

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 33/193

C08K 3/36

C08L 21/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190730.9

[45]授权公告日 1999年12月8日

[11]授权公告号 CN 1047150C

[22]申请日 94.9.29 [24]颁证日 99.9.18

[21]申请号 94190730.9

[30]优先权

[32]93.9.29 [33]FR [31]11554/93

[86]国际申请 PCT/FR94/01144 94.9.29

[87]国际公布 WO95/09128 法 95.4.6

[85]进入国家阶段日期 95.5.29

[73]专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 Y·彻瓦利尔 E·普拉特

[56]参考文献

- CN1042132A 1990. 5. 17 COIB33/18
- EP0409167A2 1991. 1. 23 COIB33/193
- US4708859 1987. 12. 24 COIB33/18
- US5094829 1992. 3. 10 COIB33/18
- US5123964 1992. 6. 23 COIB33/18
- US5200165 1993. 4. 6 COIB33/18

审查员 菅兴成

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 沉淀硅石

[57]摘要

一种新型的粉末状和球形珠或颗粒状硅石,所述硅石的 CTAB 比表面为 10 0—140m²/g,在用超声处理后平均直径较小,且任选孔分布为直径为 175—275A 的孔形成的孔体积不到直径小于或等于 400A 的孔形成的孔体积的 55%。本 发明也涉及制备所述硅石的方法和它们用作弹性体填料的用途。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种沉淀硅石，其特征在于它的
CTAB比表面积 (S_{CTAB}) 在 100 和 $140\text{m}^2/\text{g}$ 之间，
超声粉碎后平均直径 (ϕ_{50}) 小于 $2.8\mu\text{m}$ ，
超声粉碎因子 (F_D) 大于 3ml，
所述沉淀硅石为平均粒径至少为 $15\mu\text{m}$ 的粉末，粒径至少为
1mm 的颗粒，基本上为平均粒径至少 $80\mu\text{m}$ 的球形珠或它们的组
合。

2.一种沉淀硅石，其特征在于它的
CTAB比表面积 (S_{CTAB}) 在 100 和 $140\text{m}^2/\text{g}$ 之间，
孔分布为直径在 175 和 275 埃之间的孔形成的孔体积不到直
径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积的 50 %，
超声粉碎后平均直径 (ϕ_{50}) 小于 $4.5\mu\text{m}$ ，
所述沉淀硅石为平均粒径至少为 $15\mu\text{m}$ 的粉末，粒径至少为
1mm 的颗粒，基本上为平均粒径至少 $80\mu\text{m}$ 的球形珠或它们的组
合。

3.按照权利要求 2 的硅石，其特征在于它的超声粉碎因子
(F_D) 大于 3.0ml。

4.按照权利要求 2 或 3 的硅石，其特征在于它基本上为球形
珠，在超声粉碎后，其平均直径 (ϕ_{50}) 小于 $3.1\mu\text{m}$ 和超声粉碎因
子 (F_D) 大于 8ml。

5.按照权利要求 1 或 2 的硅石，，其特征在于它的 BET 比表

面积 (S_{BET}) 在 100 和 $210\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

6.按照权利要求 1 或 2 的硅石,其特征在于它的 $S_{\text{BET}}/S_{\text{CTAB}}$ 的比在 1.0 和 1.2 之间。

7.按照权利要求 1 或 2 的硅石,其特征在于它的 $S_{\text{BET}}/S_{\text{CTAB}}$ 的比大于 1.2。

8.按照权利要求 1 或 2 的硅石,其特征在于它的 DOP 油吸收在 150 和 $400\text{ml}/100\text{g}$ 之间。

9.制备按照权利要求 1 到 8 任一项硅石的方法,包括将碱金属 M 的硅酸盐与酸化剂反应,以获得沉淀硅石的悬浮液,然后分离和干燥该悬浮液,其特征在于沉淀是按下列方式进行的。

(i)形成一种母液,它包括用于反应中碱金属 M 硅酸盐总量的一部分,在所述母液中硅酸盐以 SiO_2 表示的浓度小于 20g/l ,

(ii)加入酸化剂到所述母液中直到在所述母液中至少 50 % 的 M_2O 被中和,

(iii)向反应混合物中将酸化剂与余量的碱金属 M 的硅酸盐同时加入以使加入的硅酸盐的量(以 SiO_2 表示)和在母液中硅酸盐的量(以 SiO_2 表示)的比在 12 和 100 之间。

10.按照权利要求 9 的方法,其特征在于在步骤(iii)中,酸化剂与余量的碱金属 M 的硅酸盐同时加到反应混合物中以使加入的硅酸盐的量与母液中硅酸盐的量的比在 12 和 50 之间。

11.按照权利要求 9 或 10 的方法,其特征在于,在步骤(iii)中,补加酸化剂到反应混合物中,优选直至反应混合物的 PH 值在 3 到 6.5 之间。

12.按照权利要求 9 或 10 的方法,其特征在于在整个步骤(iii)

