

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6637435号
(P6637435)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.

C01B 33/193 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

F 1

C01B 33/193
B60C 1/00

A

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2016-554478 (P2016-554478)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月26日 (2015.2.26)
 (65) 公表番号 特表2017-511788 (P2017-511788A)
 (43) 公表日 平成29年4月27日 (2017.4.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2015/053993
 (87) 國際公開番号 WO2015/128405
 (87) 國際公開日 平成27年9月3日 (2015.9.3)
 審査請求日 平成30年1月26日 (2018.1.26)
 (31) 優先権主張番号 1400512
 (32) 優先日 平成26年2月28日 (2014.2.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 フランス(FR)

前置審査

(73) 特許権者 508079739
 ローディア オペレーションズ
 フランス国 パリ 75009 リュ テ
 クリシー 25
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ボワヴァン, セドリック
 フランス国 エフ-69250 ヌーヴィ
 ル シュル ソーヌ, シュマン デ エ
 スカルゴ 1
 (72) 発明者 ギュイ, ローラン
 フランス国 エフ-69140 リリュウ
 ラーパペ, シュマン デ イル 25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】沈殿シリカを調製するための新規な方法、新規な沈殿シリカおよび特にポリマーを強化するためのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリケートと酸性化剤との間の沈殿反応を含むタイプの沈殿シリカを調製するための方法であって、それによって沈殿シリカの懸濁液が得られる、方法において、次の工程：

- 前記沈殿反応が次的方式：

(i) 前記反応に関与されるアルカリ金属Mシリケートの全量の一部を含む初期供給原料が形成され、前記初期供給原料中のシリケート(SiO_2 として表わされる)の濃度が20g/l未満であり、

(ii) 前記初期供給原料中に存在している M_2O の量の少なくとも50%が中和されるまで、酸性化剤が前記初期供給原料に添加され、

(iii) 添加されるシリケート(SiO_2 として表わされる)の量/前記初期供給原料中に存在しているシリケート(SiO_2 として表わされる)の量の比が4超および100以下であるように、アルカリ金属Mシリケートと酸性化剤とが反応媒体に同時に添加され、

(iv) 前記シリケートの前記添加が、2.5~5.3の前記反応媒体のpHの値が得られるまで、前記反応媒体への前記酸性化剤の前記添加を続行している間に停止されることによって実施される工程と、

- 得られた前記シリカ懸濁液が濾過される工程と、
- 前記濾過後に得られた濾過ケーキが液状化操作にかけられる工程と、
- このように得られた前記濾過ケーキを乾燥する工程と

10

20

を含むことを特徴とし、

前記液状化操作中か、または前記液状化操作後および前記乾燥工程前かのいずれかで、ポリカルボン酸の混合物が前記濾過ケーキに添加されること、及びポリカルボン酸の前記混合物が、アジピン酸、グルタル酸およびコハク酸を含むか、又はメチルグルタル酸、エチルコハク酸およびアジピン酸を含むこと、を特徴とする方法。

【請求項 2】

前記液状化操作が、少なくとも 1 つのアルミニウム化合物の添加を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

- 100 ~ 240 m² / g の BET 比表面積、
- 100 ~ 240 m² / g の CTAB 比表面積、
- 少なくとも 0.15 重量% の全炭素として表される、ポリカルボン酸 + 相当するカルボキシレートの含有率 (C)、
- 超音波解集塊化後の XDC 粒度分析によって測定される、少なくとも 0.70 の対象サイズ分布幅 Ld ((d84 - d16) / d50)、および
- 0.65 未満の細孔分布幅 1dp

を有することを特徴とするポリカルボン酸の混合物を含む沈殿シリカであって、

ポリカルボン酸の前記混合物が、アジピン酸、グルタル酸およびコハク酸を含むか、又はメチルグルタル酸、エチルコハク酸およびアジピン酸を含む、沈殿シリカ。

【請求項 4】

- 100 ~ 240 m² / g の BET 比表面積、
- 100 ~ 240 m² / g の CTAB 比表面積、
- 少なくとも 0.15 重量% の全炭素として表される、ポリカルボン酸 + 相当するカルボキシレートの含有率 (C)、
- 少なくとも 0.20 重量% のアルミニウム (Al) 含有率、
- 超音波解集塊化後の XDC 粒度分析によって測定される、少なくとも 0.70 の対象サイズ分布幅 Ld ((d84 - d16) / d50)、および
- 0.65 未満の細孔分布幅 1dp

を有することを特徴とするポリカルボン酸の混合物を含む沈殿シリカであって、

ポリカルボン酸の前記混合物が、アジピン酸、グルタル酸およびコハク酸を含むか、又はメチルグルタル酸、エチルコハク酸およびアジピン酸を含む、沈殿シリカ。

【請求項 5】

直径が 175 ~ 275 である細孔によって生成された細孔体積が、直径が 400 以下である細孔によって生成された細孔体積の少なくとも 55 % に相当するような細孔分布を有することを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の沈殿シリカ。

【請求項 6】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の、または請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の方法によって得られる沈殿シリカの、ポリマー用の強化充填材としての使用。

【請求項 7】

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の沈殿シリカを含むポリマー組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の少なくとも 1 つの組成物を含む物品であって、履物底、床仕上げ材、ガスバリア、難燃性材料、空中ケーブル用のローラー、家庭電化製品用のシール、液体またはガスパイプ用のシール、ブレーキシステムシール、パイプ、被覆材料、ケーブル、エンジンサポート、電池セパレーター、コンベヤーベルト、伝動ベルトまたはタイヤからなる物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、沈殿シリカの新規製造方法に、新規沈殿シリカにおよび、ポリマーの強化な

10

20

30

40

50

どの、それらの用途に関する。

【0002】

たとえば、沈澱シリカなどの強化白色充填材をポリマー、たとえば、特にエラストマーに用いることは公知の実践である。

【0003】

本発明の目標は特に、それらの機械的特性を保持しながら、それらの粘度の低下およびそれらの動的特性の改善を有利に提供するポリマー組成物用の代替充填材を提供することである。それはしたがって有利には、ヒステリシス／強化折衷の改善を可能にする。

【0004】

本発明は第一に、液状化操作中または後に、少なくとも1つのポリカルボン酸を使用して沈殿シリカを調製するための新規な方法を提供する。

10

【0005】

一般に、沈澱シリカの製造は、アルカリ金属シリケート（たとえばケイ酸ナトリウム）などのシリケートと、酸性化剤（たとえば硫酸）との沈澱反応、次に、得られた沈澱シリカの濾過ケーキが得られる濾過による分離、その後、前記濾過ケーキの液状化、最後に、乾燥（一般に噴霧化による）によって実施される。シリカは、任意の方式で、特に、シリケート供給原料への酸性化剤の添加、または水もしくはシリケートの供給原料への酸性化剤およびシリケートのすべてのもしくは部分的な同時添加で沈澱させることができる。

【0006】

本発明の主題の1つは、シリケートと酸性化剤との間の沈澱反応を含むタイプの沈澱シリカを調製するための新規な方法であって、それによって沈澱シリカの懸濁液が得られ、続いてこの懸濁液の分離および乾燥が行われる、方法において、次の逐次工程：

20

- 沈澱反応が次の方式：

(i) 反応に関与されるアルカリ金属Mシリケートの全量の一部を含む初期供給原料が形成され、前記初期供給原料中のシリケート(SiO_2 として表わされる)の濃度が20g/1未満、好ましくは15g/1以下であり、

(ii) 前記初期供給原料中に存在している M_2O の量の少なくとも50%が中和されるまで、酸性化剤が前記初期供給原料に添加され、

(iii) 添加されるシリケート(SiO_2 として表わされる)の量/初期供給原料中に存在しているシリケート(SiO_2 として表わされる)の量の比が4超および100以下、好ましくは12~100、特に12~50であるように、アルカリ金属Mシリケートと酸性化剤とが反応媒体に同時に添加され、

30

(iv) シリケートの添加が、2.5~5.3、好ましくは2.8~5.2の反応媒体のpHの値が得られるまで、反応媒体への酸性化剤の添加を続行している間に停止されることによって実施される工程と、

- 得られたシリカ懸濁液が濾過される工程と、
- 濾過後に得られた濾過ケーキが液状化操作にかけられる工程と、
- 25%以下の固形分を好ましくは有する、このように得られた濾過ケーキが乾燥される工程と

を含むことを特徴とし、

40

液状化操作中か、または液状化操作後および乾燥工程前かのいずれかで、少なくとも1つのポリカルボン酸（例えはポリカルボン酸の混合物）が濾過ケーキに添加されることを特徴とする方法である。

【0007】

液状化操作は、流体化または碎解操作であり、その操作で濾過ケーキが液体とされ、沈澱シリカは再び懸濁液とされる。

【0008】

本発明の第1の実施形態にしたがって、濾過ケーキが液状化操作にかけられ、その間または後に少なくとも1つのポリカルボン酸が導入される。そのとき得られた混合物（沈澱シリカの懸濁液）は、その後乾燥させられる（一般に噴霧化により）。

50

【 0 0 0 9 】

この実施形態の第1の代替形態では、この液状化操作は、好ましくは懸濁シリカの粒度の減少を通常はもたらす機械的作用（たとえば、連続攪拌槽をまたはコロイド型のミルを通過させることによる）に加えて、少なくとも1つのポリカルボン酸の添加による化学作用に濾過ケーキをかけることによって実施される。液状化後に得られた懸濁液（特に水性懸濁液）は、比較的低い粘度を示す。

【 0 0 1 0 】

この第1の実施形態の第2の代替形態において、この液状化操作は、懸濁シリカの粒度の減少を通常はもたらす機械的作用（たとえば、連続攪拌槽をまたはコロイド型のミルを通過させることによる）に濾過ケーキをかけることによって実施される。

10

【 0 0 1 1 】

この第2の代替形態において、少なくとも1つのポリカルボン酸が、液状化操作の後に、すなわち碎解シリカケーキに添加される。

【 0 0 1 2 】

本発明の第2の好ましい実施形態にしたがって、液状化操作は、少なくとも1つの（一般的に1つの）アルミニウム化合物の添加を含む。

【 0 0 1 3 】

このように、本発明のこの第2の実施形態にしたがって、濾過ケーキが液状化操作にかけられ、その間に少なくとも1つのアルミニウム化合物および少なくとも1つのポリカルボン酸が導入されるかまたはその後に少なくとも1つのポリカルボン酸が導入される。そのとき得られた混合物（沈殿シリカの懸濁液）は、その後乾燥させられる（一般に噴霧化により）。

20

【 0 0 1 4 】

本発明のこの第2の実施形態の2つの第1代替形態では、この液状化操作は、好ましくは懸濁シリカの粒度の減少を通常はもたらす機械的作用（たとえば、連続攪拌槽をまたはコロイド型のミルを通過させることによる）に加えて、少なくとも1つのアルミニウム化合物、たとえばアルミニ酸ナトリウムの、および少なくとも1つのポリカルボン酸の添加による化学作用に濾過ケーキをかけることによって実施される。液状化後に得られた懸濁液（特に水性懸濁液）は、比較的低い粘度を有する。

【 0 0 1 5 】

30

この実施形態の第1の代替形態において、液状化操作中に、少なくとも1つのアルミニウム化合物および少なくとも1つのポリカルボン酸が、濾過ケーキに同時に添加される（同時添加）。

【 0 0 1 6 】

この実施形態の第2の代替形態において、液状化操作中に、少なくとも1つのアルミニウム化合物が、少なくとも1つのポリカルボン酸の添加前に濾過ケーキに添加される。

【 0 0 1 7 】

この第2の実施形態の第3の代替形態では、この液状化操作は、好ましくは懸濁シリカの粒度の減少を通常はもたらす機械的作用（たとえば、連続攪拌槽をまたはコロイド型のミルを通過させることによる）に加えて、少なくとも1つのアルミニウム化合物、たとえばアルミニ酸ナトリウムの添加による化学作用に濾過ケーキをかけることによって実施される。

