實例3

在布拉班德型(Brabender type)密閉混合器(380 ml)中製備彈性體組合物，該彈性體組合物之構成(表示為每100份彈性體之重量份(phr))顯示於下表I中：

表I

組合物	對照組1	組合物1
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
矽石1 (2)	80	
矽石S1 (3)		80
偶合劑(4)	6.4	6.4
碳黑(N330)	3.0	3.0
塑化劑(5)	7	7
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧化劑(6)	1.9	1.9
DPG (7)	1.5	1.5
CBS (8)	2	2
硫	1.1	1.1

(1) SBR溶液(來自Lanxess之Buna VSL5025-2)具有50+/-4%之乙烯基單元；25+/-2%之苯乙烯單元；T_g在-20°C附近；用37.5+/-2.8重量%之油/BR(來自Lanxess之Buna CB 25)擴展100 phr之SBR

(2) 來自Rhodia之矽石Z1165 MP

(3) 本發明之矽石S1(在添加鋁酸鈉的情況下崩解，且隨後在崩解之後添加丁二酸(以上實例1))

(4) TESPT(來自Lehvoss France sarl之Luvomaxx TESPT)

(5) 來自Nynas之Nytex 4700

(6) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-對苯二胺(來自Flexsys之Santoflex 6-PPD)

(7) 二苯基胍(來自RheinChemie之Rhenogran DPG-80)

(8) N-環己基-2-苯并噁唑亞磺醯胺(來自RheinChemie之Rhenogran CBS-80)

矽石Z1165 MP展現以下特徵：

BET (m ² /g)	161
多羧酸+羧酸鹽之含量(C)(%)	0.00
鋁(Al)含量(%)	0.30
比率(R)	0
CTAB (m ² /g)	155
γ _s ^d (mJ/m ²)	48.7
水吸收量(%)	9.4

用於製備彈性體組合物之方法：

在兩個連續製備階段中進行用於製備橡膠組合物之方法。第一階段由高溫熱機械加工階段組成。繼而為在小於110°C之溫度下進行第二階段機械加工。此階段可引入硫化系統。

使用Brabender商標之密閉混合器型混合裝置(容量380 ml)來進行第一階段。填充係數為0.6。在各場合設定初始溫度及轉子速度以使混合物下降溫度達到約140°C-160°C。

此處分為兩遍，第一階段可在第一遍中結合彈性體，且隨後結合補強填充劑(分批引入)與偶合劑及硬脂酸。對此遍而言，持續時間介於4與10分鐘之間。

在冷卻混合物(溫度小於100°C)之後，第二遍可結合氧化鋅及保護劑/抗氧化劑(特定言之6-PPD)。此遍之持續時間介於2與5分鐘之間。

在冷卻混合物(溫度小於100°C)之後，第二階段可引入硫化系統(硫及促進劑，諸如CBS)。其在預加熱至50°C的開放式研磨機上進行。此階段之持續時間介於2與6分鐘之間。

各最終混合物隨後經壓延呈厚度為2-3 mm之板塊形式。

關於此等所獲得之「原始」混合物，對其流變特性進行評估可使硫化時間及硫化溫度最佳化。

隨後，量測在最佳固化條件(T98)下硫化之混合物的機械及動力學特性。

流變特性

- 原始混合物之黏度：

使用MV 2000流變儀在100°C下量測原始狀態下之組合物的孟納稠度(Mooney consistency)，且亦根據NF ISO 289標準測定孟納應力鬆弛速率。

在預加熱一分鐘之後第4分鐘結束時所讀取之轉矩值(孟納大型轉子(1+4) - 100°C下)顯示於表II中。在製備原始混合物之後進行該測試，且隨後在23+/-3°C之溫度下老化3週之後進行該測試。

表II

組合物		對照組1	組合物1
ML (1+4) - 100°C	初始	79	74
孟納鬆弛	初始	0.312	0.343
ML (1+4) - 100°C	3週之後(23+/-3°C)	93	83
孟納鬆弛	3週之後(23+/-3°C)	0.258	0.307