中，酸化剂加入的量应使 80 ~ 99 % 的加入的 M_2O 被中和。

13.按照权利要求 10 的方法，其特征在于在所述的母液中以 SiO_2 表示的硅酸盐的浓度不大于 11g/l。

14.按照权利要求 10 的方法，其特征在于不使用电解液。

15.按照权利要求 10 的方法，其特征在于所述的干燥用喷雾进行。

16.按照权利要求 15 的方法，其特征在于干燥后的产品随后团聚。

17.按照权利要求 15 的方法，其特征在于将干燥后的产品磨细，然后任选地进行团聚。

18.使用权利要求 1 到 8 任一项的硅石作为弹性体的增强填料。

说 明 书

沉淀硅石

本发明涉及新型的沉淀硅石，特别是粉末状、基本为球形珠或颗粒状的硅石，它们的制备方法和作为弹性体增强填料的用途。

众所周知沉淀硅石长期以来在弹性体，特别是轮胎的中用作白色增强填料。

但像任何增强填料一样，它们一方面应能处置，另一方面首先，应易混入到混合物中。

众所周知通常为使填料获得最佳增强效果，填料必须尽可能细地分散且尽可能均匀地分布在弹性体基体中，只有在与弹性体混合时填料能够非常容易地混入基体中（填料可混性）并且能够破碎或粉碎为很细的粉末（填料粉碎性），并且由上述粉碎过程得到的粉末本身可以完全并均匀地分散在弹性体中（粉末分散性）时，前面所述的条件才能得到满足。

此外，因为相互吸引，在弹性体基体内硅石颗粒之间容易团聚。这些硅石/硅石相互作用有害的后果在于它们将增强作用限制在低于如果在混合操作时所有能够形成的硅石/弹性体相互作用都得以形成时达到的理论增强性能（这个硅石/弹性体相互作用的理论数值是已知与所用硅石的外表面积成正比例）。

这些硅石/硅石相互作用还倾向于增加处于未固化状态的混合

物的刚性和稠度，使得它们的更难处理。

难以找到那些具有相对较大的颗粒尺寸，但却容易在弹性体中分散的填料。

本发明的目的在于克服上述的缺点并解决上述难题。

更准确地说，本发明涉及新的沉淀硅石，尤其是粉末形式的、基本为球形珠或颗粒状的硅石，这种硅石尽管颗粒尺寸较大，但具有高度满意的分散性和（粉碎性）及增强性能。

本发明也涉及制备这些沉淀硅石的方法。

最后，本发明涉及上述沉淀硅石作为弹性体增强填料的应用。它们赋予弹性体很好的力学性能。

本发明还涉及一种具有好的分散性（和粉碎性）和改进的增强性能的新的沉淀硅石，所说硅石优选具有相对较大的尺寸。

在下面的描述中，BET 比表面积是使用 BRUNAUER—EMMET—TELLER 方法来测定的，该方法描述在 “The Journal of the American Chemical Society”，Vol. 60. Page 809, February 1938, 它对应于标准 NET 45007 (1987 年 11 月)。

CTAB 比表面积是根据标准 NFT 45007 (1987 年 11 月) (5.12) 测定的外表面积。

DOP 油吸附值是根据标准 NFT 30—022 (1953 年 3 月) 用邻苯二甲酸二辛酯测定的。

根据标准 NFT—030100 测定松散填充密度 (LPD)。

最后，给出的孔隙体积是用水银孔隙计测得的。孔直径是利用 WASHBURW 关联式在 130 度接触角 θ 和 484 达因/厘米的表面张力 γ 下计算出来的 (MICROMERITICS 9300 孔隙计)。

使用下面特定的粉碎试验来定量测量本发明硅石的分散性和粉碎性。

粉碎试验如下进行：

通过粒度测量（使用衍射激光，在已用超声波粉碎处理过的硅石悬浮液上进行）来测定团聚粘附；这样就测量了硅石的粉碎性（目标物破碎为 0.1 至几十微米）。使用带有 19mm 直径探针的 VIBRACELL BIOBLOCK (600W) 超声波发生器进行超声波粉碎。在 SYMPATEC 粒度计上用衍射激光进行粒度测量。

向一个小烧杯（高 6cm，直径 4cm）中加入 2g 硅石，并加入去离子水达到 50g；使用磁力搅拌器均化 2 分钟，得到含 4% 硅石的水基悬浮液。然后如下所述进行超声波粉碎：将探针浸入 4cm 深并调节输出功率使指针指向功率标盘满刻度的 20%（相当于探针顶部的能量消耗为 120 瓦/厘米²）。粉碎过程进行 420 秒。在将已知体积（以毫升计）的均化的悬浮液加入到粒度计小池之后再行粒度测量。

得到的平均直径 ϕ_{50} 越低，则硅石的粉碎性越好。还测量了（10 × 引入的悬浮液的毫升数）/ 用粒度计测得的悬乳液的光学密度之比，其中光学密度大约为 20。这个比值指出了细颗粒的含量，即未用粒度计探测到的小于 0.1 μ m 的颗粒的比例。硅石的粉碎性越好，这个比值（被称为“超声波粉碎因子 (Fd)”) 越高。

本发明的第一个实施方案提供了一种新的沉淀硅石，其特征在于它具有下面的性质：

—CTAB 比表面积 (S_{CTAB}) 在 100~140m²/g 之间，优选为 100~135m²/g。

—超声波粉碎以后,平均直径(ϕ_{50})小于 $2.8\mu\text{m}$,尤其是小于 $2.7\mu\text{m}$,例如小于 $2.5\mu\text{m}$ 。

本发明第一个实施方案的硅石通常超声波粉碎因子(F_D)大于 3ml ,优选大于 4ml ,例如大于 4.5ml 。

本发明的第二个实施方案提供了一种新的沉淀硅石,其特征在于它具有下面的性质:

—CTAB比表面积(S_{CTAB})为 $100\sim 140\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $100\sim 135\text{m}^2/\text{g}$ 。

—孔隙分布使得由直径在 $175\sim 275\text{\AA}$ 的孔隙所形成的孔隙体积小于由直径小于或等于 400\AA 的孔隙所形成的孔隙体积的 50% ,

—超声波粉碎后,平均直径(ϕ_{50})小于 $4.5\mu\text{m}$,优选小于 $4\mu\text{m}$,例如小于 $3.8\mu\text{m}$ 。

