



(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 I658991 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：104106404 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日
(51)Int. Cl. : C01B33/187 (2006.01) C08K3/36 (2006.01)
(30)優先權：2014/02/28 法國 1400512
(71)申請人：法商隆迪亞營運公司 (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：
FR 2985993A1 US 2009/0214449A1
審查人員：李嘉修
申請專利範圍項數：25 項 圖式數：1 共 55 頁

(54)名稱

製備沈澱二氧化矽之新穎方法，新穎沈澱二氧化矽及其用途，尤其是用於增強聚合物
NOVEL PROCESS FOR PREPARING PRECIPITATED SILICAS, NOVEL PRECIPITATED SILICAS
AND USES THEREOF, ESPECIALLY FOR REINFORCING POLYMERS

(57)摘要

本發明涉及一用於製備沈澱二氧化矽之新穎的方法，其中：-使一矽酸鹽與一酸化劑反應，以便獲得一沈澱二氧化矽的懸浮液，-將所述沈澱二氧化矽的懸浮液過濾，以便獲得一濾餅，-將所述濾餅經受一液化操作，-在該液化操作之後，執行一乾燥步驟，其特徵在於在該液化操作期間或之後將至少一種多元羧酸添加到該濾餅中。本發明還涉及新穎的沈澱二氧化矽及其用途。

The invention relates to a novel process for preparing 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 filter cake, - said filter cake is subjected to a liquefaction operation, - after the liquefaction operation, a drying step is performed, characterized in that at least one polycarboxylic acid is added to the filter cake, during or after the liquefaction operation.

The invention also relates to novel precipitated silicas and to uses thereof.

指定代表圖：

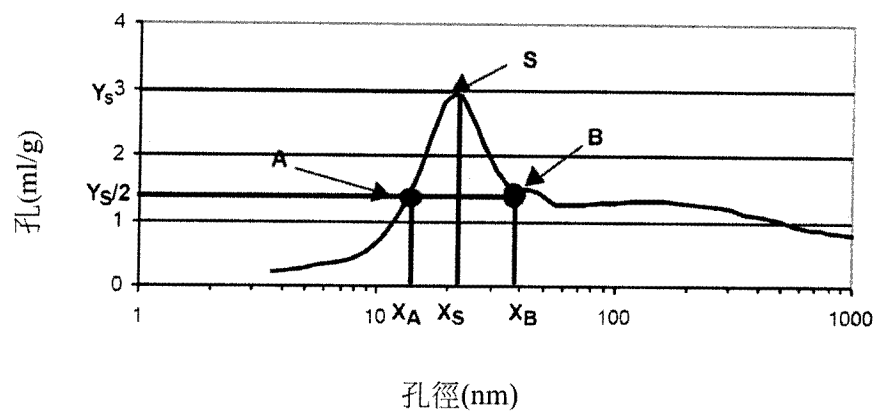


圖1

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】

製備沈澱二氧化矽之新穎方法，新穎沈澱二氧化矽及其用途，
尤其是用於增強聚合物

NOVEL PROCESS FOR PREPARING PRECIPITATED SILICAS,
NOVEL PRECIPITATED SILICAS AND USES THEREOF,
ESPECIALLY FOR REINFORCING POLYMERS

【技術領域】

本發明涉及一用於製備沈澱二氧化矽之新穎方法，涉及新穎沈澱二氧化矽及其應用，諸如聚合物之增強。

【先前技術】

已知的慣例是在聚合物，特別是彈性體中使用增強白色填充劑，例如沈澱二氧化矽。

本發明之目的尤其是提供一用於聚合物組合物之可替代填充劑，該填充劑有利地為該等聚合物組合物提供它們的黏度之降低以及它們的動態特性之改進，同時保持它們的機械特性。它由此有利地能夠實現在滯後/增強折中方面之改進。

【發明內容】

本發明首先提供了一用於製備沈澱二氧化矽之新穎方法，該方法在液化操作期間或之後使用至少一種多元羧酸。

總體上，沈澱二氧化矽的製備係藉由以下進行的：一矽酸鹽（如鹼金屬的矽酸鹽，例如矽酸鈉）與一酸化劑（例如硫酸）之沈澱反應，隨後藉由過濾分離，同時產生了所得到的沈澱二氧化矽的一濾餅，緊接著液化所述濾餅並且，最終，乾燥（通常藉由霧化）。二氧化矽能夠以任何方式沈澱：具體地，將酸化劑添加到一矽酸鹽原料中

或將酸化劑和矽酸鹽全部或部分同時添加到一水或矽酸鹽的原料中。

本發明的主題之一係一種類型用於製備沈澱二氧化矽之新穎方法，該類型方法包括一矽酸鹽與一酸化劑之間的沈澱反應，由此獲得了一沈澱二氧化矽之懸浮液，緊接著分離和乾燥此懸浮液，其特徵在於它包括以下順序步驟：

- 該沈澱反應係以下列方式進行：

- (i) 形成一包含參與該反應的鹼金屬M的總量的一部分之初始原料，矽酸鹽（以 SiO_2 表示）在所述初始原料中的濃度為小於20 g/l，較佳的是不超過15 g/l，

- (ii) 將酸化劑添加到所述初始原料中，直到存在於所述初始原料中的 M_2O 的量的至少50%被中和，

- (iii) 將鹼金屬M矽酸鹽和酸化劑同時添加到該反應介質中，使得添加的矽酸鹽（以 SiO_2 表示）的量/存在於該初始原料中的矽酸鹽（以 SiO_2 表示）的量之比率為大於4並且不超過100，較佳的是在12與100之間，特別是在12與50之間，

- (iv) 停止添加該矽酸鹽，而繼續將該酸化劑添加到該反應介質中，直到獲得了在2.5與5.3之間、較佳的是在2.8與5.2之間的該反應介質的pH值，

- 過濾所獲得的二氧化矽懸浮液，
- 使在過濾之後獲得的濾餅經受一液化操作，
- 乾燥由此獲得的濾餅，較佳的是具有不超過25%之固體含量，

所述方法的特徵在於將至少一種多元羧酸（例如多元羧酸的一混合物）添加到該濾餅中，或者在該液化操作期間，或者在該液化操作之後且在該乾燥步驟之前。

該液化操作係一流化或分解操作，其中使該濾餅成為液態、該沈澱二氧化矽再一次處於懸浮液中。

根據本發明的一第一實施方式，使該濾餅經受一液化操作，在

該操作期間或之後引入至少一種多元羧酸。隨後乾燥（通常藉由霧化）然後獲得的混合物（沈澱二氧化矽的懸浮液）。

在此實施方式的一第一變體中，此液化操作係藉由以下方式進行：藉由添加至少一種多元羧酸使該濾餅經受一化學作用，較佳的是與通常引起懸浮的二氧化矽的細微性降低的機械作用（例如，藉由穿過一連續攪拌槽或穿過一膠體類型的研磨機）相結合。液化後獲得的懸浮液（特別是水性懸浮液）具有一相對低的黏度。

在此第一實施方式的一第二變體中，此液化操作係藉由以下方式進行：使該濾餅經受一通常引起懸浮的二氧化矽的細微性降低之機械作用（例如，藉由穿過一連續攪拌槽或穿過一膠體類型之研磨機）。

在此第二變體中，即在該液化操作之後將至少一種多元羧酸添加到該分解的二氧化矽濾餅中。

根據本發明的一第二較佳的實施方式，該液化操作包括添加至少一種（通常一種）鋁化合物。

因此，根據本發明的此第二實施方式，使該濾餅經受一種液化操作，在該液化操作期間引入至少一種鋁化合物和至少一種多元羧酸或者在該液化操作之後引入至少一種多元羧酸。隨後乾燥（通常藉由霧化）然後獲得的混合物（沈澱二氧化矽之懸浮液）。

在本發明的此第二實施方式的兩種第一變體中，此液化操作係藉由以下方式進行：藉由添加至少一種鋁化合物（例如鋁酸鈉）和至少一種多元羧酸使該濾餅經受一化學作用，較佳的是與通常引起懸浮的二氧化矽的細微性降低的機械作用（例如，藉由穿過一連續攪拌槽或穿過一膠體類型的研磨機）相結合。液化後獲得的懸浮液（特別是水性懸浮液）具有一相對低的黏度。

在此實施方式的該第一變體中，在該液化操作期間，將至少一

種鋁化合物和至少一種多元羧酸同時添加（共添加）到該濾餅中。

在此實施方式的該第二變體中，在該液化操作期間，在添加至少一種多元羧酸之前將至少一種鋁化合物添加到該濾餅中。

在此第二實施方式的一第三變體中，此液化操作係藉由以下方式進行：藉由添加至少一種鋁化合物（例如鋁酸鈉）使該濾餅經受一化學作用，較佳的是與通常引起懸浮的二氧化矽的細微性降低的機械作用（例如，藉由穿過一連續攪拌槽或穿過一膠體類型的研磨機）相結合。

在此第三變體中，即在該液化操作之後將至少一種多元羧酸添加到該分解的二氧化矽濾餅中。

根據本發明，該液化操作可以包括添加水。

根據本發明，待經受液化操作的濾餅可以由若干個濾餅的混合物組成，所述濾餅的每一個藉由過濾以上獲得的沈澱二氧化矽的懸浮液的一部分獲得（在過濾之前，將此懸浮液分成若干部分）。

根據本發明，術語“多元羧酸”係指包含至少兩個羧酸官能團之多元羧酸。術語“羧酸官能團”在此採取其通常含義並且指的是 -COOH 官能團。

根據本發明所使用的多元羧酸可以含有兩個、三個、四個或多於四個羧酸官能團。

根據本發明，該多元羧酸較佳的是選自二羧酸和三羧酸。

根據本發明，所使用的多元羧酸可以是直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的、含有從2至20個碳原子之脂肪族多元羧酸或芳香族多元羧酸。該多元羧酸可以可隨意地包含羥基基團和/或鹵素原子。脂肪族多元羧酸在主鏈中可以可隨意地包含多個雜原子，例如N或S。總體上，根據本發明所使用的多元羧酸選自由直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的、含有從2至16個碳原子之脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸組