發現本發明之矽石S1 (組合物1)可使初始原始黏度相對於對照組混合物之值相當大地降低。

亦發現在儲存3週之後，本發明之矽石S1 (組合物1)之原始黏度可保持相對於對照組混合物值降低之優勢。

此類隨時間變化之行爲在加工包含矽石之橡膠混合物的情況下對熟習此項技術者而言作用極大。

組合物之流變性測定：

對原始狀態下之組合物進行量測。使用Monsanto ODR流變儀根據NF ISO 3417標準在160°C下進行流變學測試，其相關結果已在表III中給出。

根據此測試，將測試組合物在溫度調節爲160°C之測試腔室中置放30分鐘，且量測組合物與包括在測試腔室中的雙錐形轉子之低幅度(3°)振盪相對的阻力轉矩，該組合物完全填充研究中之該腔室。

自轉矩隨時間而變化的變化曲線來測定以下各者：

- 最小轉矩(Tmin)，其反映組合物在研究溫度下之黏度；
- 最大轉矩(Tmax)；
- Δ 轉矩($\Delta T = T_{max} - T_{min}$)，其反映由交聯系統及(若需要出現)偶合劑之作用帶來的交聯程度；
- 獲得對應於硫化完成98%之硫化狀態所需之時間T98 (此時間

視為硫化最佳)；

- 及焦化時間TS2，對應於使在研究溫度(160°C)下上升至最小轉矩以上2點所需之時間，且該時間反映在此時間段期間有可能在此溫度下處理原始混合物而不引發硫化(混合物自TS2開始固化)。

所獲得之結果顯示於表III中。

表III

組合物	對照組1	組合物1
Tmin (dN.m)	17.0	15.7
Tmax (dN.m)	56.0	61.9
Δ轉矩(dN.m)	39.0	46.2
TS2 (分鐘)	5.8	6.2
T98 (分鐘)	26.2	26.4

發現由本發明產生之組合物(組合物1)展現令人滿意的流變特性組合。

特定言之，在原始黏度降低的同時，其所展現之最小轉矩值比對照組混合物之值低，而最大轉矩值比對照組混合物之值高，反映所製備之混合物的可加工性更大。

相對於對照組混合物，使用本發明之矽石S1 (組合物1)可在不損害硫化行爲的情況下降低最小黏度(其為原始黏度改良之跡象)。

硫化產物之機械特性：

對最佳硫化組合物(T98)進行160°C之溫度下的量測。

根據NF ISO 37標準之說明用H2型試樣以500 mm/min之速率在Instron 5564裝置上進行單軸拉伸測試。對應於在拉伸應變x%處所量測之應力的x%模數以MPa表示。可測定補強指數(RI)，其等於300%應變處之模數與100%應變處之模數的比率。

根據ASTM D 2240標準之說明來進行對硫化產物之肖氏A硬度量測。在15秒時量測既定值。

在表IV中對所量測之特性進行整理。

表IV

組合物	對照組1	組合物1
10%模數(MPa)	0.6	0.7
100%模數(MPa)	2.1	2.4
300%模數(MPa)	11.6	13.4
RI	5.6	5.7
肖氏A硬度-15 s (pts)	55	55

發現相對於對照組組合物1所達到之程度，由本發明產生之組合物(組合物1)展現令人滿意之機械特性平衡。

組合物1因此展現相對較低之10%模數及100%模數，以及相對較高之300%模數，因此補強指數良好。

● 相對於對照組混合物，使用本發明之矽石S1 (組合物1)可獲得令人滿意之強化程度。

硫化產物之動力學特性：

根據ASTM D5992標準在黏度分析器(Metravib VA3000)上量測動力學特性。

● 對硫化樣品(橫截面為95 mm²且高度為14 mm之圓柱形試樣)記錄損失因子(tan δ)及壓縮動力學複數模數(E*)之值。使樣品在開始時經受10%預應變，且隨後經受交替壓縮加或減2%之正弦應變。在60°C下且在10 Hz之頻率下進行量測。