根据本发明的第二个实施方案的硅石的一个特征在于它的孔隙体积分布,尤其是由直径小于或等于 400\AA 的孔隙所形成的孔隙体积的分布。后一个体积对应于用于增强弹性体的有用的孔隙体积。孔隙分析表明根据本发明第二个实施方案的硅石,由直径为 $175\sim 275\text{\AA}$ 孔隙构成的体积小于有用孔隙体积的 50% ,优选小于 40% ,在某些情况下小于 30% 。

通常,本发明第二个实施方案的硅石超声波粉碎因子(F_D)大于 3.0ml ,例如大于 3.9ml 。

本发明的硅石通常的BET比表面积为 $100\sim 210\text{m}^2/\text{g}$,尤其是 $100\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本发明的另一个实施方案中,硅石的 $S_{\text{BET}}/S_{\text{CTAB}}$ 比值为 $1.0\sim 1.2$,即硅石具有低的微孔率。

在本发明的再一个实施方案中，硅石的 $S_{\text{BET}}/S_{\text{CTAB}}$ 比值大于 1.2，例如为 1.21~1.4，即这种硅石具有比较高的微孔率。

本发明的硅石通常具有 DOP 油吸附值为 150~400ml/100g，更具体为 180~350ml/100g，例如 200—310ml/100g。

本发明的硅石可以是粉末形式，基本上为球形珠或也可以为颗粒，其特征在于，尽管它有相对较大的尺寸，它们具有优良的粉碎性和分散性，以及高度满意的增强性能。因此，尽管本发明的硅石的比表面积或粒径与现有技术的产物相同或接近，但它们具有优良的粉碎性和分散性。

根据本发明的硅石粉末优选的平均粒径为大于 15 μm ，特别是 20~150 μm 例如 30~100 μm 。

所说粉末的松散填充密度 (LPD) 通常至少为 0.17，例如为 0.2~0.3。

所述粉末通常的总孔隙体积至少为 2.5 cm^3/g ，更具体地为 3~5 cm^3/g 。

这在硫化状态下，在加工和最终的力学性能之间达到了很好的统一。

最后，下面将描述特别适用于合成颗粒的前体的形成。

本发明的基本上为球形珠的硅石优选的平均尺寸至少为 80 μm 。

在本发明的某些实施例中，这些平均小珠粒径至少为 100 μm ，例如至少为 150 μm ；它通常至多为 300 μm ，并且优选为 100~270 μm 之间。平均粒径是根据标准 NFX 11507 (1970 年 11 月)，通过干燥过筛并测定对应于累积残留物为 50% 时的直径。

所说小珠的松散填充密度 (LPD) 通常至少为 0.17，例如 0.2~

0.34 之间。

它们通常总的孔隙体积至少为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ ，特别是 $3\sim 5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

如上所指的那样，基本上为球形珠形式的硅石，优选为固态，均匀，不易形成粉尘并有好的流动性，它还具有很好的粉碎性和分散性。它也具有优良的增强性能。这种类型的硅石还构成了非常适合用于合成根据本发明的粉末和颗粒的前体。

优选本发明第二个实施方案的那些小球。它们在超声波粉碎后，最好平均直径 (ϕ_{50}) 小于 $3\mu\text{m}$ ，超声波粉碎因子 (F_D) 大于 8ml，例如大于 12ml。

本发明的颗粒的直径优选至少为 1mm，尤其是 $1\sim 10\text{mm}$ (沿它们的最长轴方向 (长度) 测量)。

所述的颗粒可有不同形状。例如球形，圆柱体，平行六面体，小丸，片状或圆截面或多叶片压出物。

所说颗粒的松散填充密度 (LPD) 通常至少为 0.27，不超过 0.37。

通常它们的总孔隙体积至少为 $1\text{cm}^3/\text{g}$ ，更具体为 $1.5\sim 2\text{cm}^3/\text{g}$ 。

本发明的硅石优选下列方法制备，该方法包括将碱金属 M 的硅酸盐与酸化剂反应，以获得沉淀硅石的悬浮液，然后分离和干燥该悬浮液，其特征在于沉淀是按以下方式进行的。

(i) 形成一种母液，它包括用于反应中碱金属 M 硅酸盐总量的一部分，在所述母液中硅酸盐以 SiO_2 表示的浓度小于 20g/l ，

(ii) 加入酸化剂到所述母液中直到在所述母液中至少 5% 的 M_2O 被中和，

(iii) 向反应混合物中将酸化剂与余量的碱金属 M 的硅酸盐一同

加入以使加入的硅酸盐的量（以 SiO_2 表示）和在母液中硅酸盐的量（以 SiO_2 表示）的比在 12 和 100 之间。

因而发现在母液中很低的硅酸盐的浓度（以 SiO_2 表示）和在同一加料阶段适当的固结比对于确保所获得产品的优异性能是重要的条件。

应当注意，通常来讲本发明涉及的方法是一种合成沉淀硅石的方法，即使一种酸化剂与碱金属 M 的硅酸盐反应。

酸化剂和硅酸盐是用已知方法选择的。酸化剂通常为一种强的无机酸如硫酸、硝酸或盐酸，或为一种有机酸如乙酸，甲酸或碳酸。

硅酸盐可以是任何已知的形式如硅酸盐、焦硅酸盐或，优选地一种碱金属 M 的硅酸盐，其中 M 为钠或钾。

通常，使用的酸化剂为硫酸，而使用的硅酸盐为硅酸钠。

当使用硅酸钠时，通常它的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 2~4，更具体地为 3.0~3.7。