己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸以及酒石酸。

較佳的是，該等二羧酸和三羧酸選自己二酸、琥珀酸、乙基琥珀酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及檸檬酸。

該多元羧酸還可以選自由以下項組成之群組：草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸以及酒石酸。較佳的是，該多元羧酸可以選自由以下項組成之群組：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸以及酒石酸。非常較佳的是，該多元羧酸可以選自由以下項組成之群組：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、蘋果酸、檸檬酸以及酒石酸。

在本發明的一第一實施方式中，將一單一的多元羧酸添加到濾餅中。

較佳的是，該多元羧酸於是為琥珀酸。

較佳的是，當該多元羧酸係琥珀酸時，將其在液化操作之後添加到濾餅中。

在本發明的一第二較佳的實施方式中，將多元羧酸的一混合物添加到濾餅中，所述混合物包含如以上所定義的至少兩種多元羧酸。該混合物可以包含兩種、三種、四種或多於四種多元羧酸。

較佳的是，該混合物的多元羧酸於是選自己二酸、琥珀酸、乙基琥珀酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及檸檬酸。

根據本發明，多元羧酸的混合物較佳的是二羧酸和/或三羧酸之

混合物，尤其是至少兩種（較佳的是至少三種）二羧酸和/或三羧酸之混合物，特別是三種二羧酸和/或三羧酸之混合物。

較佳的是，多元羧酸的混合物係二羧酸之混合物，尤其是至少三種二羧酸的一種混合物，特別是三種二羧酸之混合物。總體上，該混合物由三種二羧酸組成，儘管雜質可以通常不超過總混合物的按重量計2.00%的量存在。

根據本發明的一較佳的變體，在本發明中使用的多元羧酸之混合物包含以下酸：己二酸、戊二酸以及琥珀酸。例如，多元羧酸之混合物包含按重量計從15.00%至35.00%的己二酸、按重量計從40.00%至60.00%的戊二酸以及按重量計從15.00%至25.00%之琥珀酸。

根據本發明的此第一較佳的變體的多元羧酸的混合物可以產生於一用於製造己二酸之方法。

根據本發明的另一個較佳的變體，在本發明中使用的多元羧酸之混合物包含以下酸：甲基戊二酸、乙基琥珀酸以及己二酸。這三種酸可以所有比例存在於該混合物中。例如，多元羧酸的混合物包含按重量計從60.00%至96.00%的甲基戊二酸、按重量計從3.90%至20.00%的乙基琥珀酸以及按重量計從0.05%至20.00%的己二酸。

根據本發明的此第二較佳的變體的多元羧酸的混合物可以產生於一用於製造己二酸之方法。

有利地，根據本發明的此第二較佳的變體的多元羧酸的混合物可以藉由酸水解（較佳的是藉由鹼水解）一種甲基戊二腈、乙基琥珀腈和己二腈之混合物獲得，該混合物產生自用於藉由丁二烯的氫氰化製造己二腈之方法，己二腈係合成己二胺的一重要中間體。

根據本發明所使用的一種或多種多元羧酸，特別是二羧酸和/三羧酸的一些或所有可以處於羧酸衍生物之形式，即處於酸酐、酯、鹼金屬（例如鈉或鉀）鹽（羧酸鹽）、鹼土金屬（例如鈣）鹽（羧酸

鹽)或銨鹽(羧酸鹽)形式。術語“羧酸酯(carboxylate)”在下文中將用來指示如之前所定義的羧酸官能團之衍生物。

例如，多元羧酸之混合物可以是包含以下項之混合物：

- 甲基戊二酸(具體地按重量計從60.00%至96.00%，例如按重量計從90.00%至95.50%)，
- 乙基琥珀酸酐(具體地按重量計從3.90%至20.00%，例如按重量計從3.90%至9.70%)，
- 己二酸(具體地按重量計從0.05%至20.00%，例如按重量計從0.10%至0.30%)。

多元羧酸的混合物還可以是包含以下項之混合物：

- 甲基戊二酸(具體地按重量計從10.00%至50.00%，例如按重量計從25.00%至40.00%)，
- 甲基戊二酸酐(具體地按重量計從40.00%至80.00%，例如按重量計從55.00%至70.00%)，
- 乙基琥珀酸酐(具體地按重量計從3.90%至20.00%，例如從3.90%至9.70%)，
- 己二酸(具體地按重量計從0.05%至20.00%，例如按重量計從0.10%至0.30%)。

根據本發明所使用的混合物可以可隨意地包含雜質。

在本發明中使用的多元羧酸在被添加到濾餅中之前可以可隨意地被預先中和(特別是藉由用一鹼(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀類型)對它們預處理)。這使得有可能具體地改變所獲得的二氧化矽之pH。

該等多元羧酸能夠以一水溶液的形式使用。

較佳的是，在本發明的第二實施方式中使用的鋁化合物選自鹼金屬鋁酸鹽。具體地，該鋁化合物係鋁酸鈉。

根據本發明，所使用的鋁化合物(特別是鋁酸鈉)之量通常是

使得鋁化合物與在該濾餅中含有的二氧化矽（以 SiO_2 表示）的量的比率為按重量計在0.20%與0.50%之間、較佳的是按重量計在0.25%與0.45%之間。

所使用的一種或多種多元羧酸的量通常是使得一種或多種多元羧酸與在該濾餅（在添加至少一種多元羧酸時）中含有的二氧化矽（以 SiO_2 表示）的量之比率為按重量計在0.50%與2.00%之間、較佳的是按重量計在0.55%與1.75%之間、特別是按重量計在0.60%與1.20%之間、例如按重量計在0.65%與1.25%之間。

在本發明中，濾餅可以可隨意地被洗滌。

在液化操作期間或之後，使用多元羧酸的混合物和一系列特定步驟給予所獲得的產物它們的特定的特徵和特性。

該酸化劑和該鹼金屬矽酸鹽M的選擇係以一本身眾所周知的方式進行。

通常使用一種強無機酸，如硫酸、硝酸或鹽酸、或者一有機酸，如乙酸、甲酸或碳酸作為酸化劑。

該酸化劑可以是稀釋的或濃縮的；其當量濃度可以是在0.4與36 N之間，例如在0.6與1.5 N之間。

具體地，在其中該酸化劑係硫酸的情況下，其濃度可以是在40與180 g/l之間，例如在60與130 g/l之間。

作為矽酸鹽，可以使用任何常見形式的矽酸鹽，如偏矽酸鹽、二矽酸鹽並且有利地一鹼金屬M矽酸鹽其中M係鈉或鉀。

該矽酸鹽可以具有在2與330 g/l之間、例如在3與300 g/l之間、具體在4與260 g/l之間的濃度（表述為 SiO_2 ）。

較佳的是，使用硫酸作為酸化劑並使用矽酸鈉作為矽酸鹽。

在其中使用矽酸鈉的情況下，後者通常具有的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比為在2.0與4.0之間，特別是在2.4與3.9之間，例如在3.1與3.8之間。

首先形成一包含矽酸鹽之水性原料（步驟 (i)）。

根據本發明的製備方法的一個特徵，初始原料中的矽酸鹽之濃度（以 SiO_2 當量表示）係小於20 g/l。此濃度較佳的是不超過15 g/l，特別是不超過11 g/l，例如不超過8 g/l。

在步驟 (i) 中形成的初始原料可以可隨意地包括一種電解質。然而，較佳的是，在製備過程期間、具體地在步驟 (i) 中不加入電解質。

術語“電解質”在本文中應理解為其通常所認可的含義，即，電解質係指在溶液中時分解或離解以形成離子或帶電微粒的任何離子或分子之物質。作為電解質，可以提及的是一來自鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽的組之鹽，特別是起始矽酸鹽金屬與酸化劑之鹽，例如在矽酸鈉與鹽酸反應情況下之氯化鈉或，較佳的是，在矽酸鈉與硫酸反應情況下之硫酸鈉。

第二步驟（步驟 (ii)）包括將酸化劑添加到以上所描述的組合物原料中。

因此，在此第二步驟中，將酸化劑添加到所述初始原料中，直到存在於所述初始原料中的 M_2O 的量的至少50%、特別是50%至99%被中和。

一旦達到了被中和的 M_2O 的量之希望值，則進行酸化劑和一定量的鹼金屬M矽酸鹽的同時添加（步驟 (iii)）這樣使得固結度，即添加的矽酸鹽（以 SiO_2 表示）之量/存在於該初始原料中的矽酸鹽（以 SiO_2 表示）之量之比率係大於4並且不超過100。

根據本發明方法的一變體，進行這種酸化劑和一定量的鹼金屬M矽酸鹽的同時添加這樣使得固結度較佳的是在12與100之間、特別是在12與50之間、尤其是在13與40之間。

根據本發明方法的另一個變體，進行這種酸化劑和一定量的鹼

金屬M矽酸鹽的同時添加這樣使得固結度確切地是大於4並且小於12、特別是在5與11.5之間、尤其是在7.5與11之間。當初始原料中的矽酸鹽之濃度係至少8 g/l、特別是在10與15 g/l之間、例如在11與15 g/l之間時通常進行此變體。

較佳的是，貫穿步驟 (iii)，所添加的酸化劑的量係這樣使得所添加的 M_2O 的量之80%至99%、例如85%至97%被中和。

在步驟 (iii) 中，有可能在反應介質的第一pH階段 (pH_1)，緊接著反應介質的第二pH階段 (pH_2)，進行酸化劑和矽酸鹽之同時添加，這樣使得 $7 < pH_2 < pH_1 < 9$ 。