呈現在表V中之結果為壓縮複數模數(E*，60°C，10 Hz)及損失因子(tan δ ，60°C，10 Hz)。

對硫化樣品(橫截面為8 mm²且高度為7 mm之平行六面體試樣)記錄損失因子(tan δ)及動力學剪切彈性模數幅度($\Delta G'$)之值。在40°C之溫度下且在10 Hz之頻率下使樣品經受雙重交替正弦剪切應變。根據向外-返回循環(自0.1%向外進行至50%，且隨後自50%返回至0.1%)來進行應變幅度掃描過程。

呈現在表V中之結果由返回應變幅度掃描產生，且與損失因子之

最大值($\tan \delta$ 最大返回值, 40°C, 10 Hz)及介於0.1%與50%應變值之間的彈性模數之幅度($\Delta G'$, 40°C, 10 Hz)有關(佩恩效應(Payne effect))。

表V

參考	對照組1	組合物1
E^* , 60°C, 10 Hz (MPa)	5.8	5.5
$\tan \delta$, 60°C, 10 Hz	0.125	0.117
$\Delta G'$, 40°C, 10 Hz (MPa)	1.4	1.2
$\tan \delta$ 最大返回值, 40°C, 10 Hz	0.190	0.179

相對於對照組混合物, 使用本發明之矽石S1 (組合物1)可改良損失因子之最大值及彈性模數之幅度或佩恩效應。

各個表II至V之檢查顯示, 相對於對照組混合物, 根據本發明之組合物(組合物1)可獲得良好加工/強化/磁滯特性平衡, 且尤其原始黏度增加相當大並在儲存時隨時間保持穩定。

實例4

在布拉班德型密閉混合器(380 ml)中製備彈性體組合物, 該彈性體組合物之構成(表示為每100份彈性體之重量份(phr))顯示於下表VI中:

表VI

組合物	對照組2	對照組3	組合物2
NR (1)	100	100	100
矽石1 (2)	55		
矽石C1 (3)		55	
矽石S1 (4)			55
偶合劑(5)	4.4	4.4	4.4
ZnO	3	3	3
硬脂酸	2.5	2.5	2.5
抗氧化劑1 (6)	1.5	1.5	1.5
抗氧化劑2 (7)	1.0	1.0	1.0
碳黑(N330)	3.0	3.0	3.0
CBS (8)	1.7	1.7	1.7
硫	1.5	1.5	1.5

- (1) 天然橡膠CVR CV60 (由Safic-Alcan供應)
- (2) 來自Rhodia之矽石Z1165MP

- (3) 矽石C1 (在添加順丁烯二酸(實例4，比較)的情況下崩解)
- (4) 本發明之矽石S1 (在添加鋁酸鈉的情況下崩解，且隨後在崩解之後添加丁二酸(以上實例1))
- (5) TESPT (來自Lehvoss France sarl之Luvomaxx TESPT)
- (6) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-對苯二胺 (來自Flexsys之Santoflex 6-PPD)
- (7) 2,2,4-三甲基-1H-喹啉(來自Flexsys之Permanax TQ)
- (8) N-環己基-2-苯并噁唑亞磺醯胺 (來自RheinChemie之Rhenogran CBS-80)

用於製備彈性體組合物之方法：

在兩個連續製備階段中進行用於製備橡膠組合物之方法。第一階段由高溫熱機械加工階段組成。繼而為在小於110°C之溫度下進行第二階段機械加工。此階段可引入硫化系統。

使用Brabender商標之密閉混合器型混合裝置(容量380 ml)來進行第一階段。填充係數為0.6。在各場合設定初始溫度及轉子速度以使混合物下降溫度達到約140°C-160°C。