40

【 0 0 1 8 】

この第3の代替形態において、少なくとも1つのポリカルボン酸が、液状化操作後に、すなわち碎解シリカケーキに添加される。

【 0 0 1 9 】

本発明によって、液状化操作は、水の添加を含んでもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明によって、液状化操作にかけられる濾過ケーキは、いくつかの濾過ケーキの混合物から構成されてもよく、前記ケーキの各々は、先に得られた沈殿シリカの懸濁液の一部

50

の濾過によって得られる（この懸濁液は、濾過前に、いくつかの部分に分けられる）。

【0021】

本発明によって、用語「ポリカルボン酸」は、少なくとも2つのカルボン酸官能基を含むポリカルボン酸を意味する。用語「カルボン酸官能基」は本明細書においてその通常の意味にとられ、-COOH官能基を指す。

【0022】

本発明によって使用されるポリカルボン酸は、2つ、3つ、4つまたは5つ以上のカルボン酸官能基を含有してもよい。

【0023】

本発明によって、ポリカルボン酸は好ましくはジカルボンおよびトリカルボン酸から選択される。

【0024】

本発明によって、使用されるポリカルボン酸は、2～20個の炭素原子を含有する直鎖または分岐状、飽和または不飽和、脂肪族ポリカルボン酸または芳香族ポリカルボン酸であってもよい。ポリカルボン酸は任意選択的に、ヒドロキシル基および/またはハロゲン原子を含んでもよい。脂肪族ポリカルボン酸は任意選択的に、主鎖上にヘテロ原子、例えばNまたはSを含んでもよい。一般的に、本発明によって使用されるポリカルボン酸は、2～16個の炭素原子を含有する直鎖または分岐状、飽和または不飽和、脂肪族ポリカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸からなる群から選択される。

【0025】

脂肪族ポリカルボン酸のなかでは、2～14個の炭素原子および好ましくは2～12個の炭素原子を含有する直鎖、飽和または不飽和ポリカルボン酸が言及されてもよい。使用されるポリカルボン酸は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12個の炭素原子を含有してもよい。有利には、使用されるポリカルボン酸は、4、5、6、7、8、9または10個の炭素原子、好ましくは4、5、6、7または8個の炭素原子を含有してもよい。例えば、使用されるポリカルボン酸は、4、5または6個の炭素原子を含有してもよい。

【0026】

特に、本発明において使用される直鎖脂肪族ポリカルボン酸の言及されてもよい非限定的な例には、シュウ酸、マロン酸、トリカルバリル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸からなる群から選択される酸が含まれる。

【0027】

分岐状ポリカルボン酸のなかでは、メチルコハク酸、エチルコハク酸、オキサロコハク酸、メチルアジピン酸、メチルグルタル酸およびジメチルグルタル酸が言及されてもよい。用語「メチルグルタル酸」は、2-メチルグルタル酸と3-メチルグルタル酸の両方、およびまたこれらの2つの異性体のあらゆる比率の混合物を意味する。用語「2-メチルグルタル酸」は、化合物の(S)および(R)形態の両方ならびにラセミ混合物を示すために使用される。

【0028】

不飽和ポリカルボン酸のなかでは、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、アコニット酸、トラウマト酸およびグルタコン酸が言及されてもよい。

【0029】

ヒドロキシル基を含むポリカルボン酸のなかでは、リンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸および酒石酸が言及されてもよい。

【0030】

芳香族ポリカルボン酸のなかでは、フタル酸、すなわちフタル酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸およびトリメリット酸が言及されてもよい。

【0031】

好ましくは、本発明による方法において使用されるポリカルボン酸は、シュウ酸、マロ

10

20

30

40

50

ン酸、トリカルバリル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、メチルアジピン酸、メチルグルタル酸、ジメチルグルタル酸、リンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸および酒石酸からなる群から選択される。

【0032】

好ましくは、ジカルボン酸およびトリカルボン酸は、アジピン酸、コハク酸、エチルコハク酸、グルタル酸、メチルグルタル酸、シウ酸およびクエン酸から選択される。

【0033】

ポリカルボン酸はまた、シウ酸、マロン酸、トリカルバリル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、メチルアジピン酸、メチルグルタル酸、ジメチルグルタル酸、リンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸および酒石酸からなる群から選択されてもよい。好ましくは、ポリカルボン酸は、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、メチルアジピン酸、メチルグルタル酸、ジメチルグルタル酸、リンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸および酒石酸からなる群から選択されてもよい。非常に好ましくは、ポリカルボン酸は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、メチルアジピン酸、メチルグルタル酸、ジメチルグルタル酸、リンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸および酒石酸からなる群から選択されてもよい。

【0034】

本発明の第1の実施形態において、単一のポリカルボン酸が濾過ケーキに添加される。

【0035】

好ましくは、ポリカルボン酸はそのときコハク酸である。

【0036】

好ましくは、ポリカルボン酸がコハク酸であるとき、それは、液状化操作後に濾過ケーキに添加される。

【0037】

本発明の第2の好ましい実施形態において、ポリカルボン酸の混合物が濾過ケーキに添加され、前記混合物は、先に定義された少なくとも2つのポリカルボン酸を含む。混合物は2つ、3つ、4つまたは5つ以上のポリカルボン酸を含んでもよい。

【0038】

好ましくは、混合物のポリカルボン酸はそのとき、アジピン酸、コハク酸、エチルコハク酸、グルタル酸、メチルグルタル酸、シウ酸およびクエン酸から選択される。

【0039】

本発明によれば、ポリカルボン酸の混合物は好ましくは、ジカルボン酸および/またはトリカルボン酸の混合物、特に少なくとも2つの、好ましくは少なくとも3つのジカルボン酸および/またはトリカルボン酸の混合物、とりわけ3つのジカルボン酸および/またはトリカルボン酸の混合物である。

【0040】

好ましくは、ポリカルボン酸の混合物は、ジカルボン酸の混合物、特に少なくとも3つのジカルボン酸の混合物、とりわけ3つのジカルボン酸の混合物である。一般的には、混合物は3つのジカルボン酸からなるが、不純物が全混合物のおよそ2.00重量%以下の量で存在していてもよい。

【0041】

本発明の好ましい代替形態によれば、本発明に使用されるポリカルボン酸の混合物は、次の酸：アジピン酸、グルタル酸およびコハク酸を含む。たとえば、ポリカルボン酸の混合物は、15.00重量%～35.00重量%のアジピン酸、40.00重量%～60.00重量%のグルタル酸および15.00重量%～25.00重量%のコハク酸を含む。

【0042】

本発明のこの第1の好ましい代替形態によるポリカルボン酸の混合物は、アジピン酸を

10

20

30

40

50

製造するための方法から得られてもよい。

【0043】

本発明の別の好ましい代替形態によれば、本発明に使用されるポリカルボン酸の混合物は、次の酸：メチルグルタル酸、エチルコハク酸およびアジピン酸を含む。3つの酸が混合物中にあらゆる比率で存在していてもよい。たとえば、ポリカルボン酸の混合物は、60.00重量%～96.00重量%のメチルグルタル酸、3.90重量%～20.00重量%のエチルコハク酸および0.05重量%～20.00重量%のアジピン酸を含む。

【0044】

本発明のこの第2の好ましい代替形態によるポリカルボン酸の混合物は、アジピン酸を製造するための方法から得られてもよい。

10

【0045】

有利には、本発明のこの第2の好ましい代替形態によるポリカルボン酸の混合物は、ブタジエンのヒドロシアン化によるアジポニトリルの製造プロセスよって生じるメチルグルタロニトリル、エチルスクシノニトリルおよびアジポニトリルの混合物の、酸加水分解によって、好ましくは塩基性加水分解によって得ることができ、アジポニトリルはヘキサメチレンジアミンの合成の重要な中間体である。

【0046】

本発明によって使用される、ポリカルボン酸、特にジカルボンおよび／またはトリカルボン酸の一部または全てが、カルボン酸誘導体の形態、すなわち無水物、エステル、アルカリ金属（例えばナトリウムまたはカリウム）塩（カルボキシレート）、アルカリ土類金属（例えばカルシウム）塩（カルボキシレート）またはアンモニウム塩（カルボキシレート）の形態であってもよい。用語「カルボキシレート」は、先に定義されたカルボン酸官能基の誘導体を示すために以下において使用される。

20

【0047】

たとえば、ポリカルボン酸の混合物は、

- メチルグルタル酸（特に60.00重量%～96.00重量%、たとえば90.00重量%～95.50重量%）、

- エチルコハク酸無水物（特に3.90重量%～20.00重量%、たとえば3.90重量%～9.70重量%）、

- アジピン酸（特に0.05重量%～20.00重量%、たとえば0.10重量%～0.30重量%）

30

を含む混合物であってもよい。ポリカルボン酸の混合物はまた、

- メチルグルタル酸（特に10.00重量%～50.00重量%、たとえば25.00重量%～40.00重量%）、

- メチルグルタル酸無水物（特に40.00重量%～80.00重量%、たとえば55.00重量%～70.00重量%）、

- エチルコハク酸無水物（特に3.90重量%～20.00重量%、たとえば3.90重量%～9.70重量%）、

- アジピン酸（特に0.05重量%～20.00重量%、たとえば0.10重量%～0.30重量%）

40

を含む混合物であってもよい。

【0048】

本発明に従って使用される混合物は任意選択的に、不純物を含んでもよい。

【0049】

本発明に使用されるポリカルボン酸は任意選択的に、それらが濾過ケーキに添加される前に（特にそれらを、たとえば水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム型の塩基で前処理することによって）予め中和されてもよい。これは特に、得られるシリカのpHを調整することを可能にする。

【0050】

ポリカルボン酸は、水溶液の形態で用いられてもよい。

50

【0051】

好ましくは、本発明の第2の実施形態において使用されるアルミニウム化合物は、アルカリ金属アルミニン酸塩から選択される。特に、アルミニウム化合物はアルミニン酸ナトリウムである。

【0052】

本発明によれば、使用されるアルミニウム化合物（特にアルミニン酸ナトリウム）の量は一般に、アルミニウム化合物対、濾過ケーキ中に含有される、 SiO_2 として表される、シリカの量の比が、0.20重量%～0.50重量%、好ましくは0.25重量%～0.45重量%であるようなものである。

【0053】

使用されるポリカルボン酸の量は一般的には、濾過ケーキに含有される、（少なくとも1つのポリカルボン酸の添加時の）ポリカルボン酸の、 SiO_2 として表わされるシリカの量に対する比は、0.50重量%～2.00重量%、好ましくは0.55重量%～1.75重量%、特に0.60重量%～1.20重量%、例えば0.65重量%～1.25重量%であるようなものである。

【0054】

本発明では、濾過ケーキは任意選択的に、洗浄されてもよい。

【0055】

液状化操作中または後にポリカルボン酸の混合物を使用し、特定の工程を連続して行うことによって、得られた生成物にそれらの特定の特性および性質を与える。

【0056】

酸性化剤のおよびアルカリ金属シリケートMの選択は、それ自体周知の方法で行われる。

【0057】

一般に、酸性化剤として、硫酸、硝酸または塩酸などの強無機酸、または酢酸、ギ酸もしくは炭酸などの有機酸が使用される。

【0058】

酸性化剤は、希薄でも濃厚であってもよく、その規定度は、0.4～36N、たとえば0.6～1.5Nであってもよい。

【0059】

特に、酸性化剤が硫酸である場合には、その濃度は、40～180g/l、たとえば60～130g/lであってもよい。

【0060】

シリケートとして、メタシリケート、ジシリケートなどの、任意の普通型のシリケート、および有利にはアルカリ金属Mシリケート（Mはナトリウムもしくはカリウムである）が使用されてもよい。

【0061】

シリケートは、2～330g/l、たとえば3～300g/l、特に4～260g/lの濃度（ SiO_2 として表される）を有してもよい。

【0062】

好ましくは、酸性化剤として硫酸およびシリケートとしてケイ酸ナトリウムが使用される。

【0063】

ケイ酸ナトリウムが使用される場合において、後者は一般的に、2.0～4.0、特に2.4～3.9、例えば3.1～3.8の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比を有する。