详细地说，使用本发明方法的以下步骤进行沉淀。

首先，形成一种含硅酸盐的母液。优选地存在于母液中的硅酸盐的数量仅占用于反应的硅酸盐的总量的一部分。

本发明制备方法的一个必要特征，母液中的硅酸盐浓度小于 $20\text{g SiO}_2/\text{升}$ 。该浓度优选最多为 11g/l ，例如为 8g/l 。

母液内的硅酸盐浓度部分地决定了获得的硅石的特征。

母液可以含有电解质。当然，优选地在本发明的制备方法中不使用电解质。尤其是，母液中优选不含电解质。

术语“电解质”在这是有其通常的意思；即：它指任何离子或

分子物质，当其在溶液中时，溶解、分解或离解形成离子或带电颗粒。碱金属或碱土金属盐可以列举为电解质。尤其是原料金属硅酸盐和酸化剂形成的盐，例如用硅酸钠与硫酸反应形成硫酸钠。

第二步向上述组成的母液中加入酸化剂。

因此，在第二步中，向所述的母液中添加酸化剂，直至至少5%，优选地至少50%量的在所说母液内的 M_2O 被中和。

酸化剂可以是稀的或浓的；该浓度可以为0.4至36N，例如0.6~1.5N。

具体地说，当酸化剂是硫酸时，其浓度优选为40~180g/l之间，例如60~130g/l之间。

当达到了需要中和的 M_2O 量时，开始进行酸化剂和一定量的碱金属M的硅酸盐的同时添加（步骤(iii)），使得固结比，即加入的硅酸盐的量（以 SiO_2 表示）/母液内的硅酸盐的量（以 SiO_2 表示）之比为12~100，优选12~50，特别是13~40。

在第(iii)步中加入的酸化剂的量为使80~99%，例如85~97%的 M_2O 被中和。

在第(iii)步中，可以使酸化剂和硅酸盐的同时添加步骤先在反应混合物的第一pH值 pH_1 下进行，再在反应混合物第二pH值 pH_2 下进行，使得 $7 < pH_2 < pH_1 < 9$ 。

第(iii)步中使用的酸化剂可以是稀的或浓的：该浓度可以在0.4~36N之间，例如0.6~1.5N之间。

具体地说，当酸化剂是硫酸时，其浓度优选为40~180g/l之间，例如60~130g/l。

通常，在第(iii)步中加入的碱金属M的硅酸盐的浓度（用 SiO_2

表示) 为 40~330g/l, 例如 60~250g/l。

当加完了剩余量的硅酸盐时, 沉淀反应结束。

优选地, 在同时添加步骤之后, 使反应介质陈化 1~60 分钟, 尤其是 5~30 分钟。

最后, 需要在沉淀步骤之后和任选在陈化步骤之前向反应混合物中补加酸化剂。进行该补加步骤直至反应混合物达到 pH 为 3~6.5, 优选地达到 4~5.5。它使得在第 (iii) 步中加入的 M_2O 全部被中和, 并调节硅石的最终 pH 值到适合给定用途的希望值。

在这个添加步骤中所用的酸化剂通常与本发明制备方法的第 (iii) 步中所用的相同。

反应混合物的温度通常为 60°C~98°C。

优选地, 第 (ii) 步中在 60°C~96°C 的温度下向母液中添加酸化剂。

按照本发明的另一种形式, 反应在 75 和 96°C 之间某一恒定温度下进行。按照本发明再一种形式, 反应结束时温度大于反应开始时的温度: 反应开始时的温度优选在 70 和 96°C 之间, 然后经几分钟将反应温度增至, 优选 80~98°C 之间的某一值, 维持该温度直至反应完毕。

经过上述的操作以后制得了硅石浆。然后进行分离 (液固分离)。分离通常先过滤, 如果需要再洗涤。如果过滤, 可以使用任何常规方法进行, 例如使用压滤机, 带滤机或旋转真空过滤机。

回收的沉淀硅石悬浮物 (滤饼) 被干燥。

干燥可以使用任何已知的方式进行。

干燥优选通过喷雾干燥而进行。

可以使用任何合适的雾化器，尤其是离心干燥器，喷射雾化器，液压喷射或双液喷射。

在本发明的再一个实施方案中，待干燥的悬浮液中的固体物质含量为大于18%（重量），优选大于20%（重量）。干燥使用离心或优选喷射雾化器进行。

使用这个实施方案可获得的沉淀硅石通常基本上为球形，并且平均颗粒尺寸至少为80 μm 。

这种固体物质含量可以使用合适的过滤器通过直接过滤而得到具有适当含量的滤饼。一种选择方法是过滤后在本方法的最终步骤中向滤饼中加入干燥物质、例如粉末硅石，以获得需要的含量。

应该注意，众所周知得到的滤饼通常不是处于可喷雾干燥的状态，因为其粘度太高。

然后再使用已知方法将滤饼分散。这个操作可以这样来进行：使滤饼变为胶体状或进行球磨。此外，可以在该方法中通过加入铝，尤其是以铝酸钠的形式加入，来降低待雾化的悬浮液的粘度。这在法国专利申请FR—A—2536380中有描述，其主要精神引叙于此。这种添加可以在分散步骤中进行。

干燥步骤后可以对回收的产物进行球磨步骤，特别是当回收产物是通过干燥固体物质含量大于18%（重量）的悬浮液得到时。这样能获得的沉淀硅石通常为粉末状，优选平均粒径至少为15 μm ，具体地说为20~150 μm ，例如30~100 μm 。

磨至需要的粒度的产品，例如可以使用合适孔径和振动筛从不符合平均尺寸的产物中分离出来，而回收的不符合的产物可以回到球磨步骤。

在本发明的再一个实施方案中，待干燥的悬浮液的固体物质浓度低于18%（重量），干燥通常在离心或喷嘴雾化器中进行。这样可获得的沉淀硅石通常为粉末状态，并且平均尺寸至少为15 μm ，更具体地为20~150 μm ，例如30~100 μm 。