接著，在步驟(iv) 中，停止添加該矽酸鹽，而繼續將酸化劑添加到該反應介質中以便獲得在2.5與5.3之間（例如在3.0與5.3之間）、較佳的是在2.8與5.2之間（例如在4.0與5.2之間）、特別是在3.5與5.1之間（或甚至在3.5與5.0之間）的該反應介質的pH值。

可隨意地有可能在此步驟 (iv) 後馬上進行該反應介質的老化，尤其是在步驟 (iv) 後獲得的pH下，並且一般而言在攪拌下；此老化可以持續例如從2至45分鐘、特別是從5至20分鐘、並且優先不包含任何酸化劑的添加或矽酸鹽的添加。

其中執行矽酸鹽與酸化劑的整個反應的反應室通常配備有適當的攪拌裝置和加熱裝置。

反應介質的溫度總體上是在68°C與98°C之間。

矽酸鹽與酸化劑的整個反應通常是在70°C與95°C之間，特別是在70°C與90°C之間進行。

根據本發明的一變體，矽酸鹽與酸化劑的整個反應係在恒溫下進行，較佳的是在70°C與90°C之間。

根據本發明的另一個變體，反應結束時的溫度高於該反應開始時的溫度：因此，該反應開始時的溫度（例如在步驟(i) 至 (ii)期

間)較佳的是維持在68°C與80°C之間並且然後升高溫度,較佳的是高達在80°C與98°C之間的值,將溫度維持在該值(例如在步驟(iii)和(iv)期間)直到該反應結束。

在剛才所描述的步驟結束時,獲得了一種二氧化矽漿料,該漿料隨後進行分離(液/固分離)。

在根據本發明的製備方法中使用的分離通常包括藉由任何適合的方法(例如藉由帶濾器、真空過濾器或,較佳的是,壓濾器)進行的過濾,緊接著洗滌(如果必要的話)。

然後使該濾餅經受一液化操作。根據以上說明,在該液化操作期間或之後加入至少一種多元羧酸。

然後藉由霧化乾燥該分解的濾餅。

較佳的是,在此製備方法中,在液化操作之後獲得的沈澱二氧化矽之懸浮液在立即進行乾燥之前應具有按重量計不超過25%、特別是按重量計不超過24%、尤其是按重量計不超過23%、例如按重量計不超過22%的固體含量。

該乾燥可以根據本身已知的任何手段進行。較佳的是,該乾燥藉由霧化進行。為此、可以使用適合的霧化器的任何類型、特別是一旋轉的、噴嘴、液壓或二流體霧化器。總體上,當使用一壓濾器進行該過濾時,使用一噴嘴霧化器,並且當使用一真空過濾器進行該過濾時,使用一旋轉霧化器。

根據本發明的一較佳的實施方式,該乾燥係使用噴嘴霧化器進行的。然後可以獲得的沈澱二氧化矽有利地是處於基本上球形珠粒的形式。在此乾燥操作之後,可隨意地有可能在回收的產物上進行一研磨步驟;然後可以獲得的沈澱二氧化矽通常是處於粉末的形式。

類似地,根據本發明的另一個實施方式,該乾燥係使用旋轉霧化器進行的。然後可以獲得的沈澱二氧化矽可以是處於粉末的形式。

最後，如之前指示的乾燥的（特別是藉由旋轉霧化器）或研磨的產品可以可隨意地進行一附聚步驟，該步驟包括，例如，直接壓縮、濕法制粒（即使用黏合劑，如水、二氧化矽懸浮液，等）、擠壓或，較佳的是乾燥壓制。當使用後者的技術時，可以證明在進行壓制之前使粉狀產物脫氣（操作也稱為預緻密化或除氣）以便除去包含在其中的空氣並且提供更均勻的壓制係適宜的。

然後藉由此附聚步驟可以獲得的沈澱二氧化矽通常是處於顆粒的形式。

本發明還涉及藉由根據本發明之方法獲得的或可以藉由根據本發明之方法獲得的沈澱二氧化矽。

總體上，該等沈澱二氧化矽在它們的表面上具有所使用的該一種或多種多元羧酸和/或對應於所使用的該一種或多種多元羧酸的一種或多種羧酸酯之分子。

本發明的主題還是一具有特定特徵之沈澱二氧化矽，該沈澱二氧化矽尤其可以作為聚合物組合物的可替代填充劑使用，該填充劑有利地為該等聚合物組合物提供它們的黏度之降低以及它們的動態特性之改進，同時保持它們的機械特性。

在下文中的說明中，BET比表面積係根據在美國化學會志（*The Journal of the American Chemical Society*），第60卷，第309頁，1938年2月中描述的布魯諾爾-埃米特-泰勒法（Brunauer - Emmett - Teller method），以及對應於標準NF ISO 5794-1，附錄D（2010年6月）確定的。CTAB比表面積係外表面積，其可以根據標準NF ISO 5794-1，附錄G（2010年6月）來確定。

可以使用一碳/硫分析器（如Horiba EMIA 320 V2機器）測量多元羧酸 + 相應的羧酸酯的含量，指示為（C），以總碳表示。該碳/硫分析器的原理係基於固體樣品在一感應爐（調節為約170 mA）中

的氧氣流中並且在燃燒促進劑（約2克的鎢（特別是Lecocel 763-266）和約1克的鐵）的存在下的燃燒。該分析持續大約1分鐘。

待分析的樣品中存在的碳（質量為約0.2克）與氧結合以形成 CO_2 、 CO 。該等分解氣體隨後藉由紅外探測器分析。

將來自該樣品的水分和在該等氧化反應過程中產生的水藉由穿過一包含脫水劑（高氯酸鎂）的套筒（cartridge）除去以便不幹擾紅外測量。

結果表示為元素碳的質量百分比。

取決於矽酸鹽所使用的起始材料的來源，根據本發明之沈澱二氧化矽可以含有附加的元素，例如金屬。在所述附加的元素之中，可以提及的是鋁。對應的鋁含量然後通常是小於1400 ppm、尤其是小於1200 ppm、較佳的是小於700 ppm、特別是小於600 ppm並且更較佳的是小於500 ppm。

鋁的含量，指示為（Al），可以藉由波長分散X射線螢光來確定，例如用Panalytical 2400光譜儀或，較佳的是，用Panalytical MagixPro PW2540光譜儀。藉由X射線螢光的測量方法的原理如下：

- 當二氧化矽係處於基本上球形珠粒（微珠粒）或顆粒的形式時，它的研磨係必要的，直到獲得均勻的粉末。該研磨可以使用一瑪瑙研鉢（研磨15克二氧化矽大約持續2分鐘的時間）或不包含鋁的任何類型的研磨機進行，

- 該粉末係在一具有40 mm的直徑帶有6 μm 的聚丙烯膜的容器中，在氮氣氛下，在37 mm的輻射直徑下原樣分析的，並且分析的二氧化矽之量為9 cm^3 。鋁含量的測量（要求最多5分鐘）係從 $\text{K}\alpha$ 線獲得的（ 2θ 角度 = 145° ，PE002晶體，550 μm 准直器，氣流探測器，鎳管，32 kV和125 mA）。此線的強度與鋁含量成比例。有可能採用使用另一種測量方法，如ICP-AES（電感耦合電漿-原子發射光譜）進行

的預校準。

鋁含量還可以藉由任何其他適合的方法測量，例如在氫氟酸的存在下溶解于水中之後藉由ICP-AES。

處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的一種或多種多元羧酸的存在可以藉由表面紅外或金剛石-ATR（衰減全反射）紅外確定。

表面紅外分析（藉由透射）係在純產品的粒料上在一Brüker Equinox 55光譜儀上進行。該粒料係在一瑪瑙研鉢中研磨二氧化矽（原樣）並在2 T/cm²下造粒10秒鐘之後獲得的。該粒料的直徑係17 mm。該粒料的重量係在10與20 mg之間。將由此獲得的粒料在藉由透射分析之前在室溫下放置在該光譜儀的高真空室（10⁻⁷毫巴）中一小時。採集在高真空下進行（採集條件：從400 cm⁻¹至6000 cm⁻¹；掃描數：100；解析度：2 cm⁻¹）。

金剛石-ATR分析，在一Brüker Tensor 27光譜儀上進行，包括在該金剛石上沈積一鏟尖的在瑪瑙研鉢中預研磨過的二氧化矽並且然後施加一壓力。在該光譜儀上以20次掃描從650 cm⁻¹至4000 cm⁻¹紀錄紅外光譜。解析度係4 cm⁻¹。

以下描述了離心沈降XDC顆粒尺寸分析方法，藉由該方法測量了二氧化矽物體細微性分佈寬度（object size distribution width）：

所要求的材料：

- BI-XDC離心沈降細微性分析儀（Brookhaven-儀器 X DISC離心機）由布魯克海文儀器公司（Brookhaven Instrument Corporation）出售）
- 高型50 ml燒杯
- 50 ml量筒
- 1500瓦特Branson超音波波探頭，沒有末端，直徑為19 mm
- 去離子水

- 填充有冰的結晶皿
- 磁力攪拌器

測量條件

- 該軟體的Windows版本3.54（由細微性分析儀的製造商供應）
- 固定模式
- 轉速：5000 rpm
- 分析時間：120分鐘
- 密度（二氧化矽）：2.1
- 採集的懸浮液之體積：15 ml