此處分為兩遍，第一階段可在第一遍中結合彈性體，且隨後結合補強填充劑(分批引入)與偶合劑及硬脂酸。對此遍而言，持續時間介於4與10分鐘之間。

在冷卻混合物(溫度小於100°C)之後，第二遍可結合氧化鋅及保護劑/抗氧化劑(特定言之6-PPD)。對此遍而言，持續時間介於2與5分鐘之間。

在冷卻混合物(溫度小於100°C)之後，第二階段可引入硫化系統(硫及促進劑，諸如CBS)。其在預加熱至50°C的開放式研磨機上進行。此階段之持續時間介於2與6分鐘之間。

最終組合物隨後經歷延呈厚度為2-3 mm之板塊形式。

關於此等「原始」混合物，對其流變特性進行評估可使硫化時間及硫化溫度最佳化。

隨後，量測在最佳固化條件(T98)下硫化之混合物的機械及動力學特性。

流變特性

- 原始混合物之黏度：

使用MV 2000流變儀在100°C下量測原始狀態下之組合物的孟納稠度，且亦根據NF ISO 289標準測定孟納應力鬆弛速率。

在預加熱一分鐘之後第4分鐘結束時所讀取之轉矩值(孟納大型轉子(1+4) - 100°C下)顯示於表VII中。在製備原始混合物之後進行該測試，且隨後在23+/-3°C之溫度下老化10天之後進行該測試。

表VII

組合物		對照組2	對照組3	組合物3
ML (1+4) - 100°C	初始	59	56	53
孟納鬆弛	初始	0.392	0.385	0.395
ML (1+4) - 100°C	11天之後(23+/-3°C)	65	59	57
孟納鬆弛	11天之後(23+/-3°C)	0.380	0.399	0.384

發現相對於對照組混合物2及對照組混合物3，本發明之矽石S1(組合物2)可使初始原始黏度降低。

亦發現就原始黏度降低而言，相對於對照組混合物2及對照組混合物3，包含丁二酸的本發明之矽石S1(組合物2)顯示增強之效能。

亦觀測到在儲存11天之後，相對於對照組混合物2及對照組混合物3，使用本發明之矽石S1(組合物2)可保持原始黏度降低之優勢。

此類隨時間之行爲在加工包含矽石之橡膠混合物的情況下對熟習此項技術者而言作用極大。

- 組合物之流變性測定：

對原始狀態下之組合物進行量測。使用Monsanto ODR流變儀根據NF ISO 3417標準在150°C下進行流變學測試，其相關結果已在表

VIII中給出。

根據此測試，將測試組合物在溫度調節為150°C之測試腔室中置放30分鐘，且量測組合物與包括在測試腔室中的雙錐形轉子之低幅度(3°)振盪相對的阻力轉矩，該組合物完全填充該研究中之腔室。

自轉矩隨時間而變化的變化曲線來測定以下各者：

- 最小轉矩(Tmin)，其反映組合物在研究溫度下之黏度；
- 最大轉矩(Tmax)；
- Δ 轉矩($\Delta T = T_{max} - T_{min}$)，其反映由交聯系統及(若需要出現)偶合劑之作用帶來的交聯程度；
- 獲得對應於硫化完成98%之硫化狀態所需之時間T98 (此時間視為硫化最佳)。

所獲得之結果顯示於表VIII中。

表VIII

組合物	對照組2	對照組3	組合物2
Tmin (dN.m)	13.6	13.5	11.8
Tmax (dN.m)	71.6	69.4	77.3
Δ 轉矩(dN.m)	58	56	66
T98 (分鐘)	25.2	26.9	25.0

發現由本發明產生之組合物(組合物2)展現令人滿意的流變特性組合。

特定言之，在原始黏度降低的同時，其所展現之最小轉矩值比對照組混合物2及對照組混和物3之值低，而最大轉矩值比該等對照組混合物之值高，反映所製備之混合物的可加工性更大。