也可以进行破碎。

最后，在本发明的又一个实施方案中，干燥产物（尤其是从固体物质含量小于18. %（重量）的悬浮液得到的）或碾磨产物可以进行一个聚集步骤。

术语“聚集”是指任何将磨细的物质粘结形成大的，耐机械性的物体。

具体的方法是在直接压制，湿法造粒（即使用粘合剂如水，硅石浆，...），挤压和优选干压。

当使用干压技术时，优选在干压之前对粉末产物进行除气（也称为预致密化或脱气）以除去包括在产物中的空气，保证更均匀的干压。

由本发明的这个实施方案中可得到的沉淀硅石优选为颗粒状，并且直径至少为1mm，尤其是1~10mm。

在聚集步骤之后可将产物标定为需要的尺寸，例如通过过筛，然后包装以备将来使用。

使用本发明方法获得的沉淀硅石的粉末和小珠的一个优点是，它们可以如上所述被简单、高效和经济地制成颗粒，尤其是使用常规的成形操作，例如造粒或压制，并且这些操作不会引起可以掩盖、甚至破坏这些粉末的优良的内在增强性能的负作用，而使用现有技术中的常规粉末则会出现这种负作用。

本发明的硅石特别适合用于增强天然或合成弹性体，特别是轮胎。它们大大改进了这些弹性体的力学性能，如断裂伸长和断裂和撕裂强度，同时赋予它们令人满意的流变性能。

下列实施例仅用来说明本发明而不限制它的范围。

实施例 1

将用 SiO_2 表示浓度为 10g/l 的 662 升硅酸钠 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.4) 加入到不锈钢反应器，反应器装有螺旋桨搅拌器和夹套加热器。

因此在母液中所用 SiO_2 表示的硅酸盐的浓度为 10g/l 。在搅拌下将该溶液加热至 85°C 。整个反应在 85°C 下进行。然后以 10.2 升/分钟的速度历时 3 分 20 秒加入浓度为 80g/l 的硫酸溶液。加毕后，母液的中和度为 85% ，这就是说，在母液中 85% 的 Na_2O 被中和了。

然后历时 70 分钟向反应混合中同时加入下列溶液：

速度为 10.2 升/分钟，浓度为 80g/l 的硫酸溶液，和

速率为 14.2 升/分钟，以硅石表示浓度为 130g/l 的硅酸钠溶液。

在同时加入期间，当时的中和度是 92% ，这就是说（每分钟）加入的 Na_2O 有 92% 被中和。

在同时加毕后，固结率为 19.5 。

在所有的硅酸盐被加入后，以相同的速度继续加硫酸溶液 10 分钟。该补加的酸使反应混合物的 pH 为 4.5 。

这样获得沉淀后的硅石淤浆，将其用旋转真空过滤器过滤和洗涤以最终回收硅石滤饼，其烧失量为 87% （因而固体含量为 13% （重量））。

然后仅用机械作用将该滤饼流态化。在该破碎操作后，用透平喷雾器将所得淤浆喷雾。

粉末状的硅石 P1 (本发明的) 的性能如下:

CTAB 比表面积	125m ² /g
BET 比表面积	164m ² /g
d ≤ 400Å 的孔	
所形成的孔体积 V1	0.58cm ³ /g
175Å ≤ d ≤ 275Å 的孔	
所形成的孔体积 V2	0.14cm ³ /g
V2/V1 比	24%
平均粒径	60μm

将硅石 P1 进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后，其平均直径 (ϕ_{50}) 为 2.35μm 和超声波粉碎因子 (F_D) 为 5.2ml。

实施例 2

除了同时加硫酸和硅酸钠溶液，其余同实施例 1。

将用 SiO₂ 表示浓度为 10g/l 的 662 升硅酸钠 (SiO₂/Na₂O 摩尔比为 3.4) 加入到不锈钢反应器，反应器装有螺旋桨搅拌器和夹套加热器。

因此在母液中用 SiO₂ 表示的硅酸盐的浓度为 10g/l。在搅拌下将该溶液加热至 85℃。整个反应在 85℃ 下进行。然后以 10.2 升/分钟的速度历时 3 分 20 秒加入浓度为 80g/l 有硫酸溶液。加毕后，母液的中和度为 85%，这就是说，在母液中 85% 的 Na₂O 被中和了。

然后历时 70 分钟向反应混合中同时加入下列溶液:

速度为 10.2 升/分钟，浓度为 80g/l 的硫酸溶液，和
速率为 7.9 升/分钟，以硅石表示浓度为 230g/l 的硅酸钠溶液。

在同时加入期间，当时的中和度是 93%，这就是说（每分钟）加入的 Na_2O 有 93% 被中和。

在同时加入结束后，固结率为 19.2。

在所有的硅酸盐被加入后，以相同的速度继续加硫酸溶液 10 分钟。该补加的酸使反应混合物的 pH 为 4.5。

这样获得沉淀后的硅石淤浆，将其用旋转真空过滤器过滤和洗涤以最终回收硅石滤饼，其烧失量为 87.1%（因而固体含量为 12.9%（重量））。

然后仅用机械作用将该滤饼流态化。在该破碎操作后，用透平喷雾器将所得淤浆喷雾。

粉末状的硅石 P2（本发明的）的性能如下：

CTAB 比表面积	100m ² /g
BET 比表面积	138m ² /g
$d \leq 400\text{\AA}$ 的孔	
所形成的孔体积 V1	0.26cm ³ /g
$175\text{\AA} \leq d \leq 275\text{\AA}$ 的孔	
所形成的孔体积 V2	0.07cm ³ /g
V2/V1 比	27%
平均粒径	60 μm