樣品製備

將3.2 g二氧化矽和40 ml去離子水放置到一高型燒杯中。

將含有該懸浮液的燒杯放置到填充有冰的結晶皿中。

將該超音波波探頭浸入該燒杯中。

使用1500瓦特Branson探頭（通常在最大功率的60%下使用）將該懸浮液解附聚16分鐘。

當完成解附聚時，將該燒杯放在一磁力攪拌器上。

將獲得的分散體冷卻至室溫（21°C）。

細微性分析儀的準備

啟動該機器並使其預熱至少30分鐘。

用去離子水漂洗該盤兩次。

將上述的測量條件輸入到軟體中。

空白試驗的測量：

將10 ml去離子水引入到該盤中，放置在搖杆攪拌下並進行信號測量。

移除去離子水。

樣品的測量：

將15 ml待分析的樣品引入到該盤中，放置在搖杆攪拌下並進行信號的測量。

進行測量。

當測量已經進行時：

停止該盤的旋轉。

用去離子水漂洗該盤若干次。

關掉該機器。

結果

在該機器記錄器中，記錄在16%、50%（或中值，其中按質量計50%的聚集體小於此細微性的細微性）和84%（質量%）穿過的直徑的值。

在超音波解附聚（在水中）之後，由XDC細微性分析測量的物體細微性分佈寬度 L_d 對應於比率 $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ 其中 d_n 係這樣的細微性其中 $n\%$ 的顆粒（按質量計）比該細微性更小（分佈寬度 L_d 因此係從整體截取的累積細微性曲線計算的）。

在超音波解附聚（在水中）之後，由XDC細微性分析測量的小於500 nm的物體細微性分佈寬度 $L'd$ 對應於比率 $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ ，其中 d_n 係這樣的細微性其中相對於小於500 nm的顆粒， $n\%$ 的顆粒（按質量計）比該細微性更小（分佈寬度 $L'd$ 因此是從500 nm以上被截去的累積細微性曲線計算的）。

孔體積和孔徑係使用一Micromeritics Autopore 9520孔率計藉由汞（Hg）孔隙率測定法測量的並用等於 130° 的接觸角 θ 和等於484達因/cm的表面張力 γ 藉由Washburn關係計算的（標準DIN 66133）。每種樣品的製備如下進行：將每種樣品在一烘箱中在 200°C 下預乾燥2小時。

該孔隙分佈寬度 ld_p 係從如在圖1中指示的孔隙分佈曲線，孔隙容積（ml/g）作為孔隙直徑（nm）之函數獲得的：讀取與主要集群對應

的點S的座標，即直徑（nm） X_s 和孔隙容積（ml/g） Y_s 的值；描繪了方程 $Y = Y_s/2$ 之直線；這一直線在 X_s 的任一側的兩點A和B（分別具有x-軸值（nm） X_A 和 X_B ）處與該孔隙分佈曲線相交；該孔隙分佈寬度 ldp 等於比率 $(X_A - X_B) / X_s$ 。

所指示的比率（R）係藉由以下關係確定的：

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

其中：

- N 係每多元羧酸的羧酸官能團之平均數（例如，如果所有的多元羧酸係二羧酸（或，相應地，三羧酸），則 N 等於2（或，相應地，等於3）），
- (C) 和 (Al) 係如以上所定義之含量，
- C_T 係該一種或多種多元羧酸之碳含量，
- M_{Al} 係鋁的分子量，
- M_{Ac} 係該一種或多種多元羧酸之分子量

該表面能分散分量 γ_s^d 係藉由反相氣相色譜法確定的。當二氧化矽係處於顆粒的形式時，它的研磨通常是必要的，緊接著篩分，例如在 $106 \mu m - 250 \mu m$ 下。

用於計算表面能分散分量 γ_s^d 的技術係在 $110^\circ C$ 下使用一系列範圍從6至10個碳原子的烷烴（正烷烴）的無限稀釋的反相氣相色譜（IGC-ID），一基於氣相色譜但是其中流動相和固定相（填料）之作用係相反的技術。在這種情況下，將柱中的固定相替換為待分析的（固體）材料，在這種情況下是沈澱二氧化矽。關於流動相，它由載氣（氮）和根據它們的相互作用能力選擇的“探針”分子組成。該等測量係用每一種探針分子依次進行的。對於每一次測量，將每一種探針分子以與甲烷的混合物形式以非常小的量（無限稀釋）注入柱中。使

用甲烷來確定 t_0 ，該柱的死時間。

從該注入的探針的保留時間減去該死時間 t_0 得到其淨保留時間（ t_N ）。

該等操作條件，針對無限稀釋，係指該等保留時間僅反映了樣品相對於該等分子的相互作用。物理上， t_N 對應於該探針分子已經花費在與固定相（分析的固體）接觸的平均時間。對於注入的每一種探針分子，測量了三個淨保留時間 t_N 。平均值和對應的標準差被用來基於以下關係（式[1]）確定比保留體積（ V_g^0 ）。

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

後者對應於洗脫每1克固定相（檢查的固體）之探針分子所必需的載氣的體積（回到0°C）。此標準量值使得有可能比較結果，無論載氣的流速和所使用的固定相的質量。式[1]包含： M_s 係柱中的固體的質量， D_c 係載氣的流速並且 T 係測量溫度。

比保留體積隨後被用來根據式[2]（其中R係通用的理想氣體常數（ $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ））獲得 ΔG_a ，探針在柱中存在的固體上的吸附自由焓的變化。

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

此量值 ΔG_a 係用於確定表面能分散分量（ γ_s^d ）的起始點。後者係藉由繪製表示吸附自由焓（ ΔG_a ）隨正烷烴探針的碳數 n_c 的變化（如下表所示）的直線獲得的。

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

然後有可能從110°C的測量溫度獲得的正烷烴的直線的斜率

$\Delta G_a(CH_2)$ (對應於亞甲基的吸附自由焓) 來確定表面能分散分量 γ_s^d 。

然後使表面能分散分量 γ_s^d 藉由以下關係與亞甲基的吸附自由焓 $\Delta G_a^{CH_2}$ 有關 (Dorris-Gray法, 膠體介面科學雜誌 (*J. Colloid Interface Sci.*), 77 (180), 353-362) :

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

其中 N_A 係阿伏伽德羅常數 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_{CH_2} 係被吸附的亞甲基佔據的面積 (0.06 nm^2) 並且 γ_{CH_2} 係固體的表面能 (僅由亞甲基組成並在聚乙烯上測定) (在 20°C 下為 35.6 mJ/m^2)。

鋁的配位 (coordinancy) 係藉由固態鋁NMR測定的。

用於測量水吸收的技術通常包括將預乾燥的二氧化矽樣品放置在給定的相對濕度條件下持續一段預定的時間；該二氧化矽然後與水化合，這引起樣品的質量從初始值 m (在乾燥的狀態下) 變化至最終值 $m + dm$ 。術語二氧化矽的“水吸收”確切地表示，特別在整個解釋的延續中， dm/m 之比 (即相對於在乾燥狀態下的樣品的質量，結合到該樣品中的水的質量)，表示為百分比，對於在測量方法過程中經受以下條件的二氧化矽樣品計算的：

- 初步乾燥：8小時，在 150°C 下；
- 水合：24小時，在 20°C 下，以及在70%的相對濕度下。

所使用的實驗方案依次包括：

- 準確稱量大約2克待測試的二氧化矽；
- 將由此稱量出的二氧化矽在一調節至 105°C 的溫度的烘箱中乾燥8小時；
- 確定在此乾燥操作之後獲得的二氧化矽的質量 m ；
- 將乾燥的二氧化矽在 20°C 下放置在一密閉容器 (如乾燥器) 內

24小時，該密閉容器包含水/甘油混合物，這樣使得密閉介質的相對濕度為70%；

- 測定在此處理（在70%的相對濕度下24小時）之後獲得的二氧化矽的質量（ $m + dm$ ），此質量的測量係在已經從該乾燥器移出二氧化矽之後立即進行的，以便防止在70%相對濕度下的介質與實驗室的氣氛之間的濕度測量的變化的影響下二氧化矽的質量的任何變化。

二氧化矽分散和解附聚的能力可以藉由以下具體的解附聚試驗量化。

團聚體的凝聚力係藉由在藉由超音波破碎預先解附聚的二氧化矽的懸浮液上進行的細微性測量（藉由鐳射衍射）評價的；由此測量了二氧化矽解附聚（從0.1至幾十微米的物體的裂解）的能力。超音波解附聚使用配備有一直徑19 mm的探針、在80%的最大功率下使用的Vibracell Bioblock超音波發生器（600 W）進行。細微性測量係採用夫琅和費理論（Fraunhofer theory）在一瑪律文（Malvern）細微性分析儀（Mastersizer 2000）上藉由鐳射衍射進行。

將2克（ ± 0.1 克）二氧化矽引入50 ml燒杯（高度：7.5 cm和直徑：4.5 cm）中並藉由添加48克（ ± 0.1 克）去離子水將重量補足到50克。由此獲得了4%的水性二氧化矽懸浮液。

然後進行超音波解附聚7分鐘。

細微性測量然後藉由將所有的均勻化的懸浮液引入到細微性分析儀室中進行。

在超音波解附聚之後，中值直徑 ϕ_{50M} （或中值瑪律文直徑）為使得按體積計50%的顆粒具有小於 ϕ_{50M} 的尺寸並且50%具有大於 ϕ_{50M} 的尺寸。所獲得的中值直徑值 ϕ_{50M} 成比例地越小，二氧化矽解附聚的能力越高。

還有可能以相同的方式藉由在藉由超音波破碎預先解附聚的二

氧化矽的懸浮液上的細微性測量（藉由鐳射衍射）來確定瑪律文解附聚因數 F_{DM} ；由此測量了二氧化矽解附聚（從0.1至幾十微米的物體的裂解）之能力。超音波解附聚使用配備有一直徑19 mm的探針、在80%的最大功率下使用的Vibracell Bioblock超音波發生器（600 W）進行。細微性測量係採用夫琅和費理論（Fraunhofer theory）在一瑪律文（Malvern）細微性分析儀（Mastersizer 2000）上藉由鐳射衍射進行。

將1克（ ± 0.1 克）二氧化矽引入一個50 ml燒杯（高度：7.5 cm和直徑：4.5 cm）中並藉由添加49克（ ± 0.1 克）去離子水將重量補足到50克。由此獲得了2%的水性二氧化矽懸浮液。