【0064】

シリケートを含む水性供給原料は最初に形成される（工程（i））。

【0065】

本発明の調製プロセスの一特性にしたがって、 SiO_2 当量として表わされる初期供給原料中のシリケートの濃度は、20g/l未満である。この濃度は好ましくは、15g/

10

20

30

40

50

1以下、特に11g / l以下、例えば8g / l以下である。

【0066】

工程(i)で形成される初期供給原料は、電解質を任意選択的に含んでもよい。しかしながら、好ましくは電解質は、調製プロセスの間に、特に工程(i)において添加されない。

【0067】

用語「電解質」は、その一般に認められている意味で本明細書では理解される、すなわち、それは、溶液にあるときに、分解してまたは解離してイオンまたは荷電粒子を形成する任意のイオン性または分子性物質を意味する。電解質として、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、特に出発シリケートの金属および酸性化剤の塩、たとえばケイ酸ナトリウムと塩酸との反応の場合には塩化ナトリウム、または好ましくは、ケイ酸ナトリウムと硫酸との反応の場合には硫酸ナトリウムの群からの塩が言及されてもよい。10

【0068】

第2の工程(工程(iii))は、酸性化剤を前述の組成物供給原料に添加することにある。

【0069】

このように、この第2の工程において、前記初期供給原料中に存在しているM₂Oの量の少なくとも50%、特に50%~99%が中和されるまで、酸性化剤が前記初期供給原料に添加される。

【0070】

中和されたM₂Oの量の所望の値が達せられると、次に酸性化剤とアルカリ金属Mシリケートの量の同時添加(工程(iii))が行われ、団結度、すなわち添加されるシリケート(SiO₂として表わされる)の量/初期供給原料中に存在しているシリケート(SiO₂として表わされる)の量の比が、4超および100以下であるようにする。20

【0071】

本発明の方法の一代替形態にしたがって、酸性化剤とアルカリ金属Mシリケートの量のこの同時添加が行われ、団結度が好ましくは12~100、特に12~50、特に13~40であるようにする。

【0072】

本発明の方法の別の代替形態にしたがって、酸性化剤とアルカリ金属Mシリケートの量のこの同時添加が行われ、団結度が、かなり正確にいえば、4超および12未満、特に5~11.5、特に7.5~11であるようにする。この代替形態は一般的に、初期供給原料中のシリケートの濃度が少なくとも8g/l、特に10~15g/l、例えば11~15g/lである時に行われる。30

【0073】

好ましくは、工程(iii)の全体を通して、添加される酸性化剤の量は、添加されるM₂Oの量の80%~99%、例えば85%~97%が中和されるようなものである。

【0074】

工程(iii)において、反応媒体の第1のpH段階、pH₁において、その後に、反応媒体の第2のpH段階、pH₂において酸性化剤とシリケートの同時添加を行い、7<pH₂<pH₁<9になるようにすることができる。40

【0075】

次に、工程(iv)において、反応媒体への酸性化剤の添加を続けながらシリケートの添加を止めて、2.5~5.3(例えば3.0~5.3)、好ましくは2.8~5.2(例えば4.0~5.2)、特に3.5~5.1(またはさらに3.5~5.0さえも)の反応媒体のpH値を得る。

【0076】

この工程(iv)の直後に、反応媒体の熟成を、とりわけ工程(iv)後に得られたpHで、かつ一般に攪拌しながら行うことが任意選択的に可能であり；この熟成は、たとえば、2~45分、特に5~20分続いてもよく、優先的には酸性化剤のいかなる添加もシ50

リケートの添加も含まない。

【0077】

シリケートと酸性化剤との全体反応が行われる反応室は通常、適切な攪拌装置および加熱装置を備えている。

【0078】

反応媒体の温度は一般に 68 ~ 98 である。

【0079】

シリケートと酸性化剤との全体反応は一般に、 70 ~ 95 、特に 70 ~ 90 で行われる。

【0080】

本発明の一代替形態に従って、シリケートと酸性化剤との全体反応が好ましくは 70 ~ 90 の一定温度で行われる。

10

【0081】

本発明の別の代替形態によれば、反応の終了時の温度は、反応の開始時の温度よりも高い。このように、反応の開始時（たとえば工程 (i) ~ (ii) の間）の温度は好ましくは、 68 ~ 80 に維持され、温度は次に、好ましくは 80 ~ 98 の値まで上げられ、その値に反応の終わりまで（たとえば工程 (iii) ~ (vii) の間）維持される。

【0082】

これまで説明した工程の終了時に、シリカスラリーが得られ、その後分離される（液体 / 固体分離）。

20

【0083】

本発明による調製プロセスにおいて使用される分離は通常、濾過とその後の洗浄とを含み、必要に応じて任意の適した方法によって、例えばベルトフィルター、真空フィルター、または好ましくは、フィルタープレスによって行われる。

【0084】

濾過ケーキを次に液状化操作にかける。上記説明に従って、少なくとも 1 つのポリカルボン酸が、液状化操作中にまたは液状化操作後に添加される。

【0085】

次に、碎解濾過ケーキは噴霧化によって乾燥される。

【0086】

30

好ましくは、この調製プロセスにおいて、液状化操作の後に得られた沈殿シリカの懸濁液は、乾燥される直前、 25 重量 % 以下、特に 24 重量 % 以下、特に 23 重量 % 以下、例えば 22 重量 % 以下の固形分を有するのがよい。

【0087】

この乾燥は、それ自体公知の任意の手段によって行われてもよい。好ましくは、乾燥は、噴霧化によって行われる。この目的のために、任意の種類の好適な噴霧器、特に回転、ノズル、液体圧力または二流体噴霧器が用いられてもよい。一般に、濾過がフィルタープレスを用いて行われる場合、ノズル噴霧器が用いられ、濾過が真空フィルターを用いて行われる場合、回転噴霧器が用いられる。

【0088】

40

本発明の好ましい実施形態によれば、乾燥は、ノズル噴霧器を用いて行われる。そのとき得られ得る沈殿シリカは、有利には実質的に球状のビーズの形態にある。この乾燥操作後に、任意選択的に、回収された生成物のミリングの工程を行うことができる。そのとき得られ得る沈殿シリカは一般的に粉末の形態である。

【0089】

同様に、本発明の別の実施形態によれば、乾燥は、回転噴霧器を用いて行われる。そのとき得られ得る沈殿シリカは、粉末の形態にあってもよい。

【0090】

最後に、上に示されたように乾燥させられた（特に回転噴霧器によって）またはミルにかけられた生成物は、たとえば、直接圧縮、湿式造粒（すなわち、水、シリカ懸濁液など

50

のバインダーを使っての）、押出または、好ましくは、乾式圧縮からなる、集塊化工程に任意選択的にかけられてもよい。後者の技法が用いられる場合、圧縮を行う前に、粉状生成物を、その中に含まれる空気を除去するために、およびより一様な圧縮を提供するため脱気する（予備高密度化または脱ガスとも言われる操作）ことが有利であると分かる場合がある。

【0091】

この集塊化工程によってそのとき得られ得る沈殿シリカは、一般に顆粒の形態にある。

【0092】

本発明はまた、本発明による方法によって得られるまたは得られる場合がある沈殿シリカに関する。

10

【0093】

一般に、これらの沈殿シリカは、それらの表面で、用いられたポリカルボン酸のおよび/または用いられたポリカルボン酸に相当するカルボキシレートの分子を有する。

【0094】

また、本発明の主題は、ポリマー組成物のための代替充填材として特に使用され、それらの機械的性質を保持しながら、有利にはそれらの粘度の低下およびそれらの動的性質の改良をそれらにもたらし得る、特定の特性を有する沈殿シリカである。

【0095】

次に来る説明では、BET比表面積は、Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, page 309, February 1938に記載され、および標準NF ISO 5794-1, Appendix D(2010年6月)に相当するBrunauer-Emmett-Teller法に従って測定される。標準NF ISO 5794-1, Appendix G(2010年6月)にしたがって測定することができる、CTAB比表面積は、外部表面積である。

20

【0096】

全炭素として表される、(C)で示されるポリカルボン酸+相当するカルボキシレートの含有率は、Horiba EMIA 320 V2装置などの、炭素/硫黄分析計を用いて測定することができる。炭素/硫黄分析計の原理は、誘導炉(おおよそ170mAに調整された)中および燃焼促進剤(おおよそ2グラムのタンゲステン(特にLecocel 763-266)およびおおよそ1グラムの鉄)の存在下で酸素の流れ中の固体試料の燃焼をベースとしている。この分析は、おおよそ1分続く。

30

【0097】

分析される試料(おおよそ0.2グラムの重量)中に存在する炭素は、酸素と化合してCO₂、COを形成する。これらの分解生成ガスはその後、赤外線検出器によって分析される。

【0098】

試料およびこれらの酸化反応中に生成した水からの水分は、赤外線計測を妨げないように脱水剤(過塩素酸マグネシウム)を含むカートリッジ上を通すことによって除去される。

40

【0099】

結果は、元素炭素の質量百分率として表わされる。

【0100】

シリケートのために使用される出発原料の供給源に応じて、本発明による沈殿シリカは、さらに別の元素、例えば金属を含有してもよい。前記さらに別の元素のなかで、アルミニウムが言及されてもよい。そのとき、相当するアルミニウム含有量は一般的に1400ppm未満、特に1200ppm未満、好ましくは700ppm未満、特に600ppm未満およびより好ましくは500ppm未満である。

【0101】

(A1)と示される、アルミニウムの含有率は、たとえばAnalytical 2

50

400分光計を使って、好ましくは、Panalytical Magix Pro PW 2540分光計を使って、波長分散X線蛍光によって測定することができる。X線蛍光による測定方法の原理は次の通りである：

- シリカが実質的に球形のビーズ（マイクロビーズ）のまたは顆粒の形態である場合、均一な粉末が得られるまで、シリカのすり潰しが必要である。すり潰しは、瑪瑙乳鉢（およそ2分の時間15グラムのシリカのすり潰し）またはアルミニウムを含まない任意のタイプのグラインダーを使って実施することができる。

- 粉末は、37mmの照射径で、ヘリウム雰囲気下に、6μmの厚さのポリプロピレンフィルム付きの40mmの直径を有する容器中でそのまま分析され、分析されるシリカの量は、9cm³である。最大でも5分を要する、アルミニウム含有率の測定は、K線（2角 = 145°、PE002結晶、550μmコリメータ、ガスフロー検出器、ロジウム管、32kVおよび125mA）から得られる。この線の強度は、アルミニウム含有率に比例する。ICP-AES（誘導結合プラズマ・原子発光分光法）などの、別の測定方法を用いて実施されたプレキャリブレーションを用いることが可能である。

【0102】

アルミニウム含有率はまた、任意の他の好適な方法によって、たとえばフッ化水素酸の存在下で水に溶解させた後にICP-AESによって測定されてもよい。

【0103】

酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのポリカルボン酸の存在は、表面赤外線またはダイヤモンド-ATR（減衰全反射）赤外線によって確定することができる。

【0104】

表面赤外線分析（透過による）は、純生成物のペレットに関するBrueker Equiinox 55分光計で実施される。ペレットは、瑪瑙乳鉢中でそのままシリカをすり潰し、10秒間2T/cm²でペレット化した後に得られる。ペレットの直径は17mmである。ペレットの重量は10～20mgである。このようにして得られたペレットは、透過による分析の前に周囲温度で1時間、分光計の高真空チャンバー（10⁻⁷ミリバール）中に入れられる。取得は高真空中で行われる（取得条件：400cm⁻¹～6000cm⁻¹；スキャン数：100；解像度：2cm⁻¹）。

【0105】

Brueker Tensor 27分光計で実施される、ダイヤモンド-ATR分析は、瑪瑙乳鉢で予めすり潰したへら先端のシリカを、ダイヤモンド上に、堆積させることと、次に圧力をかけることとを含む。赤外線スペクトルは、650cm⁻¹～4000cm⁻¹において20スキャンで分光計で記録される。解像度は4cm⁻¹である。