相對於對照組混合物2及對照組混合物3，使用本發明之矽石S1(組合物2)可在不損害硫化行為的情況下降低最小黏度(最小轉矩Tmin較低，該Tmin為原始黏度改良之跡象)。

硫化產物之機械特性：

對最佳硫化組合物(T98)進行150°C之溫度下的量測。

根據NF ISO 37標準之說明用H2型試樣以500 mm/min之速率在Instron 5564裝置上進行單軸拉伸測試。對應於在拉伸應變x%處所量測之應力的x%模數以及極限強度以MPa表示；斷裂伸長率以%表示。

根據ASTM D 2240標準之說明來進行對硫化產物之肖氏A硬度量測。在15秒時量測既定值。

在表IX中對所量測之特性進行整理。

表IX

組合物	對照組2	對照組3	組合物2
10%模數(MPa)	0.6	0.5	0.6
300%模數(MPa)	12.3	12.6	14.0
極限強度(MPa)	26.0	26.8	28.8
斷裂伸長率(%)	532	521	541
RI	4.9	5.2	4.7
肖氏A硬度-15 s (pts)	59	55	60

發現相對於對照組混合物2及對照組混合物3所達到之程度，由本發明產生之組合物(組合物2)展現令人滿意的機械特性平衡。特定言之，相對於對照組混合物2及對照組混合物3，其展現更佳極限強度及更高斷裂伸長率。

組合物2因此展現相對較低之10%模數及相對較高之300%模數。

使用本發明之矽石S1 (組合物2)可獲得良好強化程度。

硫化產物之動力學特性：

根據ASTM D5992標準在黏度分析器(Metravib VA3000)上量測動力學特性。

對硫化樣品(橫截面為95 mm²且高度為14 mm之圓柱形試樣)記錄損失因子(tan δ)及壓縮動力學複數模數(E*)之值。使樣品在開始時經受10%預應變，且隨後經受交替壓縮加或減2%之正弦應變。在60°C下且在10 Hz之頻率下進行量測。

呈現在表X中之結果為壓縮複數模數(E*，60°C，10 Hz)及損失因子(tan δ ，60°C，10 Hz)。

對硫化樣品(橫截面為8 mm²且高度為7 mm之平行六面體試樣)記錄損失因子($\tan \delta$)之值。在60°C之溫度下且在10 Hz之頻率下使樣品經受雙重交替正弦剪切應變。根據向外-返回循環(自0.1%向外進行至50%，且隨後自50%返回至0.1%)來進行應變幅度掃描過程。

呈現在表X中之結果由返回應變幅度掃描產生，且與損失因子之最大值($\tan \delta$ 最大返回值，60°C，10 Hz)有關。

表X

組合物	對照組2	對照組3	組合物2
E*，60°C，10 Hz (MPa)	6.5	5.6	6.7
Tan δ ，60°C，10 Hz	0.125	0.118	0.104
Tan δ 最大返回值，60°C，10 Hz	0.138	0.135	0.128

相對於對照組混合物2及對照組混合物3，使用本發明之矽石S1(組合物2)可改良動力學壓縮中損失因子之最大值，正如Tan δ 最大返回值損失因子。

各個表VII至X之檢查顯示，相對於對照組混合物2及對照組混合物3，根據本發明之組合物(組合物2)在60°C下可獲得良好加工/強化/磁滯特性平衡。包含本發明之矽石的混合物的原始黏度在儲存時隨時間變化極小。

【圖式簡單說明】

無

【符號說明】

無

公告本

發明摘要

※ 申請案號： 102.131599

※ 申請日： 102.9.2

※IPC 分類：C01B; C08K

C01B 33/193 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 10/60 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