然後進行超音波解附聚7分鐘。

細微性測量然後藉由將所有的均勻化的懸浮液引入到細微性分析儀室中進行。

此解附聚因數係藉由比率（ $10 \times$ 藍色鐳射遮光值/紅色鐳射遮光值）確定，此光密度對應於在引入二氧化矽過程中藉由細微性分析儀檢測到的真值。

此比率（瑪律文解附聚因數 F_{DM} ）係不能被該細微性分析儀檢測到的具有小於0.1 μm 的尺寸的顆粒的含量的指示。此比率隨著二氧化矽解附聚能力的增加成比例增大。

Sears值係藉由G.W.Sears在分析化學（*Analytical Chemistry*），第28卷，第12號，1956年12月的標題為藉由用氫氧化鈉滴定測定膠體二氧化矽的比表面積（*Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide*）的文章中描述的方法測定的。

該Sears值係將在200 g/l氯化鈉介質中的10 g/l二氧化矽懸浮液的pH從4提高到9所要求的0.1 M氫氧化鈉的體積。

為此，從400 g的氯化鈉製備用1 M鹽酸溶液酸化至pH 3的200 g/l氯化鈉溶液。使用一Mettler精密天平來進行稱量。將150 ml的此氯化鈉溶液小心地放置到250 ml燒杯中，已經預先在該燒杯中引入了對應於1.5 g的乾燥二氧化矽質量M（以g計）的待分析的樣品。對所獲得的分散體施加超音波波8分鐘（1500 W Branson超音波波探頭，60%幅度，13 mm直徑），該燒杯處於填充有冰的結晶皿中。所獲得的溶液然後使用一尺寸為25 mm × 5 mm的磁棒，藉由磁力攪拌來均勻化。檢查懸浮液的pH以確保該pH係小於4，如果需要的話，用1 M鹽酸溶液來調節它。然後使用一用pH 7和pH 4的緩衝溶液預先校準的Metrohm滴定pH計（titroprocessor 672，dosimat 655）以2 ml/min的速率添加0.1 M氫氧化鈉溶液。（該滴定pH計如下執行程式：1）啟動程式“Get pH”，2）輸入以下參數：暫停（在滴定開始之前的等待時間）：3 s；反應物流速：2 ml/min；預期（滴定速率針對pH曲線的斜率的調整）：30，停止pH：9.40，臨界EP（等效點的檢測的敏感性）：3，報告（滴定報告列印參數）：2，3，5（即，詳細報告、測量點的清單、滴定曲線的生成）。分別獲得4的pH和9的pH所添加的氫氧化鈉溶液的準確體積 V_1 和 V_2 係藉由插值法測定的。1.5 g的乾燥二氧化矽之Sears值等於 $((V_2 - V_1) \times 150) / (SC \times M)$ ，其中：

V_1 ：在 $pH_1 = 4$ 下0.1 M氫氧化鈉溶液之體積

V_2 ：在 $pH_2 = 9$ 下0.1 M氫氧化鈉溶液之體積

M：樣品的質量（g）

SC：%固體含量。

pH係根據來源於標準ISO 787/9的以下方法測量的（5%的懸浮液在水中的pH）：

裝置：

- 校準的pH計（讀數精度到百分之一）

- 組合的玻璃電極
- 200 ml燒杯
- 100 ml量筒
- 精確到0.01 g之內的天平。

程式：

將5克稱量到（0.01克內）的二氧化矽置於200 ml燒杯中。然後將95 ml水（用帶刻度的量筒測量）添加到該二氧化矽粉末中。將由此獲得的懸浮液劇烈攪拌（磁力攪拌）10分鐘。然後進行pH測量。

根據本發明的一第一變體，根據本發明的沈澱二氧化矽的特徵在於它具有：

- 在100與240 m^2/g 之間之BET比表面積，
- 在100與240 m^2/g 之間之CTAB比表面積，
- 按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），
- 在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.70的物體之細微性分佈寬度 L_d （ $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ ），以及
- 小於0.65的孔隙分佈寬度 l_{dp} 。

此二氧化矽可以具有在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.75、特別是至少0.80、尤其是至少0.90、例如至少1.00的物體細微性分佈寬度 L_d （ $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ ）。

此二氧化矽可以具有小於0.60、特別是小於0.55、尤其是小於0.49、例如小於0.45的孔隙分佈寬度 l_{dp} 。

在此第一變體的一個第一實施方式中，該沈澱二氧化矽優先具有小於1400 ppm、尤其是小於1200 ppm、特別是小於700 ppm、尤其是小於600 ppm、例如不超過500 ppm、或甚至等於0 ppm的鋁含量。

在此第一變體的一第二實施方式中，該沈澱二氧化矽具有按重

量計至少0.20%，尤其是按重量計至少0.25%的鋁（Al）含量。

此沈澱二氧化矽尤其可以具有按重量計至少0.30%，特別是按重量計至少0.33%的鋁（Al）含量。它通常具有按重量計小於1%、特別是按重量計不超過0.50%、例如按重量計不超過0.45%的鋁（Al）含量。

較佳的是，此沈澱二氧化矽具有在0.4與3.5之間，特別是在0.4與2.5之間的比率（R）。此比率（R）還可以是0.5與3.5之間，尤其是在0.5與2.5之間，特別是在0.5與2之間，例如在0.7與2之間，或甚至在0.7與1.8之間，或在0.7與1.6之間。

根據本發明的一第二變體，根據本發明的沈澱二氧化矽的特徵在於它具有：

- 在100與240 m²/g之間之BET比表面積，
- 在100與240 m²/g之間之CTAB比表面積，
- 按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），以及
- 小於0.49的孔隙分佈寬度ldp。

在此第二變體的一第一實施方式中，該沈澱二氧化矽優先具有小於1400 ppm、尤其是小於1200 ppm、特別是小於700 ppm、尤其是小於600 ppm、例如不超過500 ppm、或甚至等於0 ppm的鋁含量。

在此第二變體的一第二實施方式中，該沈澱二氧化矽具有按重量計至少0.20%，尤其是按重量計至少0.25%之鋁（Al）含量。

此沈澱二氧化矽尤其可以具有按重量計至少0.30%，特別是按重量計至少0.33%的鋁（Al）含量。它通常具有按重量計小於1%、特別是按重量計不超過0.50%、例如按重量計不超過0.45%之鋁（Al）含量。

較佳的是，此沈澱二氧化矽具有在0.4與3.5之間，特別是在0.4與

2.5之間的比率（R）。此比率（R）還可以是0.5與3.5之間，尤其是在0.5與2.5之間，特別是在0.5與2之間，例如在0.7與2之間，或甚至在0.7與1.8之間，或在0.7與1.6之間。

根據本發明的一第三變體，根據本發明的沈澱二氧化矽的特徵在於它具有：

- 在100與240 m²/g之間之BET比表面積，
- 在100與240 m²/g之間之CTAB比表面積，
- 按重量計至少0.15%，特別是按重量計至少0.20%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），以及
- 小於12.5、尤其是小於11.0、特別是小於8、例如小於7.5、或甚至小於7的每1克乾燥二氧化矽之Sears值。

在此第三變體的一第一實施方式中，該沈澱二氧化矽優先具有小於1400 ppm、尤其是小於1200 ppm、特別是小於700 ppm、尤其是小於600 ppm、例如不超過500 ppm、或甚至等於0 ppm之鋁含量。

在此第三變體的一第二實施方式中，該沈澱二氧化矽具有按重量計至少0.20%，尤其是按重量計至少0.25%之鋁（Al）含量。

此沈澱二氧化矽尤其可以具有按重量計至少0.30%，特別是按重量計至少0.33%的鋁（Al）含量。它通常具有按重量計小於1%、特別是按重量計不超過0.50%、例如按重量計不超過0.45%之鋁（Al）含量。

較佳的是，此沈澱二氧化矽具有在0.4與3.5之間，特別是在0.4與2.5之間的比率（R）。此比率（R）還可以是0.5與3.5之間，尤其是在0.5與2.5之間，特別是在0.5與2之間，例如在0.7與2之間，或甚至在0.7與1.8之間，或在0.7與1.6之間。

根據此第三變體的沈澱二氧化矽通常具有至少2的每1 g乾燥二氧化矽之Sears值。

根據本發明的沈澱二氧化矽（即根據本發明的以上三種變體之一）可以同時具有在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.70的物體細微性分佈寬度 L_d ($(d_{84} - d_{16})/d_{50}$)，小於0.49的孔隙分佈寬度 ldp 以及小於8、特別是小於7.5、例如小於7的每1 g乾燥二氧化矽之Sears值。

根據本發明之二氧化矽尤其可以具有在120與190 m^2/g 之間、例如在130與170 m^2/g 之間的BET比表面積。

根據本發明之沈澱二氧化矽尤其可以具有在130與200 m^2/g 之間、例如在140與190 m^2/g 之間的CTAB比表面積。

根據本發明之沈澱二氧化矽尤其可以具有按重量計至少0.24%，特別是按重量計至少0.30%，例如按重量計至少0.35%，或甚至按重量計至少0.45%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C）。

它們通常具有按重量計不超過10.00%，特別是按重量計不超過5.00%的多元羧酸 + 羧酸酯之含量（C）。

根據本發明之沈澱二氧化矽尤其可以具有在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.75、特別是至少0.80、尤其是至少0.90、例如至少1.00的物體細微性分佈寬度 L_d ($(d_{84} - d_{16})/d_{50}$)。

根據本發明之沈澱二氧化矽的特徵之一在於它們的孔體積的分佈並且具體地在於由具有小於或等於400 Å的直徑的孔產生的孔體積的分佈。後者的體積對應於用於彈性體增強的填充劑的有用的孔體積。

因此，根據本發明之沈澱二氧化矽尤其可以具有這樣的孔分佈使得由直徑在175與275 Å之間（V2）的孔所產生的孔體積表示至少55%，尤其是在55%與75%之間，例如在55%與70%之間的由直徑小於或等於400 Å（V1）的孔所產生的孔體積。