【0106】

シリカ対象のサイズ分布幅が測定される遠心沈降XDC粒度分析方法が、以下に説明される。

必要とされる材料

- 企業Brookhaven Instrument Corporation)によって販売されるBI-XDC遠心沈降粒度分析器(Brookhaven-Instrument X-DISC Centrifuge)

- 側部の高い50mlビーカー
- 50mlメスシリンダー
- 1500ワットBranson超音波プローブ、先端部なし、直径19mm
- 脱イオン水
- 氷を入れた結晶皿
- 電磁攪拌機

測定条件

- ソフトウェアのウィンドウズヴァージョン3.54（粒度分析器製造会社によって供給される）

- 固定モード

10

20

30

40

50

- 回転速度 : 5 0 0 0 r p m
- 分析時間 : 1 2 0 分
- 密度 (シリカ) : 2 . 1
- 集められる懸濁液の体積 : 1 5 m l

試料の調製

3 . 2 g のシリカおよび 4 0 m l の脱イオン水を側部が高いビーカー内に入れる。

懸濁液を保有するビーカーを氷を入れた結晶皿内に置く。

超音波プローブをビーカーに浸漬する。

懸濁液を 1 6 分間 1 5 0 0 ワット Branson プローブ (一般的には最大出力の 6 0 % で使用される) を使用して解集塊化する。 10

解集塊化が終了したとき、ビーカーを電磁攪拌機上に置く。

得られた分散体を室温 (21) に冷却する。

粒度分析器の準備

装置のスイッチを入れ、それを少なくとも 3 0 分間暖機運転させておく。

ディスクを脱イオン水で 2 回洗浄する。

上述の測定条件をソフトウェアに入れる。

プランクの測定 :

1 0 m l の脱イオン水をディスク内に導入し、搖動攪拌下に置き、信号を測定する。

脱イオン水を除去する。

試料の測定 :

分析される 1 5 m l の試料をディスク内に導入し、搖動攪拌下に置き、信号を測定する。

測定値をとる。

測定値をとったとき :

ディスクの回転を止める。

ディスクを脱イオン水で数回洗浄する。

装置のスイッチを切る。

【 0 1 0 7 】

結果

マシンレジスタにおいて、1 6 %、5 0 % (またはメジアン、凝集体の 5 0 質量 % のサ 30 イズがこのサイズより小さい) および 8 4 % (質量 %) でパスする直径の値を記録する。

【 0 1 0 8 】

(水中での) 超音波解集塊化後の X D C 粒度分析によって測定される対象サイズ分布幅 L d は比 (d 8 4 - d 1 6) / d 5 0 に相当し、ここで d n は、粒子の n % (質量による) がこのサイズより小さいサイズである (分布幅 L d は、全体としてこのように粒度積算曲線に基づいて計算される)。

【 0 1 0 9 】

(水中での) 超音波解集塊化後の X D C 粒度分析によって測定される、5 0 0 n m より 40 小さい対象のサイズ分布幅 L ' d は比 (d 8 4 - d 1 6) / d 5 0 に相当し、ここで d n は、5 0 0 n m よりも小さい粒子に対して、粒子の n % (質量による) がこのサイズより 小さいサイズである (分布幅 L ' d は、5 0 0 n m 超が切り捨てられてこのように粒度積算曲線に基づいて計算される)。

【 0 1 1 0 】

細孔容積および孔径は、Micromeritics Autopore 9520 ポ 40 ロシメーターを用いる水銀 (Hg) 多孔度測定によって測定され、130 ° に等しい接触角シータおよび 4 8 4 ダイン / cm に等しいガンマ表面張力との Washburn 関係によ 50 って計算される (標準 DIN 66133)。各試料の調製は、次の通り実施される。各試料は、2 0 0 で 2 時間オーブン中で前乾燥させられる。

【 0 1 1 1 】

細孔分布幅 l d p は、図 1 に示されるように、細孔分布曲線、細孔直径 (n m) の関数としての細孔体積 (m l / g) から得られる。点 S の座標は、主な母集団に相当し、すな

10

20

30

40

50

わち直径 (nm) X_s および細孔体積 (ml/g) Y_s の値が読み取られ ; 式 $Y = Y_s / 2$ の直線がプロットされ ; この直線は、 X_s のいずれかの側で、x 軸値 (nm) X_A および X_B をそれぞれ有する 2 つの点 A および B において細孔分布曲線と交わる ; 細孔分布幅 1 dp は、比 $(X_A - X_B) / X_s$ に等しい。

【0112】

(R) で示される比は、次の関係 :

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

10

(式中、

- N は、ポリカルボン酸当たりのカルボキシル官能基の平均数 (たとえば、ポリカルボン酸がすべてジカルボン酸 (または、それぞれトリカルボン酸) である場合には、 N は 2 に (または、それぞれ 3 に) 等しく、

- (C) および (Al) は、上に定義されたような含有率であり、
- C_T は、ポリカルボン酸の炭素含有率であり、
- M_{Al} は、アルミニウムの分子量であり、
- M_{Ac} は、ポリカルボン酸の分子量である)

によって決定される。

20

【0113】

表面エネルギー s^d の分散成分は、逆ガスクロマトグラフィーによって測定される。シリカのすり潰しは一般に、それが顆粒の形態である場合に必要であり、これに、たとえば $106 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ での、ふるい分けが続く。

【0114】

表面エネルギー s^d の分散成分を計算するために用いられる技法は、6 ~ 10 個の炭素原子の範囲の一連のアルカン (ノルマルアルカン) を使用する 110 での Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution (IGC-ID) (無限希釈での逆ガスクロマトグラフィー)、ガスクロマトグラフィーをベースとする技法であるが、この場合移動相のおよび固定相 (パッキング) の役割は逆である。この場合には、カラム中の固定相は、分析されるべき (固体) 材料、この場合には沈澱シリカで置き換える。移動相に関しては、それは、キャリアガス (ヘリウム) から、およびそれらの相互作用能力の関数として選択される「プローブ」分子からなる。測定は、各プローブ分子を使って連続的に実施される。各測定のために、各プローブ分子が、メタンとの混合物として、非常に少量 (無限希釈) で、カラム中へ注入される。メタンは、 t_0 、カラムの不感時間を測定するために使用される。

30

【0115】

導入されたプローブの保持時間からこの不感時間 t_0 を引くことによってその正味保持時間 (t_N) が求められる。

【0116】

40

無限希釈に特有の、これらの操作条件は、これらの保持時間が、単にこれらの分子に関する試料の相互作用性を反映していることを意味する。物理的には、 t_N は、プローブ分子が固定相 (分析される固体) と接触して費やした平均時間に相当する。注入される各プローブ分子について、3 つの正味保持時間 t_N が測定される。平均値および相当する標準偏差が、次の関係 (式 [1]) に基づいて比保持容量 (V_g^0) を求めるために用いられる。

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T} \quad \text{式 [1]}$$

50

【0117】

後者は、固定相（検討される固体）の1グラム当たりプローブ分子を溶離するために必要な（0に戻される）キャリアガスの容積に相当する。この標準量は、キャリアガスの流量および使用される固定相の重量にかかわらず、結果を比較することを可能にする。式[1]は、 M_s （カラム中の固体の重量）、 D_c （キャリアガスの流量）およびT（測定温度）を含む。

【0118】

その後、比保持容量を使用して、カラム中に存在する固体について、式[2]に従って G_a 、プローブの吸着の自由エンタルピーの変動を得ることができ、Rが普遍的な理想ガス定数（ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{モル}^{-1}$ ）である。

10

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

【0119】

この量 G_a は、表面エネルギー (γ_s^d) の分散成分の測定のための出発点である。後者は、下表に示されるような、n-アルカンプローブの炭素数 n_c の関数として吸着の自由エンタルピーの変動 (G_a) を表す直線をプロットすることによって得られる。

【0120】

20

n-アルカンプローブ	n_c
n-ヘキサン	6
n-ヘプタン	7
n-オクタン	8
n-ノナン	9
n-デカン	10

【0121】

30

次に、110の測定温度について得られた、メチレン基の吸着の自由エンタルピーに相当する、ノルマルアルカンの直線の傾斜 G_a (CH_2) から表面エネルギー γ_s^d の分散成分を求めることができる。

【0122】

表面エネルギー γ_s^d の分散成分は次に、次の関係：

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

[式中、 N_A は、アボガドロ数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ モル}^{-1}$) であり

40

$$a_{CH_2}$$

は、吸着されたメチレン基によって占有される面積 (0.06 nm^2) であり、

$$\gamma_{CH_2}$$

は、単にメチレン基からなる固体の表面エネルギーであり、ポリエチレンについて測定されている (20で 35.6 mJ/m^2)]によってメチレン基の吸着の自由エンタルピー $-G_a^{CH_2}$ と関連付けられる (Dorris and Gray method, J. Colloid Interface Sci., 77 (180), 353-362)。

50

【0123】

アルミニウムの配位数は、固体アルミニウムNMRによって測定される。

【0124】

吸水量を測定するために用いられる技法は一般に、予め乾燥させたシリカ試料を、所定時間、所与の相対湿度条件下に置くことにあり；シリカはそのとき水和し、それは、試料の重量を初期値 m （乾燥状態での）から最終値 $m + dm$ へと変化させる。シリカの「吸水量」という用語は具体的には、特に説明の他の箇所の全体にわたり、測定方法中に、次の条件：

- 予備乾燥：150度で、8時間；
- 水和：20度で、および70%の相対湿度下に、24時間

にさらされたシリカ試料について計算される、百分率として表される、 dm/m 比（すなわち、乾燥状態の試料の重量に対して試料中に組み入れられた水の重量）を意味する。

【0125】

用いられる実験プロトコルは、引き続いて：

- おおよそ2グラムの試験されるシリカを正確に秤量すること；
- 105度の温度に調節されるオープン中でこのように秤取されたシリカを、8時間乾燥させること；
- この乾燥操作後に得られるシリカの質量 m を求めること；
- 密閉媒体の相対湿度が70%であるように、水／グリセロール混合物を含む、デシケーターなどの、密閉容器中に乾燥シリカを、20度、24時間入れること；
- 24時間70%相対湿度でのこの処理の後で得られたシリカの重量（ $m + dm$ ）を測定すること（この重量の測定は、70%相対湿度での媒体と実験室の雰囲気との間の水分計測における変化の影響下でのシリカの重量の変動を防ぐために、デシケーターからシリカを取り出した後直ちに実施される）

にある。

【0126】

シリカの分散能力および解集塊化能力は、下の特有の解集塊化試験を用いて定量化することができる。

【0127】

集塊の凝集は、超音波処理によって予め解集塊化されたシリカの懸濁液で行われる（レーザー回折による）粒度測定によって評価される。シリカが解集塊化する能力（0.1～数十ミクロンの対象の裂開）はこのように測定される。超音波解集塊化は、最大出力の80%で使用され、直径19mmのプローブを備えたVibracell Bioblockソニケーター（600W）を使用して行われる。粒度測定は、フラウンホーファー理論を使用するMalvern粒度分析器（Mastersizer 2000）上でレーザー回折によって行われる。

【0128】

2グラム（±0.1グラム）のシリカを、50mlビーカー（高さ：7.5cmおよび直径：4.5cm）へ導入し、48グラム（±0.1グラム）の脱イオン水の添加によって、重量を50グラムに調製する。このようにして4%水性シリカ懸濁液を得る。

【0129】

次に、超音波解集塊化が7分間行われる。

【0130】

次に、均質化された懸濁液の全てを粒度分析器チャンバー内に導入することによって粒度測定が行われる。

【0131】

超音波解集塊化後のメジアン直径_{50M}（またはメジアンMalvern直径）は、粒子の50体積%が_{50M}未満のサイズを有し、50%が_{50M}超のサイズを有するようなものである。得られるメジアン直径の値_{50M}は、シリカが解集塊化する能力が高くなると比例して小さくなる。