【發明名稱】

沉澱矽石的新穎製備方法，新穎沉澱矽石及其用途，特別是針對聚合物的強化

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

【中文】

本發明係關於一種用於製備沉澱矽石之新穎方法，其中：

- 使矽酸鹽與酸化劑反應，以獲得沉澱矽石之懸浮液，
- 過濾該沉澱矽石之懸浮液，以獲得濾餅，
- 使該濾餅經受崩解操作，該崩解操作包含添加鋁化合物，
- 在該崩解操作之後，進行乾燥階段，

其特徵在於在添加鋁化合物之後，向該濾餅中添加選自二羧酸及三羧酸之多羧酸。

其亦關於新穎沉澱矽石及其用途。

【英文】

The invention relates to a novel process for the preparation of a precipitated silica, in which:

- a silicate is reacted with an acidifying agent, so as to obtain a suspension of precipitated silica,

- said suspension of precipitated silica is filtered, so as to obtain a filtration cake,

- said filtration cake is subjected to a disintegrating operation comprising the addition of an aluminum compound,

- after the disintegrating operation, a drying stage is carried out, characterized in that a polycarboxylic acid chosen from dicarboxylic acids and tricarboxylic acids is added to the filtration cake after the addition of the aluminum compound.

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)

公告本

申請專利範圍

106年10月11日 修正補充

1. 一種用於製備沉澱矽石之方法，該沉澱矽石具有：
 - BET比表面積介於45與550 m²/g之間，
 - 多羧酸及相應羧酸鹽之含量(C)(表示為總碳量)為至少0.15重量%，其中多羧酸包括丁二酸及
 - 鋁(Al)含量為至少0.20重量%，其中該沉澱矽石所展現之表面能色散分量 γ_s^d 為至少40 mJ/m²且小於43 mJ/m²，其中：
 - 使至少一種矽酸鹽與至少一種酸化劑反應，以獲得沉澱矽石之懸浮液，
 - 過濾該沉澱矽石之懸浮液，以獲得濾餅，
 - 使該濾餅經受崩解操作，該崩解操作包含添加鋁化合物，
 - 在該崩解操作之後，進行乾燥階段，
 - 其特徵在於在添加該鋁化合物之後，向該濾餅中添加選自丁二酸之多羧酸。
2. 如請求項1之方法，其中在該崩解操作之後，向該經崩解之濾餅中添加該多羧酸。
3. 如請求項1之方法，其中在該崩解操作期間，在添加該多羧酸之前向該濾餅中添加該鋁化合物。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該多羧酸呈酸酐、酯、鹼金屬鹽(羧酸鹽)或銨鹽(羧酸鹽)形式。
5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該鋁化合物為鹼金屬鋁酸鹽。
6. 如請求項5之方法，其中該鋁化合物為鋁酸鈉。
7. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該乾燥操作係藉由霧化來

進行。

8. 一種(能夠)藉由如請求項1至7中任一項之方法來獲得的沉澱矽石。
9. 一種沉澱矽石，其特徵在於該沉澱矽石滿足：
 - BET比表面積介於45與550 m²/g之間，
 - 多羧酸+相應羧酸鹽之含量(C)(表示為總碳量)為至少0.15重量%，其中該多羧酸包含丁二酸，及
 - 鋁(Al)含量為至少0.20重量%，
 - 其中該沉澱矽石所展現之表面能色散分量 γ_s^d 為至少40 mJ/m²且小於43 mJ/m²。
10. 如請求項9之沉澱矽石，其中該沉澱矽石之BET比表面積介於100與240 m²/g之間。
11. 如請求項9或10之沉澱矽石，其中該沉澱矽石所展現的多羧酸+相應羧酸鹽之含量(C)(表示為總碳量)為至少0.25重量%。
12. 如請求項9至10中任一項之沉澱矽石，其中該沉澱矽石所展現之鋁(Al)含量為至少0.30重量%。
13. 如請求項9或10之沉澱矽石，其中該沉澱矽石所展現的多羧酸+相應羧酸鹽之含量(C)(表示為總碳量)為至少0.25重量%，且其中該沉澱矽石所展現之鋁(Al)含量為至少0.30重量%。
14. 如請求項9至10中任一項之沉澱矽石，其中該沉澱矽石所展現之比率(R)介於0.5與3.5之間，該比率(R)由下式定義：