較佳的是，根據本發明之沈澱二氧化矽具有在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.65、尤其是至少0.75、特別是至少0.85、例如至少1.00的小於500 nm的物體細微性分佈寬度 $L'd ((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ 。

多元羧酸和/或對應於該等多元羧酸的羧酸酯在根據本發明的二氧化矽的表面上存在可以藉由在紅外光譜中可見的C-O和C=O鍵的肩狀特徵 (shoulder characteristic) 的存在來表示，該紅外光譜特別是藉由表面 (透射) 紅外或金剛石-ATR紅外獲得的 (具體地對於C-O在1540與1590 cm^{-1} 之間和在1380與1420 cm^{-1} 之間，並且對於C=O在1700與1750 cm^{-1} 之間)。

總體上，根據本發明之沈澱二氧化矽在它們的表面上具有一種或多種沈澱多元羧酸，特別是上述混合物之多元羧酸，和/或對應於上述一種或多種多元羧酸的一種或多種羧酸酯，特別是對應於上述混合物的多元羧酸之分子。

例如，它們在其表面上可以具有：

- 處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的己二酸之分子，
以及
- 處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的戊二酸之分子，
以及
- 處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的琥珀酸之分子。

例如，它們在其表面上可以具有：

- 處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的甲基戊二酸之分子，
以及
- 處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的乙基琥珀酸之分子，
以及
- 處於酸形式和/或處於羧酸酯形式的己二酸之分子。

較佳的是，根據本發明之二氧化矽具有小於 52 mJ/m^2 、尤其是小於 50 mJ/m^2 、特別是不超過 45 mJ/m^2 、例如小於 40 mJ/m^2 、或甚至小於 35 mJ/m^2 之表面能分散分量 γ_s^d 。

此外，根據本發明之沈澱二氧化矽可以具有藉由固態鋁NMR確定的具體的鋁配位分佈。總體上，根據本發明之二氧化矽的鋁原子的按數目計不超過85%，尤其是按數目計不超過80%，特別是按數目計在70%與85%之間，例如按數目計在70%與80%之間可以具有四面體配位，即可以處於一四面體位點。具體地，根據本發明的二氧化矽之鋁原子的按數目計在15%與30%之間，例如按數目計在20%與30%之間可以具有五面體或八面體配位，即可以處於一個五面體或八面體位點。

根據本發明之沈澱二氧化矽可以具有大於6.0%、特別是大於7.0%、尤其是大於7.5%、例如大於8.0%、或甚至大於8.5%的水吸收。

總體上，根據本發明之二氧化矽具有分散（特別是在彈性體中）和解附聚的高能力。

根據本發明之沈澱二氧化矽在超音波解附聚之後可以具有不超過 $5.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、較佳的是不超過 $4.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、例如在 4.5 與 $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 之間、尤其是在 4.5 與 $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 之間的中值直徑 Ø_{50M} 。

它們的超音波解附聚因數 F_{DM} 可以是大大於 5.5 ml 、特別是大於 7.5 ml 、例如大大於 12.0 ml 。

根據本發明之沈澱二氧化矽通常具有在3.5與7.5之間的pH。

根據本發明之沈澱二氧化矽可以處於任何物理狀態，即它們可以處於基本上球形珠粒（微珠粒）、粉末或顆粒的形式。

它們還可以處於具有至少 $3 \text{ }\mu\text{m}$ 、特別是至少 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 、較佳的是至少 $15 \text{ }\mu\text{m}$ 的平均尺寸的粉末的形式。

它們還可以處於具有至少80 μm 、較佳的是至少150 μm 、特別是在150與300 μm 之間的平均尺寸的基本上球形珠粒之形式；此平均尺寸係根據標準NF X 11507（1970年12月）藉由乾法篩分和對應於50%的累積超尺寸的直徑的測定來確定的。

它們較佳的是可以處於具有至少1 mm，例如在1與10 mm之間，尤其是沿其最大尺寸（長度）的軸線，的尺寸的顆粒（通常為基本上平行六面體形狀）的形式。

根據本發明之二氧化矽較佳的是藉由之前所描述的方法獲得的。

有利地，根據本發明的或（可以）藉由之前所述的根據本發明之方法獲得的沈澱二氧化矽對其中它們被引入的聚合物（彈性體）組合物賦予了特性的高度令人滿意的折中，特別是它們的黏度的降低和較佳的是它們的動態特性的改進，同時保留了它們的機械特性。因此，它們有利地允許在加工/增強/滯後特性的折中方面之改進。較佳的是，它們具有在聚合物（彈性體）組合物中的分散和解附聚的良好能力。

根據本發明的或（可以）藉由根據本發明之前所述的方法獲得的沈澱二氧化矽可以用在許多應用中。

例如，它們可以用作催化劑載體，用作活性材料的吸收劑（特別是用於液體的載體，尤其用於食品，如維生素（維生素E）或氯化膽鹼），用於聚合物（尤其彈性體）或矽酮組合物中，用作增黏劑、調質劑或防結塊劑，用作電池隔板組件，或用作牙膏、混凝土或紙張之添加劑。

然而，它們在天然或合成聚合物的增強中找到了特別有利的應用。

其中它們具體可以用作增強填充劑的聚合物組合物總體上是基

於一種或多種聚合物或共聚物（尤其是二聚物或三聚物），特別是基於一種或多種彈性體，較佳的是具有至少一個在 -150°C 與 $+300^{\circ}\text{C}$ 之間（例如在 -150°C 與 $+20^{\circ}\text{C}$ 之間）的玻璃化轉變溫度。

可以特別提及的是二烯聚合物，特別是二烯彈性體，作為可能的聚合物。

例如，可以使用的是衍生自脂肪族或芳香族單體的聚合物或共聚物（特別是二聚物或三聚物），該等單體含有至少一個不飽和度（如，具體地，乙烯、丙烯、丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、異丁烯或乙酸乙烯酯），聚丙烯酸丁酯，或其混合物；還可以提及的是矽酮彈性體，官能化的彈性體，例如用遍佈大分子鏈和/或在它的一個或多個端部放置的化學基團官能化的（例如用能夠與二氧化矽的表面反應的官能團），以及鹵化之聚合物。可以提及的是聚醯胺和氟化之聚合物（如聚偏二氟乙烯）。

還可以提及的是熱塑性聚合物如聚乙烯。

該聚合物（共聚物）可以是一本體聚合物（共聚物），聚合物（共聚物）膠乳或還有聚合物（共聚物）在水中或在任何其他適合的分散液體中的溶液。

作為二烯彈性體，可以提及的是，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，並且特別是苯乙烯/丁二烯共聚物（SBR，特別是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/二烯三聚物（EPDM），以及還有相關的官能化的聚合物（例如，具有包括在鏈上、側位或在鏈端的極性基團，該等極性基團能夠與二氧化矽相互作用）。

還可以提及的是天然橡膠（NR）和環氧化的天然橡膠（ENR）。

該等聚合物組合物可以用硫硫化（然後獲得硫化產品）或特別是用過氧化物或其他交聯體系（例如二胺或酚醛樹脂）交聯。

總體上，該等聚合物組合物還包含至少一種（二氧化矽/聚合物）偶合劑和/或至少一種遮蓋劑；除其他之外，它們還可以包含一抗氧化劑。

尤其可以使用的偶合劑的非限制性實例包括“對稱的”或“不對稱的”矽烷多硫化物；更具體地可以提及的是雙((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲矽烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物（特別是二硫化物、三硫化物或四硫化物），例如雙(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)多硫化物或雙(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)多硫化物，如三乙氧基甲矽烷基丙基四硫化物。還可以提及的是單乙氧基二甲基甲矽烷基丙基四硫化物。還可以提及的是具有掩蔽的或遊離的硫醇官能團，或具有胺官能團之矽烷。

該偶合劑可以預先接枝到聚合物上。

它還能夠以遊離狀態（即沒有預先接枝）使用或接枝到二氧化矽的表面上。對可隨意的遮蓋劑同樣是這種情況。

該偶合劑可以可隨意地與一適合的“偶合活化劑”相結合，即一化合物，當該化合物與此種偶合劑混合時，增加後者的效力。

二氧化矽在聚合物組合物中的重量比可以在相當寬的範圍內變化。它通常表示一種或多種聚合物的量的按重量計從0.1至3.0倍、特別是按重量計從0.1至2.0倍、尤其是按重量計從0.2至1.5倍、例如按重量計從0.2至1.2倍、或甚至按重量計從0.3至0.8倍。

根據本發明之方法獲得的或者可以藉由根據本發明之方法獲得的二氧化矽可以有利地構成該增強無機填充劑的全部並且甚至該聚合物組合物的增強填充劑之全部。

然而，這種根據本發明之方法獲得的或者可以藉由根據本發明之方法獲得的二氧化矽可以可隨意地與以下項相結合：至少一種其他

度等於7.7%) 在7分鐘內引入該混合物中，直到該反應介質的pH達到8.7的值。一旦完成酸化，將以上所描述的類型的矽酸鈉以8.5 m³/h的流速引入該反應介質中，同時以調節的流速引入硫酸（質量濃度等於7.7%）以便保持該反應介質的pH處於8.7的值。在同時添加的50分鐘之後，停止矽酸鈉的引入並且繼續硫酸的添加以便使該反應介質的pH達到等於5.2的值。

在該反應之後由此獲得了一沈澱二氧化矽之反應漿料，該漿料用壓濾機過濾並洗滌以便回收具有按重量計22%的固體含量的二氧化矽濾餅。

實例2

然後將在實例1中獲得的濾餅的部分（7500 g）經受一液化操作。

在該液化操作過程中，一種以按質量計34%的MGA混合物之溶液（多元羧酸的混合物：按重量計94.8%的甲基戊二酸、按重量計4.9%的乙基琥珀酸酐、按重量計0.2%的己二酸、0.1%的其他）。