10

20

30

40

50

【0132】

また、超音波処理によって予め解集塊化されたシリカの懸濁液上で粒度測定によって（レーザー回折による）Malvern解集塊化係数 F_{DM} と同じ方法で求めることができる；シリカが解集塊化する能力（0.1～数十ミクロンの対象の裂開）はこのように測定される。最大出力の80%で使用され、直径19mmのプローブを備えたVibracell Bioblockソニケーター（600W）を使用して超音波解集塊化が行われる。粒度測定は、フラウンホーファー理論を使用するMalvern粒度分析器（Master sizer 2000）上でレーザー回折によって行われる。

【0133】

1グラム（±0.1グラム）のシリカを、50mlビーカー（高さ：7.5cmおよび直径：4.5cm）へ導入し、49グラム（±0.1グラム）の脱イオン水の添加によって、重量を50グラムに調製する。このようにして2%水性シリカ懸濁液を得る。10

【0134】

次に、超音波解集塊化が7分間行われる。

【0135】

次に、均質化された懸濁液の全てを粒度分析器チャンバー内に導入することによって粒度測定が行われる。

【0136】

この解集塊化係数は、比（10×青色レーザーオプスキュレーションの値／赤色レーザーオプスキュレーションの値）によって求められ、この光学濃度は、シリカの導入中に粒度分析器によって検出される実際の値に相当する。20

【0137】

この比（Malvern解集塊化係数 F_{DM} ）は、粒度計によって検出されない0.1μm未満のサイズの粒子の含有率を示す。この比は、シリカの解集塊化能力の増加に比例して増加する。

【0138】

シアーズ数は、水酸化ナトリウムを使用する滴定によるコロイドシリカの比表面積の定量（Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide）と題されたAnalytical Chemistry, vol. 28, No. 12, December 1956の論文でG.W.Searnsによって記載された方法にしたがって定量される。30

【0139】

シアーズ数は、200g/1の塩化ナトリウム媒体中の10g/1のシリカ懸濁液のpHを4から9に上げるために必要とされる0.1M水酸化ナトリウムの体積である。

【0140】

これを行うために、1M塩酸溶液でpH3に酸性にされた200g/1の塩化ナトリウム溶液を400gの塩化ナトリウムから調製する。メトラー精密天秤を使用して秤量する。150mlのこの塩化ナトリウム溶液を、1.5gの乾燥シリカに相当する分析される試料の質量M（グラム単位）が予め導入された250mlビーカー内に注意深く入れる。40
得られた分散体に超音波を8分間適用したが（1500W Bransonic超音波処理プローブ、60%の振幅、13mmの直径）、ビーカーは氷で満たした結晶皿内に入れてある。次に、得られた溶液は、25mm×5mmのサイズの磁気バーを使用して、磁気攪拌によって均質化される。懸濁液のpHを検査してそれが4未満であることを確実にし、必要に応じて1M塩酸溶液でそれを調節する。次に、0.1M水酸化ナトリウム溶液を、Metrohm滴定pH計（titrop processor 672, dosimat 655）を使用して2ml/分の速度で添加し、pH7およびpH4緩衝液を使用して予備較正する。（滴定pH計は次のようにプログラムされた：1）プログラム「Get pH」を呼び出し、2）以下のパラメーターを導入する：休止（滴定開始前の待ち時間）：3s、試薬流量：2ml/分、予測（滴定速度をpH曲線の傾きに適合させる）：30、pH50

を停止：9.40、臨界EP（当量点の検出の感度）：3、記録する（滴定記録印刷パラメーター）：2、3、5（すなわち測定点の詳細な記録、リスト、滴定曲線の作成）。pH 4およびpH 9をそれぞれ得るために添加される水酸化ナトリウム溶液の正確な体積V₁およびV₂は、補間によって求められる。1.5 gの乾燥シリカのシアーズ数は、((V₂-V₁)×150)/(SC×M)に等しく、ここで、

V₁：pH₁=4の0.1 M水酸化ナトリウム溶液の体積

V₂：pH₂=9の0.1 M水酸化ナトリウム溶液の体積

M：試料の質量(g)

SC：固形分の%

である。

10

【0141】

pHは、標準ISO787/9に由来する以下の方法にしたがって測定される（水中5%懸濁液のpH）。

装置：

- 較正済みpH計(1/100まで正確に読み取れる)
- 複合ガラス電極
- 200 mlビーカー
- 100 mlメスシリンダー
- 0.01 g以内の精度の秤量計。

手順：

20

5グラムのシリカが200 mlビーカーに0.01グラム以内の精度で量り取られる。目盛り付きメスシリンダーを用いて測られた、95 mlの水が次にシリカ粉末に添加される。このようにして得られた懸濁液を10分間激しく攪拌する（磁気攪拌）。その後、pHを測定する。

【0142】

本発明の第1の代替形態にしたがって、本発明による沈殿シリカは、

- 100~240 m²/gのBET比表面積、
- 100~240 m²/gのCTAB比表面積、
- 少なくとも0.15重量%の、特に少なくとも0.20重量%の、全炭素として表される、ポリカルボン酸+相当するカルボキシレートの含有率(C)、
- 超音波解集塊化後のXDC粒度分析によって測定される、少なくとも0.70の対象サイズ分布幅Ld((d84-d16)/d50)、および
- 0.65未満の細孔分布幅1dp

を有することを特徴としている。

30

【0143】

このシリカは、超音波解集塊化後のXDC粒度分析によって測定される、少なくとも0.75、特に少なくとも0.80、特に少なくとも0.90、例えば少なくとも1.00の対象サイズ分布幅Ld((d84-d16)/d50)を有してもよい。

【0144】

このシリカは、0.60未満、特に0.55未満、特に0.49未満、例えば0.45未満の細孔分布幅1dpを有してもよい。

40

【0145】

この第1の代替形態の第1の実施形態において、沈殿シリカは有利には、1400 ppm未満、特に1200 ppm未満、特に700 ppm未満、特に600 ppm未満、例えば500 ppm以下、またはさらに0 ppmに等しいアルミニウム含有量を有する。

【0146】

この第1の代替形態の第2の実施形態において、沈殿シリカは、少なくとも0.20重量%、特に少なくとも0.25重量%のアルミニウム(A1)含有量を有する。

【0147】

この沈殿シリカは特に、少なくとも0.30重量%、特に少なくとも0.33重量%の

50

アルミニウム（A1）含有量を有してもよい。それは一般的に、1重量%未満、特に0.50重量%以下、例えば0.45重量%以下のアルミニウム（A1）含有量を有する。

【0148】

好ましくは、この沈殿シリカは、0.4~3.5、特に0.4~2.5の比（R）を有する。この比（R）はまた、0.5~3.5、特に0.5~2.5、とりわけ0.5~2、たとえば0.7~2、またはさらに0.7~1.8さえ、または0.7~1.6であり得る。

【0149】

本発明の第2の代替形態にしたがって、本発明による沈殿シリカは、
 - 100~240m²/gのBET比表面積、
 - 100~240m²/gのCTAB比表面積、
 - 少なくとも0.15重量%の、特に少なくとも0.20重量%の、全炭素として表される、ポリカルボン酸+相当するカルボキシレートの含有率（C）、
 - 0.49未満の細孔分布幅1dp
 を有することを特徴としている。

【0150】

この第2の代替形態の第1の実施形態において、沈殿シリカは有利には、1400ppm未満、特に1200ppm未満、特に700ppm未満、特に600ppm未満、例えば500ppm以下、またはさらに0ppmにさえ等しいアルミニウム含有量を有する。

【0151】

この第2の代替形態の第2の実施形態において、沈殿シリカは、少なくとも0.20重量%、特に少なくとも0.25重量%のアルミニウム（A1）含有量を有する。

【0152】

この沈殿シリカは特に、少なくとも0.30重量%、特に少なくとも0.33重量%のアルミニウム（A1）含有量を有してもよい。それは一般に、1重量%未満、特に0.50重量%以下、たとえば0.45重量%以下のアルミニウム（A1）含有率を示す。

【0153】

好ましくは、この沈殿シリカは、0.4~3.5、特に0.4~2.5の比（R）を有する。この比（R）はまた、0.5~3.5、特に0.5~2.5、とりわけ0.5~2、たとえば0.7~2、またはさらに0.7~1.8さえ、または0.7~1.6であり得る。

【0154】

本発明の第3の代替形態にしたがって、本発明による沈殿シリカは、
 - 100~240m²/gのBET比表面積、
 - 100~240m²/gのCTAB比表面積、
 - 少なくとも0.15重量%の、特に少なくとも0.20重量%の、全炭素として表される、ポリカルボン酸+相当するカルボキシレートの含有率（C）、
 - 乾燥シリカ1グラム当たり12.5未満、特に11.0未満、特に8未満、例えば7.5未満、またはさらに7未満さえのシアーズ数を有することを特徴としている。

【0155】

この第3の代替形態の第1の実施形態において、沈殿シリカは有利には、1400ppm未満、特に1200ppm未満、特に700ppm未満、特に600ppm未満、例えば500ppm以下、またはさらに0ppmにさえ等しいアルミニウム含有量を有する。

【0156】

この第3の代替形態の第2の実施形態において、沈殿シリカは、少なくとも0.20重量%、特に少なくとも0.25重量%のアルミニウム（A1）含有量を有する。

【0157】

この沈殿シリカは特に、少なくとも0.30重量%、特に少なくとも0.33重量%のアルミニウム（A1）含有量を有してもよい。それは一般に、1重量%未満、特に0.50重量%以下、たとえば0.45重量%以下のアルミニウム（A1）含有量を有する。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

好ましくは、この沈澱シリカは、0.4~3.5、特に0.4~2.5の比(R)を有する。この比(R)はまた、0.5~3.5、特に0.5~2.5、とりわけ0.5~2、たとえば0.7~2、またはさらに0.7~1.8さえ、または0.7~1.6であり得る。

【 0 1 5 9 】

この第3の代替形態による沈殿シリカは一般的に、1gの乾燥シリカ当たり少なくとも2のシーアーズ数を有する。

【 0 1 6 0 】

本発明による(すなわち本発明の上記の3つの代替形態のうちの1つによる)沈殿シリカは、超音波解集塊化後のXDC粒度分析によって測定される、少なくとも0.70の対象サイズ分布幅Ld((d₈₄-d₁₆)/d₅₀)、0.49未満の細孔分布幅1dpおよび1gの乾燥シリカ当たり8未満、特に7.5未満、例えば7未満のシーアーズ数を同時に有してもよい。10

【 0 1 6 1 】

本発明によるシリカは特に、120~190m²/g、例えば130~170m²/gのBET比表面積を有してもよい。

【 0 1 6 2 】

本発明による沈殿シリカは特に、130~200m²/g、例えば140~190m²/gのCTAB比表面積を有してもよい。20

【 0 1 6 3 】

本発明による沈澱シリカは特に、少なくとも0.24重量%の、特に少なくとも0.30重量%の、たとえば少なくとも0.35重量%の、またはさらに少なくとも0.45重量%さえの、全炭素として表される、ポリカルボン酸+相当するカルボキシレートの含有率(C)を有することができる。

【 0 1 6 4 】

それらは一般的に、10.00重量%以下、特に5.00重量%以下のポリカルボン酸+カルボキシレートの含有量(C)を有する。

【 0 1 6 5 】

本発明による沈殿シリカは特に、超音波解集塊化後のXDC粒度分析によって測定される、少なくとも0.75、特に少なくとも0.80、特に少なくとも0.90、例えば少なくとも1.00の対象サイズ分布幅Ld((d₈₄-d₁₆)/d₅₀)を有してもよい。30

【 0 1 6 6 】

本発明による沈澱シリカの特性の1つは、それらの細孔容積の分布によび特に、400以下の直径を有する細孔によって生み出される細孔容積の分布にある。後者の容積は、エラストマーの強化に用いられる充填材の有用な細孔容積に相当する。