将硅石 P2 进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后，其平均直径 (ϕ_{50}) 为 3.6 μm 和超声波粉碎因子 (F_D) 为 3.5ml。

实施例 3

将用 SiO_2 表示浓度为 5g/l 的 662 升硅酸钠 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.4) 加入到不锈钢反应器, 反应器装有螺旋桨搅拌器和夹套加热器。

因此在母液中用 SiO_2 表示的硅酸盐的浓度为 10g/l。在搅拌下将该溶液加热至 85°C 。整个反应在 85°C 下进行。然后以 10.2 升/分钟的速度历时 1 分 40 秒加入浓度为 80g/l 的硫酸溶液。加毕后, 母液的中和度为 85%, 这就是说, 在母液中 85% 的 Na_2O 被中和了。

然后历时 70 分钟向反应混合中同时加入下列溶液:

速度为 10.2 升/分钟, 浓度为 80g/l 的硫酸溶液, 和

速率为 14.2 升/分钟, 以硅石表示浓度为 130g/l 的硅酸钠溶液。

在同时加入期间, 当时的中和度是 92%, 这就是说 (每分钟) 加入的 Na_2O 有 92% 被中和。

在同时加毕后, 固结率为 39.0。

在所有的硅酸盐被加入后, 以相同的速度继续加硫酸溶液 10 分钟。该补加的酸使反应混合物的 pH 为 4.5。

这样获得沉淀后的硅石淤浆, 将其用旋转真空过滤器过滤和洗涤以最终回收硅石滤饼, 其烧失量为 87% (因而固体含量为 13% (重量))。

然后仅用机械作用将该滤饼流态化。在该破碎操作后, 用透平喷雾器将所得淤浆喷雾。

粉末状的硅石 P3 (本发明的) 的性能如下:

CTAB 比表面积 119m²/g

BET 比表面积	137m ² /g
d ≤ 400Å 的孔	
所形成的孔体积 V1	0.38cm ³ /g
175Å ≤ d ≤ 275Å 的孔	
所形成的孔体积 V2	0.10cm ³ /g
V2/V1 比	26%
平均粒径	60μm

将硅石 P3 进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后，其平均直径 (ϕ_{50}) 为 2.3μm 和超声波粉碎因子 (F_D) 为 5.0ml。

实施例 4

将用 SiO₂ 表示浓度为 10g/l 的 662 升硅酸钠 (SiO₂/Na₂O 摩尔比为 3.4) 加入到不锈钢反应器，反应器装有螺旋桨搅拌器和夹套加热器。

因此在母液用 SiO₂ 表示的硅酸盐的浓度为 10g/l。在搅拌下将该溶液加热至 85℃。整个反应在 85℃ 下进行。然后以 10.2 升/分钟的速度历时 3 分 20 秒加入浓度为 80g/l 的硫酸溶液。加毕后，母液的中和度为 85%，这就是说，在母液中 85% 的 Na₂O 被中和了。

然后历时 70 分钟向反应混合中同时加入下列溶液：

速度为 9.9 升/分钟，浓度为 80g/l 的硫酸溶液，和

速率为 14.2 升/分钟，以硅石表示浓度为 130g/l 的硅酸钠溶液。

在同时加入的前 50 分钟反应混合物的温度为 85℃，然后历时 5 分钟将温度从 85 升到 90℃ 并保持 90℃ 至反应完毕。

在同时加入期间,当时的中和度是90%,这就是说(每分钟)加入的 Na_2O 有90%被中和。

在同时加毕后,固结率为19.5。

在所有的硅酸盐被加入后,以相同的速度继续加硫酸溶液10分钟。该补加的酸使反应混合物的pH为4.5。

然后将反应混合物陈化10分钟(在90℃及搅拌下)。

这样获得沉淀后的硅石淤浆,将其用旋转真空过滤器过滤和洗涤以最终回收硅石滤饼,其烧失量为87%(因而固体含量为13%(重量))。

然后仅用机械作用将该滤饼流态化。在该破碎操作后,用透平喷雾器将所得淤浆喷雾。

粉末状的硅石P4(本发明的)的性能如下:

CTAB比表面积	109m ² /g
BET比表面积	136m ² /g
d≤400Å的孔	
所形成的孔体积V1	0.38cm ³ /g
175Å≤d≤275Å的孔	
所形成的孔体积V2	0.12cm ³ /g
V2/V1比	32%
平均粒径	60μm

将硅石P4进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后,其平均直径(ϕ_{50})为3.0μm和超声波粉碎因子(F_D)为4.0ml。

实施例5

除了反应混合物温度外，其余同实施例 4

将用 SiO_2 表示浓度为 10g/l 的 662 升硅酸钠 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.4) 加入到不锈钢反应器，反应器装有螺旋桨搅拌器和夹套加热器。

因此在母液中用 SiO_2 表示的硅酸盐的浓度为 10g/l。在搅拌下将该溶液加热至 80°C 。整个反应在 80°C 下进行。然后以 10.2 升/分钟的速度历时 3 分 20 秒加入浓度为 80g/l 有硫酸溶液。加毕后，母液的中和度为 85%，这就是说，在母液中 85% 的 Na_2O 被中和了。