使在過濾步驟中獲得的濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中藉由將44.8克鋁酸鈉溶液（Al/SiO₂重量比為0.3%）和51克MGA溶液（MGA混合物/SiO₂重量比為1.0%）同時添加到該濾餅中經受液化操作。

隨後使用一雙流體噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以1巴的壓力通過2.54 mm SU5噴嘴（噴霧系統）噴霧該分解的濾餅來乾燥此分解的濾餅（具有按重量計23%的固體含量）：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：135°C

平均流速：16.5 l/h。

然後使用一壓實機（Alexanderwerk WP 120*40）將所獲得的二

氧化矽（處於粉末形式）形成為顆粒。然後獲得了處於顆粒形式的沈澱二氧化矽。

然後獲得的二氧化矽 S1（處於顆粒的形式）之特徵如下：

BET (m ² /g)	148
多元羧酸 + 羧酸酯的含量 (C) (%)	0.45
鋁 (Al) 含量 (%)	0.47
比率 (R)	0.7
CTAB (m ² /g)	156
γ_s^d (mJ/m ²)	48.5
V2/V1 (%)	66.0
孔分佈寬度 ldp	0.43
水吸收 (%)	7.3
超音波解附聚之後的 $\varnothing_{50M}$ (μm)	2.7
超音波解附聚之後的 F _{DM}	19.9
pH	5.65

實例3

然後將在實例1中獲得的濾餅的部分（7500 g）經受一液化操作。

在該液化操作過程中，使用了以按質量計34%的MGA混合物之溶液（多元羧酸的混合物：按重量計94.8%的甲基戊二酸、按重量計4.9%的乙基琥珀酸酐、按重量計0.2%的己二酸、0.1%的其他）。

使在過濾步驟中獲得的濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中藉由將57.5克的MGA溶液（MGA混合物/SiO₂重量比為1%）添加到該濾餅中經受液化操作。

隨後使用一雙流體噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以1巴的壓力通過2.54 mm SU5噴嘴（噴霧系統）噴霧該分解的濾餅來乾燥此分解的濾餅（具有按重量計23%之固體含量）：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：135°C

平均流速：16.5 l/h。

然後使用一壓實機（Alexanderwerk WP 120*40）將所獲得的二氧化矽（處於粉末形式）形成為顆粒。然後獲得了處於顆粒形式的沈澱二氧化矽。

然後獲得的二氧化矽 S2（處於顆粒的形式）之特徵如下：

BET (m ² /g)	151
多元羧酸 + 羧酸酯之含量 (C) (%)	0.36
CTAB (m ² /g)	162
γ_s^d (mJ/m ²)	40.3
V2/V1 (%)	66.0
孔分佈寬度 ldp	0.44
水吸收 (%)	7.4
超音波解附聚之後的 $\varnothing_{50M}$ (μm)	4.4
超音波解附聚之後的 F _{DM}	19.1
pH	3.86

實例4（對比）

然後將在實例1中獲得的濾餅的部分（7500 g）經受一液化操作。

使在過濾步驟中獲得的濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中藉由將43.8克鋁酸鈉溶液（Al/SiO₂重量比為0.3%）和48.5克按質量計7.7%的硫酸溶液同時添加到該濾餅中經受液化操作。

隨後使用一雙流體噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以1巴的壓力通過2.54 mm SU5噴嘴（噴霧系統）噴霧該分解的濾餅來乾燥此分解的濾餅（具有按重量計23%之固體含量）：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：135°C

平均流速：16.5 l/h。

然後使用一壓實機（Alexanderwerk WP 120*40）將所獲得的二氧化矽（處於粉末形式）形成為顆粒。然後獲得了處於顆粒形式之沈澱二氧化矽。

然後獲得的二氧化矽C1（處於顆粒的形式）之特徵如下：

BET (m ² /g)	157
多元羧酸 + 羧酸酯之含量 (C) (%)	-
鋁 (Al) 含量 (%)	0.45
比率 (R)	0.0
CTAB (m ² /g)	152
γ_s^d (mJ/m ²)	62.9
V2/V1 (%)	62.0
孔分佈寬度 ldp	0.47
水吸收 (%)	7.8
超音波解附聚之後的 ϕ_{50M} (μm)	1.9
超音波解附聚之後的 F _{DM}	19.5
pH	6.92

實例5

根據實例1之程式製備一具有按重量計23%的固體含量之第二濾餅。

實例6和7

然後使在實例5中獲得的二氧化矽濾餅的一第一部分（8000 g）經受一液化步驟。

在該液化操作過程中，使用了一以按質量計34%的MGA混合物之溶液（多元羧酸的混合物：按重量計94.8%的甲基戊二酸、按重量計4.9%的乙基琥珀酸酐、按重量計0.2%的己二酸、0.1%的其他）。

由此使在實例5的過濾步驟中獲得的濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中藉由將51.3克的MGA溶液（MGA混合物/SiO₂重量比為1.0%）和144 g的水同時添加到該濾餅中經受液化操作。

隨後使用一雙流體噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以1巴的壓力通過2.54 mm SU5噴嘴（噴霧系統）噴霧該分解的濾餅來乾燥此分解的濾餅（具有按重量計23%的固體含量）：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：140°C

平均流速：9.7 l/h。

由此產生的粉末在一S079篩（Chauvin-篩孔面積0.3 m²）上在100微米下藉由篩選分離。

獲得的二氧化矽S3（處於基本上球形珠粒的形式）的特徵在下表中指示。

然後使用一以按質量計34%的MGA混合物之溶液（多元羧酸的混合物：按重量計94.8%的甲基戊二酸、按重量計4.9%的乙基琥珀酸酐、按重量計0.2%的己二酸、0.1%的其他）使在實例5中獲得的二氧化矽濾餅的一第二部分（8000 g）經受一液化步驟。

由此使在實例5的過濾步驟中獲得的濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中藉由將51.3克的MGA溶液（MGA混合物/SiO₂重量比為1.0%）、39.7 g的鋁酸鈉溶液（Al/SiO₂重量比為0.3%）和144 g的水同時添加到該濾餅中經受液化操作。

隨後在下列流速和溫度的平均條件下，使用一如以上所描述的雙流體噴嘴霧化器用於該濾餅的第一部分來乾燥此分解的濾餅（具有按重量計23%的固體含量）：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：140°C

平均流速：10.8 l/h。

由此產生的粉末在一S079篩（Chauvin-篩孔面積0.3 m²）上在100微米下藉由篩選分離。

獲得的二氧化矽 S4（處於基本上球形珠粒的形式）之特徵在下表中指示。

特徵	S3	S4
BET (m ² /g)	164	160
多元羧酸 + 羧酸酯之含量 (C) (%)	0.35	0.34
鋁 (Al) 含量 (%)	-	0.41
CTAB (m ² /g)	162	157
γ_s^d (mJ/m ²)	40.6	47.6
寬度 Ld (XDC)	1.15	0.98
V2/V1 (%)	59.0	62.0
孔分佈寬度 ldp	0.60	0.57
寬度 L'd (XDC)	1.06	0.92
水吸收 (%)	7.2	7.3
超音波解附聚之後的 ϕ_{50M} (μm)	2.6	1.6
超音波解附聚之後的 F_{DM}	19.7	20.0
pH	4.5	5.6

實例8（對比）

然後將在實例5中獲得的二氧化矽濾餅的部分（8000 g）經受一液化步驟。

使在過濾步驟中獲得的濾餅在一連續劇烈攪拌的反應器中藉由將39.8克鋁酸鈉溶液（Al/SiO₂重量比為0.3%）、51.8克按質量計7.7%的硫酸溶液和144 g的水同時添加到該濾餅中經受液化操作。

隨後使用一雙流體噴嘴霧化器藉由在下列流速和溫度的平均條件下以1巴的壓力通過2.54 mm SU5噴嘴（噴霧系統）噴霧該分解的濾餅來乾燥此分解的濾餅（具有按重量計23%的固體含量）：

平均入口溫度：250°C

平均出口溫度：140°C

平均流速：9.6 l/h。

由此產生的粉末在一S079篩（Chauvin-篩孔面積0.3 m²）上在100

微米下藉由篩選分離。

然後獲得的二氧化矽 C2（處於基本上球形珠粒的形式）之特徵如下：

BET (m^2/g)	169
多元羧酸 + 羧酸酯之含量 (C) (%)	-
鋁 (Al) 含量 (%)	0.40
CTAB (m^2/g)	159
γ_s^d (mJ/m^2)	66.4
寬度 Ld (XDC)	1.02
V2/V1 (%)	62.0
孔分佈寬度 ldp	0.60
寬度 L'd (XDC)	0.97
水吸收 (%)	7.6
超音波解附聚之後的 ϕ_{50M} (μm)	1.4
超音波解附聚之後的 F_{DM}	20.1
pH	7.3

實例9

在一 Brabender 型的密煉機 (380 ml) 中製備多種彈性體組合物，其組成以每 100 份彈性體之重量份 (phr) 表示，在下表 I 中示出：

表I

組成	對照物 1	組合物 1	組合物 2
SBR (1)	103	103	103
BR (1)	25	25	25
二氧化矽 C2 (2)	80		
二氧化矽 S3 (3)		80	
二氧化矽 S4 (4)			80
偶合劑 (5)	6.4	6.4	6.4
增塑劑 (6)	5	5	5
炭黑 (N330)	3	3	3
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧化劑 (7)	1.9	1.9	1.9
DPG (8)	1.5	1.5	1.5
CBS (9)	2	2	2
硫	1.1	1.1	1.1

(1) 溶液SBR (來自朗盛公司 (Lanxess) 的Buna VSL4526-2) 具有44.5% ± 4%的乙烯基單元；26% ± 2%的苯乙烯單元；Tg為-30°C左右；用按重量計37.5% ± 2.8%的油/BR疏開的100 phr的SBR (來自朗盛公司的Buna CB 25)