【 0 1 6 7 】

このように、本発明による沈澱シリカは、175~275の直径の細孔によって生み出される細孔容積(V2)が、400以下の直径の細孔によって生み出される細孔容積(V1)の、少なくとも55%、特に55%~75%、たとえば55%~70%を表すような細孔分布を有してもよい。40

【 0 1 6 8 】

好ましくは、本発明による沈殿シリカは、超音波解集塊化後のXDC粒度分析によって測定される、少なくとも0.65、特に少なくとも0.75、特に少なくとも0.85、例えば少なくとも1.00の、500nm未満の対象サイズ分布幅L'd((d₈₄-d₁₆)/d₅₀)を有する。

【 0 1 6 9 】

本発明によるシリカの表面でのポリカルボン酸のおよび/またはポリカルボン酸に相当するカルボキシレートの存在は、表面(透過)赤外線またはダイヤモンド-ATR赤外線50

によって特に得られる、赤外線スペクトルに見られる、C - O および C = O 結合に特徴的なショルダー（特に C - O については $1540 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ および $1380 \sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ 、ならびに C = O については $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ ）の存在によって例示され得る。

【0170】

一般的には、本発明による沈殿シリカは、それらの表面に沈殿ポリカルボン酸、特に、上述の混合物のポリカルボン酸の、および／または上述のポリカルボン酸に相当する、特に、上述の混合物のポリカルボン酸に相当する、カルボキシレートの分子を有する。

【0171】

例えば、それらは、それらの表面に：
 - 酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのアジピン酸の分子と、
 - 酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのグルタル酸の分子と、
 - 酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのコハク酸の分子と
 を有することができる。

【0172】

例えば、それらは、それらの表面に：
 - 酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのメチルグルタル酸の分子と、
 - 酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのエチルコハク酸の分子と、
 - 酸形態でのおよび／またはカルボキシレート形態でのアジピン酸の分子と
 を有することができる。

【0173】

好ましくは、本発明によるシリカは、 52 mJ/m^2 未満、特に 50 mJ/m^2 未満、特に 45 mJ/m^2 以下、例えば 40 mJ/m^2 未満、またはさらに 35 mJ/m^2 未満さえの表面エネルギー J/m^2 の分散成分を有する。

【0174】

さらに、本発明による沈殿シリカは、固体アルミニウム NMR によって確認される、特定のアルミニウム配位分布を有し得る。一般的には、本発明によるシリカのアルミニウム原子の、数で 85% 以下、特に数で 80% 以下、特に数で 70% ~ 85%、例えば数で 70% ~ 80% が、四面体配位数を有してもよく、すなわち四面体サイトにあってもよい。特に、本発明によるシリカのアルミニウム原子の、数で 15% ~ 30%、たとえば数で 20% ~ 30% は、五面体もしくは八面体配位数を有することができる、すなわち、五面体もしくは八面体サイトにあることができる。

【0175】

本発明による沈殿シリカは、6.0% 超の、特に 7.0% 超の、とりわけ 7.5% 超の、たとえば 8.0% 超の、またはさらに 8.5% 超さえの吸水量を有することができる。

【0176】

一般に、本発明による沈殿シリカは、高い分散能力（特にエラストマーにおいて）および解集塊化能力を示す。

【0177】

本発明による沈殿シリカは、超音波解集塊化後に、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4.5 \mu\text{m}$ 以下、例えば $4.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、特に $4.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ のメジアン直径 D_{50} を有してもよい。

【0178】

これらの超音波解集塊化係数 F_{D_M} は、 5.5 ml 超、特に 7.5 ml 超、例えば 12.0 ml 超であってもよい。

【0179】

本発明による沈殿シリカは一般的に $3.5 \sim 7.5$ の pH を有する。

【0180】

本発明による沈殿シリカは、どのような物理的状態のものでもよく、すなわち、実質的に球形のビーズ（マイクロビーズ）、粉末、または顆粒の形態であってよい。

【0181】

それはまた、少なくとも $3\text{ }\mu\text{m}$ の、特に少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ の、好ましくは少なくとも $15\text{ }\mu\text{m}$ の平均サイズの粉末の形態であってよい。

【0182】

それらはまた、平均径が少なくとも $80\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは少なくとも $150\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $150\sim300\text{ }\mu\text{m}$ の実質的に球形のビーズの形態であってよい。この平均径は、乾式ふるい分けを行い、累積篩上径が50%に相当する直径を決定することより、標準N F X 11507(1970年12月)にしたがって決定される。

【0183】

それらは、好ましくは、特にそれらの最大寸法(長さ)の軸に沿って、少なくとも 1 m の、たとえば $1\sim10\text{ mm}$ のサイズの顆粒の(一般に実質的に平行六面体形状の)形態であってよい。10

【0184】

本発明によるシリカは好ましくは、先述の方法によって得られる。

【0185】

有利には、本発明によるまたは上述の本発明による方法によって得られる(得ることができる)沈澱シリカは、それらが導入されているポリマー(エラストマー)組成物に、それらの機械的特性を保持しながら、特性の非常に満足できる折衷、特にそれらの粘度の低下および好ましくはそれらの動的特性の改善を与える。このように、それらは有利には、加工/強化/ヒステリシス性質折衷の改良を可能にする。好ましくは、それらは、ポリマー(エラストマー)組成物において良好な分散能力および解集塊化能力を示す。20

【0186】

本発明によるまたは本発明に従って上述の方法によって得られる(得ることができる)沈澱シリカは、多数の用途に使用することができる。

【0187】

それらは、たとえば、触媒担体として、ポリマー、とりわけエラストマー、もしくはシリコーン組成物中の、活性物質用の吸収剤(特に、ビタミン(ビタミンE)もしくは塩化コリンなどの、とりわけ食品中に使用される、液体用の担体)として、粘性化剤、テクスチャライジング剤もしくは凝固防止剤として、電池セパレーター構成部品として、または練り歯磨き、コンクリートもしくは紙用の添加剤として用いることができる。30

【0188】

しかし、それらは、天然もしくは合成ポリマーの強化に特に有利な用途を見いだす。

【0189】

それらが、特に強化充填材として用いられ得るポリマー組成物は一般に、-150~-+300、たとえば-150~-+20の少なくとも1つのガラス遷移温度を好ましくは示す、1つ以上のポリマーもしくはコポリマー(とりわけバイポリマーもしくはターポリマー)を、特に1つ以上のエラストマーをベースとしている。

【0190】

可能なポリマーとして、ジエンポリマー、特にジエンエラストマーが特に言及されてもよい。40

【0191】

たとえば、少なくとも1つの不飽和を含む脂肪族もしくは芳香族モノマー(特に、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、イソブチレンもしくは酢酸ビニルなどの)に由来するポリマーもしくはコポリマー(特にバイポリマーもしくはターポリマー)、ポリブチルアクリレート、またはそれらの混合物が使用されてもよく；シリコーンエラストマー、たとえば、高分子鎖に沿っておよび/またはその末端の1つ以上に配置された化学基によって(たとえばシリカの表面と反応することができる官能基によって)官能化された、官能化エラストマー、およびハロゲン化ポリマーがまた言及されてもよい。ポリアミドおよびフッ素化ポリマー(例えばポリフッ化ビニリデンなど)が言及されてもよい。

【0192】

例えばポリエチレンなどの熱可塑性ポリマーが言及されてもよい。

【0193】

ポリマー(コポリマー)は、バルクポリマー(コポリマー)、ポリマー(コポリマー)ラテックスあるいは水中のまたは任意の他の適切な分散液体中のポリマー(コポリマー)の溶液であり得る。

【0194】

ジエンエラストマーとして、たとえば、ポリブタジエン(BR)、ポリイソブレン(IR)、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー、またはそれらの混合物、特にスチレン/ブタジエンコポリマー(SBR、特にESBR(エマルジョン)もしくはSSBR(溶液))、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー(EPDM)、およびまた関連官能化ポリマー(たとえば、シリカと相互作用することができる、側基であるかまたは鎖末端の、鎖中に含まれる極性基を有する)が言及されてもよい。10

【0195】

天然ゴム(NR)およびエポキシ化天然ゴム(ENR)がまた言及されてもよい。

【0196】

ポリマー組成物は、硫黄で加硫されるか(加硫物がそのとき得られる)、または特に過酸化物もしくは他の架橋系(たとえばジアミンもしくはフェノール樹脂)で架橋されてもよい。20

【0197】

一般に、ポリマー組成物はさらに、少なくとも1つの(シリカ/ポリマー)カップリング剤および/または少なくとも1つの被覆剤を含み; それらはまた、とりわけ、酸化防止剤を含んでもよい。

【0198】

特に使用されてもよいカップリング剤の非限定的な例には、「対称」または「非対称」シランポリスルフィドが含まれる; より詳しくはビス((C₁-C₄)アルコキシリル(C₁-C₄)アルキルシリル(C₁-C₄)アルキル)ポリスルフィド(特にジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド)、たとえばビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ポリスルフィドまたはビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ポリスルフィド、たとえばトリエトキシシリルプロピルテトラスルフィドが言及されてもよい。モノエトキシジメチルシリルプロピルテトラスルフィドがまた言及されてもよい。マスクドまたは遊離チオール官能基を有するか、またはアミン官能基を有するシランが言及されてもよい。30

【0199】

カップリング剤は、ポリマーにあらかじめグラフトされてもよい。

【0200】

それは、遊離状態で(すなわち予めグラフトされない)またはシリカの表面にグラフトされて使用されてもよい。これは同じく、任意選択の被覆剤についても言える。40

【0201】

カップリング剤は、任意選択的に適した「カップリング活性剤」、すなわち、このカップリング剤と混合される時に後者の効率を増加させる化合物と組み合わせられてもよい。

【0202】

ポリマー組成物中のシリカの重量比率は、かなり広い範囲内で変化してもよい。それは通常、ポリマーの量の重量で0.1~3.0倍、特に重量で0.1~2.0倍、特に重量で0.2~1.5倍、たとえば重量で0.2~1.2倍、またはさらに重量で0.3~0.8倍さえ相当する。

【0203】

本発明による方法によって得られるまたは得られうるシリカは有利には、ポリマー組成

50

物の強化無機充填材の全て、および強化充填材の全てさえ構成してもよい。

【0204】

しかしながら、本発明による方法によって得られるまたは得られうるこのシリカは任意選択的に、少なくとも1つの他の強化充填材、例えば特に、市販の高分散性シリカ、例えばZ1165MPまたはZ1115MP、処理済み沈殿シリカ（例えば、アルミニウムなどのカチオンが「ドープされた」、またはシランなどのカップリング剤で処理された沈殿シリカ）；別の強化無機充填材、例えばアルミナ、またはさらに強化有機充填材さえ、特にカーボンブラック（任意選択的に例えばシリカの無機層で覆われる）と組み合わせられてもよい。本発明によるシリカはそのとき好ましくは、強化充填材のすべての、少なくとも50重量%、またはさらに少なくとも80重量%さえも構成する。

10

【0205】

上記の（特に上述の加硫物をベースとする）前記ポリマー組成物の少なくとも1つを含む（特に前記ポリマー組成物をベースとする）最終物品の非限定的な例として、履物底（好ましくは（シリカ／ポリマー）カップリング剤、たとえばトリエトキシシリルプロピルテトラスルフィドの存在下での）、床仕上げ材、ガスバリア、難燃性材料およびまた、空中ケーブル用のローラー、家庭電化製品用のシール、液体またはガスピップ用のシール、ブレーキシステムシール、パイプ（可撓性）、被覆材料（特にケーブル被覆材料）、ケーブル、エンジンサポート、電池セパレーター、コンベヤーベルト、伝動ベルト、または好ましくはタイヤ、特にタイヤトレッド（とりわけ軽自動車用のもしくは重量物運搬車（たとえばトラック））などの、エンジニアリング構成部品が挙げられてもよい。

20

【0206】

以下の実施例は、本発明を説明するものであるが、その範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0207】