然后历时 70 分钟向反应混合中同时加入下列溶液：

速度为 9.9 升/分钟，浓度为 80g/l 的硫酸溶液，和

速率为 14.2 升/分钟，以硅石表示浓度为 130g/l 的硅酸钠溶液。

在同时加入的前 50 分钟反应混合物的温度为 80°C ，然后历时 7 分钟将温度从 80 升到 95°C 并保持 95°C 至反应完毕。

在同时加入期间，当时的中和度是 90%，这就是说（每分钟）加入的 Na_2O 有 90% 被中和。

在同时加毕后，固结率为 19.5。

在所有的硅酸盐被加入后，以相同的速度继续加硫酸溶液 10 分钟。该补加的酸使反应混合物的 pH 为 4.5。

将反应混合物陈化 10 分钟（在 95°C 及搅拌下）。

这样获得沉淀后的硅石淤浆，将其用旋转真空过滤器过滤和洗涤以最终回收硅石滤饼，其烧失量为 87%（因而固体含量为 13%（重量））。

然后仅用机械作用将该滤饼流态化。在该破碎操作后，用透平

喷雾器将所得淤浆喷雾。

粉末状的硅石 P5 (本发明的) 的性能如下:

CTAB 比表面积	118m ² /g
BET 比表面积	160m ² /g
d ≤ 400Å 的孔	
所形成的孔体积 V1	0.48cm ³ /g
175Å ≤ d ≤ 275Å 的孔	
所形成的孔体积 V2	0.11cm ³ /g
V2/V1 比	23%
平均粒径	60μm

将硅石 P5 进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后, 其平均直径 (ϕ_{50}) 为 2.6μm 和超声波粉碎因子 (F_D) 为 4.2ml。

实施例 6

将下列物料加入不锈钢反应器, 反应器中装有使用螺旋桨的搅拌器和夹套加热器:

626 升水和

36 升的硅石表示的浓度为 130g/l 的硅酸钠溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.6)。

因此在母液中用 SiO_2 表示的硅酸盐的浓度为 7.1g/l, 在搅拌下将该溶液加热至 95°C。整个反应在 95°C 下进行。然后以 5.4 升/分钟的速度历时 3 分 20 秒加入浓度为 80g/l 的硫酸溶液。加毕后, 母液的中和度为 67%, 这就是说, 在母液中 67% 的 Na_2O 被中和了。

然后历时 70 分钟向反应混合中同时加入下列溶液:

速度为 5.4 升/分钟，浓度为 80g/l 的硫酸溶液，和
速率为 8.8 升/分钟，以硅石表示浓度为 130g/l 的硅酸钠溶液。
在同时加入期间，当时的中和度是 83%，这就是说（每分钟）加入的 Na_2O 有 83% 被中和。

在同时加毕后，固结率为 17.1。

在所有的硅酸盐被加入后，以相同的速度继续加硫酸溶液 10 分钟。该补加的酸使反应混合物的 pH 为 4.5。

然后将反应混合物陈化 10 分钟（在 95°C 及搅拌下）

这样获得沉淀后的硅石淤浆，将其用压滤器过滤和洗涤以最终回收硅石滤饼，其烧失量为 78%（因而固体含量为 22%（重量））。

然后仅用机械和化学（加入相当于 Al/SiO_2 重量比为 3000ppm 的铝酸钠）作用将该滤饼流态化。在该破碎操作后，获得 pH 为 6.7 的可泵送的滤饼，用喷嘴喷雾器将其喷雾。

基本为球形珠的硅石 P6（本发明的）的性能如下：

CTAB 比表面积	131m ² /g
BET 比表面积	145m ² /g
$d \leq 400\text{\AA}$ 的孔	
所形成的孔体积 V1	0.84cm ³ /g
$175\text{\AA} \leq d \leq 275\text{\AA}$ 的孔	
所形成的孔体积 V2	0.40cm ³ /g
V2/V1 比	48%
平均粒径	200 μm

将硅石 P6 进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后，其平均直径 (ϕ_{50}) 为 3.7 μm 和超声波粉碎因

子 (F_D) 为 11.0ml。

实施例 7

将下列物料加入不锈钢反应器中，反应器装有螺旋桨搅拌器和夹套加热器：

853 升水，

18.4 升以硅石表示的浓度为 237g/l 的硅酸钠溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 3.5)。

因此在母液中用 SiO 表示的硅酸盐的浓度为 10g/l。在搅拌下将该溶液加热到 85℃，整个反应在 85℃ 和搅拌下进行。以 4.8 升/分钟的速率历时 3 分钟 20 秒，将 20℃ 下相对密度为 1.050 的稀硫酸加入。加毕后，母液的中和度为 91%，这就是说，在母液中 91% 的 Na_2O 被中和了。

然后历时 60 分钟将上述硅酸钠溶液以 5.4 升/分钟的速度与上述稀硫酸一起加到反应混合物中，稀硫酸的加入速度应使反应混合物的 pH 维持在下列值：

前 15 分钟为 8.5 ± 0.1 ，然后

在后 45 分钟为 7.8 ± 0.1 。

在同时加入期间，当时的中和度是 92%，这就是说（每分钟）加入的 Na_2O 有 92% 被中和。

在同时加入完毕后，固结率为 17.5。

在同时加入后，停止加入硅酸盐，继续加入稀硫酸以在 7 分钟期间将反应混合物的 pH 值降至 4.4。

停止加入酸，将反应混合物在 85℃ 下搅拌 10 分钟。

这样获得沉淀后的硅石淤浆，将其用压滤机过滤器过滤和洗涤

以最终回收硅石滤饼，其烧失量为 87%（因而固体含量为 13%（重量））。

将该滤饼用机械和化学作用（加入相当于 Al/SiO₂ 重量比为 2500ppm 的铝酸钠和硫酸）流态化。在破碎后，获得可泵送的滤饼，其 pH 为 6.5，然后用喷嘴喷雾器将其喷雾。