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

其中：

N為該多羧酸中羧酸官能基之數量，

C_T為該多羧酸之碳含量，

M_{Al} 為鋁之分子量，

M_{Ac} 為該多羧酸之分子量。

15. 如請求項9至10中任一項之沉澱矽石，其中該沉澱矽石所展現之比率(R)介於0.4與3.5之間，該比率(R)由下式定義：

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

其中：

N 為該多羧酸中羧酸官能基之數量，

C_T 為該多羧酸之碳含量，

M_{Al} 為鋁之分子量，

M_{Ac} 為該多羧酸之分子量。

16. 如請求項9至10中任一項之沉澱矽石，其中該沉澱矽石所展現之水吸收量大於6%。
17. 一種用於製備如請求項9至16中任一項之沉澱矽石的方法，該方法包含在矽酸鹽與酸化劑之間進行沉澱反應，藉此獲得沉澱矽石之懸浮液，該方法之特徵在於其包含以下階段：

按以下方式進行該沉澱反應：

(i)形成包含涉及反應之矽酸鹽總量之至少一部分及電解質的初始容器底部，該初始容器底部中矽酸鹽之濃度(表示為 SiO_2)小於100 g/l，

(ii)向該容器底部中添加該酸化劑，直至反應介質之pH值達到至少7.0，

(iii)向該反應介質中添加酸化劑，且若適宜則同時添加剩餘量之矽酸鹽，

過濾所獲得之該矽石懸浮液，

使該過濾結束時所獲得之濾餅經受崩解操作，該崩解操作包

含添加鋁化合物，

乾燥因此所獲得之該濾餅，該濾餅展現至多25重量%的固體含量，

該方法之特徵在於在該崩解操作期間在添加鋁化合物之後，或在該崩解操作之後且在該乾燥階段之前向該濾餅中添加選自丁二酸之多羧酸。

18. 如請求項17之方法，其中在該崩解操作之後，向該經崩解之濾餅中添加該多羧酸。
19. 如請求項17之方法，其中在該崩解操作期間，在添加該多羧酸之前向該濾餅中添加該鋁化合物。
20. 如請求項17至19中任一項之方法，其中該所採用混合物中之該等多羧酸的一部分或全部呈酸酐、酯、鹼金屬鹽(羧酸鹽)或銨鹽(羧酸鹽)形式。
21. 如請求項17至19中任一項之方法，其中該鋁化合物為鹼金屬鋁酸鹽。
22. 如請求項21之方法，其中該鋁化合物為鋁酸鈉。
23. 如請求項17至19中任一項之方法，其中該乾燥操作係藉由霧化來進行。
24. 一種如請求項9至16中任一項之沉澱矽石或藉由如請求項1至7及17至23中任一項之方法所獲得之沉澱矽石的用途，其用作聚合物之補強填充劑。
25. 如請求項24之用途，其中該沉澱矽石係用作輪胎之補強填充劑。
26. 一種如請求項9至16中任一項之沉澱矽石或藉由如請求項1至7及17至23中任一項之方法所獲得之沉澱矽石的用途，其用於在聚合物組合物中降低該組合物之黏度。

27. 一種聚合物組合物，其包含如請求項9至16中任一項之沉澱矽石或藉由如請求項1至7及17至23中任一項之方法所獲得之沉澱矽石。
28. 一種包含如請求項27之至少一種組合物的物件，此物件由鞋底、地板覆蓋物、氣體障壁、阻燃劑材料、索道滾輪、用於家用電器之密封件、用於液體或氣體管道之密封件、制動系統密封件、管道、護套、電纜、引擎支架、電池隔板、輸送帶、傳輸帶或輪胎組成。
- 29. 如請求項28之物件，該物件由輪胎組成。