実施例1

工業用水15226リットルおよび20で 1.230 ± 0.006 に等しい密度を有するケイ酸ナトリウム（3.4に等しい $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ 重量比）465kgを反応器内に入れる。

【0208】

供給原料中の、 SiO_2 として表されるシリケートの濃度は、そのとき5.5g/lである。

30

【0209】

次に、混合物を攪拌し続けながら70にする。次に、硫酸（7.7%に等しい質量濃度）を、反応媒体のpHが8.7の値に達するまで、7分にわたって混合物中に導入する。酸性化が終わると、前述の種類のケイ酸ナトリウムを $8.5\text{m}^3/\text{h}$ の流量で、反応媒体のpHを8.7の値に維持するように調節した流量の硫酸（7.7%に等しい質量濃度）と同時に、反応媒体中に導入する。50分の同時添加後に、ケイ酸ナトリウムの導入を止め、硫酸の添加を続けて反応媒体のpHを5.2に等しい値にする。

【0210】

沈殿シリカの反応スラリーが、反応後にこのように得られ、それをフィルタープレスを使用して濾過および洗浄して、22重量%の固形分を有するシリカケーキを回収する。

40

【0211】

実施例2

実施例1で得られる濾過ケーキの一部（7500g）を次に液状化操作にかける。

【0212】

液状化操作の間、34質量%のMGA混合物の溶液（ポリカルボン酸の混合物：94.8質量%のメチルグルタル酸、4.9質量%のエチルコハク酸無水物、0.2質量%のアジピン酸、0.1%の他のもの）。

【0213】

濾過工程で得られたケーキを、44.8グラムのアルミニウムナトリウム溶液（0.3%）

50

の Al / SiO₂ 重量比) をおよび 51 グラムの MGA 溶液 (1.0 % の MGA 混合物 / SiO₂ 重量比) のケーキに同時添加して連続の激しく攪拌される反応器中の液状化操作にかける。

【 0214 】

この碎解ケーキ (23 重量 % の固形分を有する) をその後、二液ノズル噴霧器を用いて、流量のおよび温度の次の平均条件下に 1 バールの圧力で 2.54 mmSUS5 ノズル (Spraying System) を通して碎解ケーキを噴霧することによって乾燥させる。

平均入口温度 : 250

平均出口温度 : 135

平均流量 : 16.5 l/h。 10

【 0215 】

次に、粉末形態である得られたシリカ、圧縮機 (Alexanderwerk WP 120 * 40) を使用して顆粒に形成する。顆粒の形態の沈殿シリカがそのとき得られる。

【 0216 】

得られたシリカ S1 (顆粒の形態での) の特性はそのとき以下の通りである。

【 0217 】

BET (m ² /g)	148
ポリカルボン酸 + カルボキシレート (C)の含有量 (%)	0.45
アルミニウム (Al) 含有量 (%)	0.47
比 (R)	0.7
CTAB (m ² /g)	156
γ_s^d (mJ/m ²)	48.5
V2/V1 (%)	66.0
細孔分布幅 ldp	0.43
吸水量 (%)	7.3
超音波解集塊化後の ϕ_{50M} (μm)	2.7
超音波解集塊化後の F _{DM}	19.9
pH	5.65

10

20

30

【 0218 】

実施例 3

実施例 1 で得られる濾過ケーキの一部 (7500 g) を次に液状化操作にかける。

【 0219 】

液状化操作の間、34 質量 % の MGA 混合物の溶液 (ポリカルボン酸の混合物 : 94.8 重量 % のメチルグルタル酸、4.9 重量 % のエチルコハク酸無水物、0.2 重量 % のアジピン酸、0.1 % の他のもの) が使用される。 40

【 0220 】

濾過工程で得られたケーキを、57.5 グラムの MGA 溶液 (1 % の MGA 混合物 / SiO₂ 重量比) のケーキに添加して連続の激しく攪拌される反応器中の液状化操作にかける。

【 0221 】

この碎解ケーキ (23 重量 % の固形分を有する) をその後、二液ノズル噴霧器を用いて、流量のおよび温度の次の平均条件下に 1 バールの圧力で 2.54 mmSUS5 ノズル (Spraying System) を通して碎解ケーキを噴霧することによって乾燥させる :

40

50

平均入口温度 : 250
 平均出口温度 : 135
 平均流量 : 16.5 l / h。

【0222】

次に、粉末形態である得られたシリカを、圧縮機 (Alexanderwerk WP 120 * 40) を使用して顆粒に形成する。顆粒の形態の沈殿シリカがそのとき得られる。

【0223】

(顆粒の形態での) 得られたシリカ S2 の特性はそのとき以下の通りである。

【0224】

10

BET (m ² /g)	151
ポリカルボン酸 + カルボキシレート (C)の含有量 (%)	0.36
CTAB (m ² /g)	162
γ_s^d (mJ/m ²)	40.3
V2/V1 (%)	66.0
細孔分布幅 ldp	0.44
吸水量 (%)	7.4
超音波解集塊化後の ϕ_{50M} (μm)	4.4
超音波解集塊化後の F _{DM}	19.1
pH	3.86

20

【0225】

実施例4(比較)

実施例1で得られる濾過ケーキの一部 (7500 g) を次に液状化操作にかける。

【0226】

濾過工程で得られたケーキを、43.8グラムのアルミニン酸ナトリウム溶液 (0.3% の Al / SiO₂ 重量比) および 48.5グラムの 7.7 質量 % 硫酸溶液のケーキに同時に添加して連続の激しく攪拌される反応器中の液状化操作にかける。

30

【0227】

この碎解ケーキ (23重量%の固形分を有する) をその後、二液ノズル噴霧器を用いて、流量および温度の次の平均条件下に 1 バールの圧力で 2.54 mmSUS5 ノズル (Spraying System) を通して碎解ケーキを噴霧することによって乾燥させる：

平均入口温度 : 250
 平均出口温度 : 135
 平均流量 : 16.5 l / h。

【0228】

40

次に、粉末形態である得られたシリカを、圧縮機 (Alexanderwerk WP 120 * 40) を使用して顆粒に形成する。顆粒の形態の沈殿シリカがそのとき得られる。

【0229】

(顆粒の形態での) 得られたシリカ C1 の特性はそのとき以下の通りである。

【0230】

BET (m^2/g)	157
ポリカルボン酸 + カルボキシレート (C)の含有量 (%)	-
アルミニウム (Al) 含有量 (%)	0.45
比 (R)	0.0
CTAB (m^2/g)	152
γ_s^d (mJ/m^2)	62.9
V2/V1 (%)	62.0
細孔分布幅 ldp	0.47
吸水量 (%)	7.8
超音波解集塊化後の \varnothing_{50M} (μm)	1.9
超音波解集塊化後の F_{DM}	19.5
pH	6.92

10

【 0 2 3 1 】

実施例 5

23重量%の固体分を有する第2の濾過ケーキを、実施例1の手順にしたがって調製する。

20

【 0 2 3 2 】

実施例 6 および 7

次に、実施例5で得られたシリカケーキの第1の部分(8000g)を液状化工程にかける。

【 0 2 3 3 】

液状化操作の間、34質量%のMGA混合物の溶液(ポリカルボン酸の混合物:94.8重量%のメチルグルタル酸、4.9重量%のエチルコハク酸無水物、0.2重量%のアジピン酸、0.1%の他のもの)が使用される。

【 0 2 3 4 】

このように、実施例5の濾過工程で得られたケーキを、51.3グラムのMGA溶液(1.0%のMGA混合物/SiO₂重量比)および144gの水のケーキに同時添加して連続の激しく攪拌される反応器中の液状化操作にかける。

30

【 0 2 3 5 】

この碎解ケーキ(23重量%の固体分を有する)をその後、二液ノズル噴霧器を用いて、流量および温度の次の平均条件下に1バールの圧力で2.54mmSUSノズル(Spraying System)を通して碎解ケーキを噴霧することによって乾燥させる:

平均入口温度: 250

平均出口温度: 140

平均流量: 9.71 / h.

40

【 0 2 3 6 】

このように生成された粉末は、S079スクリーン(Chauvin - 0.3m²のふるい分け面積)上で100ミクロンにふるい分けを行うことによって分離される。

【 0 2 3 7 】

得られたシリカS3(実質的に球形のビーズの形態での)の特性は、下記の表に示される。

【 0 2 3 8 】

次に、実施例5で得られたシリカケーキの第2の部分(8000g)を、34質量%のMGA混合物の溶液(ポリカルボン酸の混合物:94.8重量%のメチルグルタル酸、4.9重量%のエチルコハク酸無水物、0.2重量%のアジピン酸、0.1%の他のもの)

50

を使用して液状化工程にかける。

【0239】

このように、実施例5の濾過工程で得られたケーキを、51.3グラムのMGA溶液(1.0%のMGA混合物/SiO₂重量比)、39.7gのアルミニン酸ナトリウム溶液(0.3%のAl/SiO₂重量比)および144gの水のケーキに同時添加して連続の激しく攪拌される反応器中の液状化操作にかける。

【0240】

この碎解ケーキ(23重量%の固形分を有する)をその後、ケーキの第1の部分のために前述の二液ノズル噴霧器を用いて、流量および温度の次の平均条件下に乾燥させる：

平均入口温度：250

10

平均出口温度：140

平均流量：10.8l/h。

【0241】

このように生成された粉末は、S079スクリーン上で100ミクロンにふるい分けを行うことによって分離される(Chauvin-0.3m²のふるい分け面積)。

【0242】

得られたシリカS4(実質的に球形のビーズの形態での)の特性は、下記の表に示される。

【0243】

20

特性	S3	S4
BET (m ² /g)	164	160
ポリカルボン酸 + カルボキシレート(C)の含有量(%)	0.35	0.34
アルミニウム(Al)含有量(%)	-	0.41
CTAB (m ² /g)	162	157
γ_s^d (mJ/m ²)	40.6	47.6
幅 Ld(XDC)	1.15	0.98
V2/V1(%)	59.0	62.0
細孔分布幅 ldp	0.60	0.57
幅 L'd(XDC)	1.06	0.92
吸水量(%)	7.2	7.3
超音波解集塊化後の Ø _{50M} (μm)	2.6	1.6
超音波解集塊化後の F _{DM}	19.7	20.0
pH	4.5	5.6

30

【0244】

実施例8(比較)

40

次に、実施例5で得られたシリカケーキの部分(8000g)を液状化工程にかける。

【0245】

濾過工程で得られたケーキを、39.8グラムのアルミニン酸ナトリウム溶液(0.3%のAl/SiO₂重量比)、51.8グラムの7.7質量%硫酸溶液および144gの水のケーキに同時添加して連続の激しく攪拌される反応器中の液状化操作にかける。

【0246】

この碎解ケーキ(23重量%の固形分を有する)をその後、二液ノズル噴霧器を用いて、流量および温度の次の平均条件下に1バールの圧力で2.54mmSU5ノズル(Spraying System)を通して碎解ケーキを噴霧することによって乾燥させる：

50

平均入口温度 : 250
 平均出口温度 : 140
 平均流量 : 9.6 l / h。

【0247】

このように生成された粉末は、S079スクリーン (Chauvin - 0.3 m²のふるい分け面積) 上で100ミクロンにふるい分けを行うことによって分離される。

【0248】

(実質的に球形のビーズの形態で) 得られたシリカC2の特性は、そのとき下記の通りである。

【0249】

10

BET (m ² /g)	169
ポリカルボン酸 + カルボキシレート (C)の含有量 (%)	-
アルミニウム (Al) 含有量 (%)	0.40
CTAB (m ² /g)	159
γ_s^d (mJ/m ²)	66.4
幅 Ld (XDC)	1.02
V2/V1 (%)	62.0
細孔分布幅 ldp	0.60
幅 L'd (XDC)	0.97
吸水量 (%)	7.6
超音波解集塊化後の ϕ_{50M} (μm)	1.4
超音波解集塊化後の F _{DM}	20.1
pH	7.3

20

【0250】

実施例 9

エラストマー組成物 (エラストマー 100 重量部当たりの部 (phr) で表されている
 その組成が下記表 I に示されている) を、Brabender型の内部ミキサー (380
 ml) で調製する。