（本发明的）基本为球形珠的硅石 P7 性能如下：

CTAB 比表面积	123m ² /g
BET 比表面积	136m ² /g
d ≤ 400Å 的孔	
所形成的孔体积 V1	0.77cm ³ /g
175Å ≤ d ≤ 275Å 的孔	
所形成的孔体积 V2	0.21cm ³ /g
V2/V1 比	27%
平均粒径	250μm

将硅石 P7 进行如上所述的粉碎试验。

在超声波粉碎后，其平均直径（ ϕ_{50} ）为 2.9μm 和超声波粉碎因子（ F_D ）为 14.5ml。

实施例 8

作为比较，将 CTAB 比表面积在 100 和 140m²/g 之间的通常用作弹性体增强填料的三种市售硅石进行研究。它们是

一方面，两种粉末状硅石

由 AKZO 销售的 Perkasil KS[®] 300 粉末（以下称为 PC1），

由 Degussa 销售的 Ultrasil VN₂[®] 粉末（以下称为 PC2）

另一方面，由 PhoNe—Pouenc Chimie 销售的基本为球形珠的硅

石 Zesil 125MP (以下称为 MP1)。

这些硅石的性能一起列在下表 1 中。在表 1 也列出了本发明硅石 P1—P7 的性能供比较。

表 1

	PC1	PC2	MP1	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
S_{CTAB} (m ² /g)	126	132	125	125	100	119	109	118	131	123
S_{DET} (m ² /g)	126	142	126	164	138	137	136	160	145	136
V1 (cm ³ /g)	0.51	0.44	0.44	0.58	0.26	0.38	0.38	0.48	0.84	0.77
V2 (cm ³ /g)	0.16	0.08	0.10	0.14	0.07	0.10	0.12	0.11	0.40	0.21
V2/V1 (%)	31	18	23	24	27	26	32	23	48	27
平均粒径 (μm)	11.5	17	275	60	60	60	60	60	200	250
ϕ_{30} (μm)	7.1	10.3	9.0	2.35	3.6	2.3	3.0	2.6	3.8	2.9
F_D (ml)	2.8	2.4	2.2	5.2	3.5	5.0	4.0	4.2	11.0	14.5

实施例 9

该实施例说明了本发明的硅石和先有技术的硅石在工业橡胶配方中的使用和性能。

使用下列配方 (重量份)

SBR1712 橡胶 ⁽¹⁾	100
硅石	51
活性 ZnO ⁽²⁾	1.81
硬脂酸	0.35
6PPD ⁽³⁾	1.45

CBS ⁽⁴⁾	1.3
DPG ⁽⁵⁾	1.45
硫 ⁽⁶⁾	1.1
硅烷 X506S ⁽⁷⁾	8.13

(1) 1712 型苯乙烯丁二烯共聚物

(2) 橡胶级氧化锌

(3) N—(1, 3—二甲基丁基)—N'—苯基—对—苯二胺。

(4) N—环己基—2—苯并噻唑基亚磺酰胺

(5) 二苯基胍

(6) 硫化剂

(7) 硅石/橡胶偶合剂 (Degussa 市售产品) 配方制备如下:

将下列料以下列顺序和时间加入密闭式混合器 (Banbyry 型) 中, 混合温度示出在括号中:

SBR 1712 (t_0) (55°C)

X50S 和 $\frac{2}{3}$ 的硅 (t_0+1 分钟) (90°C)

ZnO, 硬脂酸, 6PPD 和 $\frac{1}{3}$ 的硅石 (t_0+2 分钟) (110°C)

当混合器内温度达 165°C 时 (在约 t_0+5 分钟), 打开混合器 (卸出混合物)。将该混合物加入温度维持在 30°C 的球磨机内, 将其混合。CBS, DPG 和硫加入到该球磨机中。

在均化和三个最后组份加入后, 将最终混合物压成厚度 2.5 到 3mm 厚的板。

试验结果如下:

1. 流变性能

在 150°C 下对未固化的配方进行测量。

结果给出在下表 II 中，用来测量的设备也示出在表 II 中。

表 II

	P1	P4	P5	P6	PC1	PC2	MP1
最小转矩 (1)	22.6	21.1	22.8	18.9	28.9	23.2	31.2
最大转矩 (1)	70.9	69.7	70.5	69.8	82.7	79.7	86.7

(1) Monsanto 100 S 流变仪

由本发明硅石制得的配方具有最小值。

这表明由本发明硅石制得的混合物，特别在制备轮胎期间通常进行的挤出和压延中更易加工（为处理混合物所需能量更小，在混合期间更易注入，在挤出期间模具膨胀更小，在压延时给折更少等）。

2. 力学性能

测量是对硫化的配方进行的。

通过将配方加热到 150°C 并维持 420 分钟进行硫化。

使用下列标准：

(I) 拉伸试验 (100%) 模量，断裂强度，断裂伸长)：

NFT 46—002 或 ISO 37—1977

(II) 撕裂强度试验

DIN 53—507

结果给出在下表 III。

表 III

	P1	P4	P5	P6	PC1	PC2	MP1
100% 模量 (MPa)	2.2	2.4	2.4	1.8	3.3	2.7	3.8
断裂强度 (MPa)	22.3	20.7	22.5	24.9	19.2	20.2	19.5
断裂伸长 (%)	490	470	500	593	397	419	375
撕裂强度 (kN/m)	20.0	16.3	27.2	27.4	11.5	14.3	9.7

上述结果清楚地表明虽然有相同的理论增强效力，但与先有技术相比，本发明的硅石能提供更好的增强效果。

本发明的硅石获得最低的 100% 模量，它表明硅石有较好的分散。

本发明硅石的最高增强能力特别由较高的断裂和撕裂强度和断裂伸长值得到证实。