30

【0251】

表I

組成物	対照 1	組成物 1	組成物 2
SBR (1)	103	103	103
BR (1)	25	25	25
シリカ C2 (2)	80		
シリカ S3 (3)		80	
シリカ S4 (4)			80
カップリング剤 (5)	6.4	6.4	6.4
可塑剤 (6)	5	5	5
カーボンブラック (N330)	3	3	3
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (7)	1.9	1.9	1.9
DPG (8)	1.5	1.5	1.5
CBS (9)	2	2	2
硫黄	1.1	1.1	1.1

(1) 44.5 ± 4%のビニル 単位; 26 ± 2%のスチレン 単位; -30°C の領域の Tg を有する溶液 SBR (Lanxess 社製の Buna VSL4526-2); 37.5 ± 2.8 重量%の油/BR (Lanxess 社製の Buna CB 25) で增量された SBR 100 phr

(2) シリカ C2 (アルミニ酸ナトリウムおよび硫酸の同時添加による液状化(実施例 8 - 比較用))

(3) 本発明によるシリカ S3 (MGA 酸の混合物の添加による液状化(上記の実施例 6))

(4) 本発明によるシリカ S4 (アルミニ酸ナトリウムおよび MGA 酸の混合物の同時添加による液状化(上記の実施例 7))

(5) TESPT (Lehvoss France sarl 社製の Luvomaxx TESPT)

(6) TDAE タイプの可塑化用油 (Hansen & Rosenthal KG 社製の Vivatec 500)

(7) N-(1,3-ジメチルブチル)-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン (Flexsys 社製の Santoflex 6-PPD)

(8) ジフェニルグアニジン (RheinChemie 製の Rhenogran DPG-80)

(9) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (RheinChemie 社製の Rhenogran CBS-80)

【 0 2 5 2 】

エラストマー組成物の調製方法 :

ゴム組成物の調製方法は連続する 2 つの調製工程で実施される。第 1 工程は、高温熱機械作業の工程からなる。それに、110 未満の温度での機械作業の第 2 工程が続く。この工程は、加硫系の導入を可能にする。

【 0 2 5 3 】

第 1 工程は、Brabender ブランドの、内部ミキサー型の混合装置 (380 ml の容量) を用いて実施する。充填率は 0.6 である。初期温度およびローターの速度は、

10

20

30

40

50

それぞれの場合に、略 140 ~ 160 の混合物温度低下を達成するようにセットする。

【0254】

ここで 2 つのパスに分けられる場合、第 1 工程は、第 1 パスで、エラストマーを次にカッピング剤およびステアリン酸とともに補強性充填材を組み入れること（数回に分けての導入）を可能にする。このパスでは、所要時間は 4 ~ 10 分である。

【0255】

混合物を冷却した後（100 未満の温度）、第 2 パスは、酸化亜鉛および保護剤／酸化防止剤（特に 6 - P P D）を組み入れることを可能にする。このパスの所要時間は 2 ~ 5 分である。

【0256】

混合物を冷却した後（100 未満の温度）、第 2 工程は、加硫系（硫黄、および C B S などの促進剤）の導入を可能にする。それは、50 に予熱された、オープンミルで実施する。この工程の所要時間は 2 ~ 6 分である。

【0257】

各最終混合物をその後、2 ~ 3 mm の厚さのプレートの形態にカレンダー仕上げする。

【0258】

得られたこれらの「生の」混合物のレオロジー特性の評価は、加硫時間および加硫温度を最適化することを可能にする。

【0259】

その後、硬化最適条件で加硫された混合物（T98）の機械的および動的特性を測定する。

【0260】

レオロジー特性

- 生の混合物の粘度：

ムーニー粘度は、M V 2000 レオメーターを用いて 100 で生の状態の組成物に関する、およびまた標準 N F I S O 289 によるムーニー応力 - 緩和速度の測定に基づいて測定した。

【0261】

1 分間の予熱後 4 分の終わりに読み取られる、トルクの値（Mooney Large (1+4) - 100 での）を表 II に示す。この試験は、生の混合物を調製した後、かつ次に 23 ± 3 の温度で 3 週間熟成した後に実施する。

【0262】

表II

基準		対照 1	組成物 1	組成物 2
ML (1+4) - 100°C	初期	75	68	68
ムーニー緩和	初期	0.327	0.338	0.353
ML (1+4) - 100°C	21 日後 (23 ± 3 °C)	96	77	78
ムーニー緩和	21 日後 (23 ± 3 °C)	0.264	0.297	0.304

【0263】

本発明のシリカ S 3 および S 4（組成物 1 および 2）は、基準を有する混合物（対照 1）の値に対して初期原料粘度の実質的な低下を可能にすることが見出されている。

【0264】

また、本発明のシリカ S 3 および S 4（組成物 1 および 2）は、21 日の貯蔵後に、基準を有する混合物（対照 1）の値に対して、原料粘度の利点を維持できることも見出され

10

20

30

40

50

ている。

【0265】

経時的なこのタイプの挙動は、シリカを含有するゴム混合物を使用する場合に当業者に非常に有用である。

【0266】

- 組成物のレオロジー：

粗形態の組成物について測定する。標準N F I S O 3 4 1 7 にしたがってM o n s a n t o O D R レオメーターを用いて1 6 0 で実施される、レオロジー試験に関する結果は、表I I I に示されている。

【0267】

この試験によれば、試験組成物を3 0 分間、1 6 0 の温度に調整された試験チャンバーに入れ、試験チャンバーに含まれる二円錐ローターの低い振幅(3°)振動に対して組成物によって逆らわれる抵抗トルクを測定し、組成物は、検討中のチャンバーを完全に満たしている。

【0268】

時間の関数としてのトルクの変動の曲線から次のものが求められる：

- 検討中の温度での組成物の粘度を反映する、最小トルク(T_{min})；
- 最大トルク(T_{max})；
- 架橋系のおよび必要に応じてカップリング剤の作用によってもたらされる架橋の程度を反映する、デルタトルク($T = T_{max} - T_{min}$)；
- 完全加硫の98%に相当する加硫状態を得るために必要な時間 T_{98} (この時間は、加硫最適条件と見なされる)；
- ならびに、検討中の温度(160)で最小トルクよりも2ポイント上に上昇するために必要な時間に相当する、およびその間に生の混合物を、加硫を開始させることなくこの温度で加工することが可能である時間を表わす、スコーチ時間 T_{S2} (混合物は T_{S2} 以降に硬化する)。

【0269】

得られた結果を表I I I に示す。

【0270】

表III

組成物	対照 1	組成物 1	組成物 2
T_{min} (dN.m)	18.7	16.5	16.5
T_{max} (dN.m)	58.9	59.6	63.8
デルタトルク (dN.m)	40.2	43.1	47.3
T_{S2} (min)	4.2	5.4	5.1
T_{98} (min)	25.3	26.6	26.3

【0271】

本発明のシリカS3およびS4(組成物1および2)の使用は、加硫挙動を損なわずに対照混合物(対照1)に対して最小粘度を低下させることを可能にする(原料粘度の改善の形跡)。

【0272】

また、本発明のシリカS3およびS4(組成物1および2)の使用は、時間 T_{98} を損なわずに対照混合物(対照1)に対してスコーチ時間 T_{S2} を改善することを可能にすることも見出された。混合物の安定性はこのように改善される。

【0273】

加硫物の機械的特性：

160の温度で最適加硫組成物(T_{98})について測定する。

10

20

30

40

50

【0274】

一軸引張試験を、 Instron 5564 装置で 500 mm / 分の速度にて H2 型の試験体を使って標準 N F I S O 37 の教示にしたがって実施する。x % の引張歪みで測定される応力に相当する、x % 弹性率、および極限強度は、 MPa 単位で表され、破断点伸びは、% 単位で表される。300 % 歪みでの弾性率対 100 % 歪みでの弾性率の比に等しい強化指数 (R I) を測定することが可能である。

【0275】

加硫物のショア A 硬度の測定を、標準 A S T M D 2240 の教示にしたがって実施する。所与の値を、15 秒で測定する。

【0276】

測定された特性を表 IV にまとめる。

【0277】

10

表IV

組成物	対照 1	組成物 1	組成物 2
10% 弹性率 (MPa)	0.5	0.5	0.5
100% 弹性率 (MPa)	1.8	1.6	1.7
300% 弹性率 (MPa)	8.3	6.8	7.9
極限強さ (MPa)	20.7	19.9	20.9
破断点伸び (%)	538	588	550
R I	4.6	4.3	4.6
ショア A 硬度 - 15 s (pts)	59	55	57

20

【0278】

本発明のシリカ S3 および S4 (組成物 1 および 2) の使用は、対照混合物 (対照 1) に対して良好なレベルの強化を得ることと、特に強化指数および極限の性質 (破断強さおよび破断点伸び) を損なわずに高いレベルの 300 % 歪みでの弾性率を維持することとを可能にする。

30

【0279】

加硫物の動的特性 :

動的特性を、標準 A S T M D 5992 にしたがって粘度分析計 (M e t r a v i b V A 3000) で測定する。

【0280】

損失率 (tan δ) についてのおよび動的剪断弾性率 ($G^*_{1-2\%}$) についての値を、加硫試料 (8 mm² の横断面および 7 mm の高さの平行六面体試験検体) に関する記録する。試料を、40 °C の温度でおよび 10 Hz の周波数で二重交互正弦波剪断歪みにかける。歪み振幅掃引プロセスを、0.1 % から 50 % まで外側に進み、次に 50 % から 0.1 % まで戻る、アウトワード - リターンサイクルに従って実施する。

40

【0281】

表 V に示される、結果は、リターン歪み振幅掃引によって生じるものであり、損失率の最大値 (tan δ_{max} リターン、40 °C, 10 Hz) およびまた弾性率 $G^*_{1-2\%}$ に関連している。

【0282】

表V

組成物	対照 1	組成物 1	組成物 2
$G^*_{12\%}, 40^\circ\text{C}, 10 \text{ Hz} (\text{MPa})$	1.4	1.4	1.4
Tan δ max リターン, $40^\circ\text{C}, 10 \text{ Hz}$	0.224	0.201	0.212

【 0 2 8 3 】

本発明のシリカ S 3 および S 4 (組成物 1 および 2) の使用は、対照混合物 (対照 1) の 40 での動的性質と比較した時に改良された 40 での動的性質を達成することを可能にし、剛性 / 散逸折衷がこのように改良される。

【 0 2 8 4 】

様々な表 I I ~ V の検討は、本発明による組成物 (組成物 1 および 2) が、対照組成物 (対照 1) に対して 40 での加工 / 強化 / ヒステリシス性質折衷を改良することと、特に、長い間の貯蔵に関して安定したままである、原料粘度の実質的な増加の達成を可能にすることとを示す。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 2 8 5 】

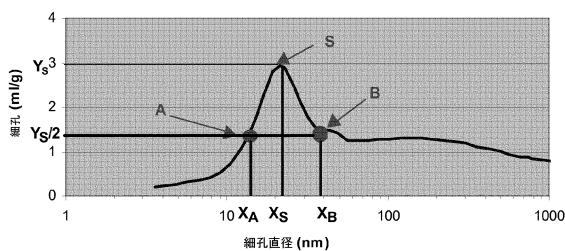
【図 1】細孔体積 (m¹ / g) の測定結果を示す。

10

20

【 図 1 】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 プラン , エリク

フランス国 エフ - 6 9 4 0 0 ピルフランシュ シュル ソーヌ , リュ ロベール シューマ
ン 2 4 1 , レジダンス ブルイイ , アパルトマン 1 8

(72)発明者 ラミリ , キラニ

フランス国 エフ - 6 9 2 1 0 ラルブレル , リュ ベレスタ 1

審査官 西山 義之

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 1 0 6 5 9 (WO , A 1)

特表 2 0 0 8 - 5 4 2 1 6 3 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 0 0 2 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , DB名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3