(2) 二氧化矽 C2 (同時添加鋁酸鈉和硫酸液化 (實例8-對比))

(3) 根據本發明之二氧化矽 S3 (添加MGA酸之混合物液化 (以上實例6))

(4) 根據本發明之二氧化矽 S4 (同時添加鋁酸鈉和MGA酸之混合物液化 (以上實例7))

(5) TESPT (來自法國雷孚斯 (Lehvoss France sarl) 公司的Luvomaxx TESPT)

(6) TDAE類型的增塑油 (來自漢聖化工 (Hansen & Rosenthal KG) 公司之Vivatec 500)

(7) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-對苯二胺 (來自富萊克斯 (Flexsys) 公司之 Santoflex 6-PPD)

(8) 二苯胍 (來自萊茵化學公司 (Rheinchemie) 之 Rhenogran DPG-80)

(9) N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺 (來自萊茵化學公司之 Rhenogran CBS-80)

用於製備彈性體組合物之方法：

用於製備橡膠組合物之方法係以兩個連續的製備階段進行的。第一階段包括高溫熱機械加工的階段。緊接著是在低於110°C的溫度下的機械加工的第二階段。此階段允許引入硫化系統。

該第一階段係使用一Brabender品牌的密煉機類型之混合裝置 (容量為380 ml) 進行的。填充係數為0.6。在每種情況下對初始溫度和轉子的速度進行設定以便實現約140°C-160°C的混合物下降溫度。

在此分解為兩遍，該第一階段使得有可能在第一遍 (first pass) 時結合彈性體並且然後增強填充劑 (分批引入) 連同偶合劑和硬脂酸。對於這一遍，持續時間為在4與10分鐘之間。

在冷卻該混合物 (低於100°C的溫度) 之後，第二遍使得有可能結合氧化鋅和保護劑/抗氧化劑 (特別是6-PPD)。這一遍的持續時間為在2與5分鐘之間。

在冷卻該混合物 (低於100°C的溫度) 之後，該第二階段允許引入硫化系統 (硫和促進劑，如CBS)。它係在一預熱至50°C的開放式煉膠機中進行的。這一階段的持續時間為在2與6分鐘之間。

每種最終混合物隨後以厚度為2-3 mm的片體的形式壓延。

對所獲得的該等“原料”混合物的流變特性的評估使得有可能優化硫化時間和硫化溫度。

然後測量在固化最佳條件 (T98) 下硫化的混合物之機械和動態

特性。

流變特性

- 原料混合物的黏度：

孟納一致性係使用一MV 2000流變儀以及還有根據標準NF ISO 289的孟納應力-鬆弛速率的測定在100°C下對處於原料狀態的組合物測量的。

在預熱一分鐘之後在4分鐘結束時讀取的扭矩值（孟納大（Mooney Large）(1+4) - 在100°C下）在表II中示出。該試驗係在製備原料混合物之後並且然後在23°C +/- 3°C的溫度下老化3周之後進行的。

表II

參考		對照物 1	組合物 1	組合物 2
ML (1+4) – 100°C	初始	75	68	68
孟納鬆弛	初始	0.327	0.338	0.353
ML (1+4) – 100°C	21 天后 (23°C ± 3°C)	96	77	78
孟納鬆弛	21 天后 (23°C ± 3°C)	0.264	0.297	0.304

發現相對於參比混合物（對照物1）的值，本發明之二氧化矽S3和S4（組合物1和2）允許初始原料黏度之實質性降低。

還發現在儲存21天之後，相對於參比混合物（對照物1）的值，本發明的二氧化矽S3和S4（組合物1和2）使得有可能保留在原料黏度方面的優勢。

在使用含有二氧化矽的橡膠混合物的情況下，這種類型的行為隨時間的推移對熟習該項技術者具有很大用途。

- 組合物之流變測定：

該等測量係對處於原料形式的組合物進行的。有關流變試驗

（根據標準NF ISO 3417使用一Monsanto ODR流變儀在160°C下進行的）之結果在表III中給出。

根據此試驗，將試驗組合物放置在調節在160°C的溫度的試驗室中30分鐘，並測量了藉由該組合物抵抗包括在該試驗室中的雙錐形轉子的低振幅（3°）振盪的阻力矩，該組合物完全裝滿所考慮的該室。

從扭矩隨時間變化的曲線確定以下：

- 最小扭矩（ T_{min} ），其反映了在所考慮的溫度下組合物之黏度；
- 最大扭矩（ T_{max} ）；
- Δ 扭矩（ $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ ），其反映了藉由交聯系統和（如果需要）偶合劑的作用所引起之交聯度；
- 獲得對應于98%的完全硫化的硫化狀態所必需之時間T98（此時間被視為硫化最佳條件）；
- 以及焦化時間TS2，對應於為了在所考慮的溫度（160°C）下具有超過最小扭矩2點的升高所必需的時間並且其反映了以下的時間，在該時間期間有可能在此溫度下實現原混合物而不引發硫化（該混合物在TS2下及以上固化）。

獲得的結果在表III中示出。

表III

組合物	對照物 1	組合物 1	組合物 2
Tmin (dN.m)	18.7	16.5	16.5
T 最大 (dN.m)	58.9	59.6	63.8
Δ 扭矩 (dN.m)	40.2	43.1	47.3
TS2 (min)	4.2	5.4	5.1
T98 (min)	25.3	26.6	26.3

相對於對照混合物（對照物1），使用本發明之二氧化矽S3和S4

（組合物1和2）使得有可能降低最小黏度（原料黏度的改進的標誌），而不損害硫化行為。

還發現相對於對照混合物（對照物1），使用本發明之二氧化矽S3和S4（組合物1和2）使得有可能改進焦化時間TS2，而不損害時間T98。由此改進了該等混合物的穩定性。

硫化產品的機械特性：

該等測量係在160°C的溫度下在最佳硫化的組合物（T98）上進行的。

單向拉伸試驗係根據標準NF ISO 37的說明用H2型的試驗樣品以500 mm/min的速率在一英斯特朗（Instron）5564機器上進行的。x%模量，對應於在x%拉伸應變下測量的應力，並且極限強度係以MPa表示；斷裂伸長率係以%表示。有可能確定增強指數（RI），其等於在300%應變下的模量與在100%應變下的模量的比率。

硫化產品的肖氏A硬度測量係根據標準ASTM D 2240的說明進行的。給出的值係在15秒內測量。

測量的特性整理在表IV中。

表IV

組合物	對照物 1	組合物 1	組合物 2
10%模量（MPa）	0.5	0.5	0.5
100%模量（MPa）	1.8	1.6	1.7
300%模量（MPa）	8.3	6.8	7.9
極限強度（MPa）	20.7	19.9	20.9
斷裂伸長率（%）	538	588	550
RI	4.6	4.3	4.6
肖氏 A 硬度 - 15 s（pts）	59	55	57

相對於對照混合物（對照物1），使用本發明之二氧化矽S3和S4（組合物1和2）使得有可能獲得令人滿意的增強水準，並且特別是保

存300%應力模量的高水準而不妨礙增強指數和極限特性（斷裂強度和斷裂伸長率）。

硫化產品的動態特性：

動態特性係根據標準ASTM D5992在一黏度分析儀（Metravib VA3000）上測量的。

記錄了硫化的樣品（具有8 mm²的截面和7 mm的高度的平行六面體試驗樣品）的損耗因數（tan δ）和動態剪切彈性模量（G*_{12%}）的值。使該樣品在40°C的溫度下和10 Hz的頻率下經受雙交替正弦剪切應變。應變幅度掃描過程係根據一向外-返回（outward-return）循環進行的，從0.1%至50%向外行進並且然後從50%至0.1%返回。

結果（在表V中呈現的）係從返回應變幅度掃描得到的並涉及損耗因數的最大值（tan δ最大返回，40°C，10 Hz）以及還有彈性模量G*_{12%}。

表V

組合物	對照物 1	組合物 1	組合物 2
G* _{12%} ， 40°C， 10 Hz（MPa）	1.4	1.4	1.4
Tan δ 最大返回， 40°C， 10 Hz	0.224	0.201	0.212

當與對照混合物（對照物1）的那些相比時，使用本發明之二氧化矽 S3和S4（組合物1和2）使得有可能在40°C下實現改進的動態特性，由此改進了硬度/損耗的折中。

檢查各表II至V顯示出相對於對照組合物（對照物1），根據本發明之組合物（組合物1和2）使得有可能改進加工/增強/滯後特性在40°C下之折中，並且特別是實現原料黏度之實質性增加，其在儲存時隨時間的推移保持穩定。

【符號說明】

無

發明摘要

I658991

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：C01B; C09C; C08K

【發明名稱】

製備沈澱二氧化矽之新穎方法，新穎沈澱二氧化矽及其用途，
尤其是用於增強聚合物

NOVEL PROCESS FOR PREPARING PRECIPITATED SILICAS,
NOVEL PRECIPITATED SILICAS AND USES THEREOF,
ESPECIALLY FOR REINFORCING POLYMERS

【中文】

本發明涉及一用於製備沈澱二氧化矽之新穎的方法，其中：- 使一矽酸鹽與一酸化劑反應，以便獲得一沈澱二氧化矽的懸浮液，- 將所述沈澱二氧化矽的懸浮液過濾，以便獲得一濾餅，- 將所述濾餅經受一液化操作，- 在該液化操作之後，執行一乾燥步驟，其特徵在於在該液化操作期間或之後將至少一種多元羧酸添加到該濾餅中。本發明還涉及新穎的沈澱二氧化矽及其用途。

【英文】

The invention relates to a novel process for preparing 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 filter cake,
 - said filter cake is subjected to a liquefaction operation,
 - after the liquefaction operation, a drying step is performed,
- characterized in that at least one polycarboxylic acid is added to the filter cake, during or after the liquefaction operation.

The invention also relates to novel precipitated silicas and to uses thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【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

：

：

圖式

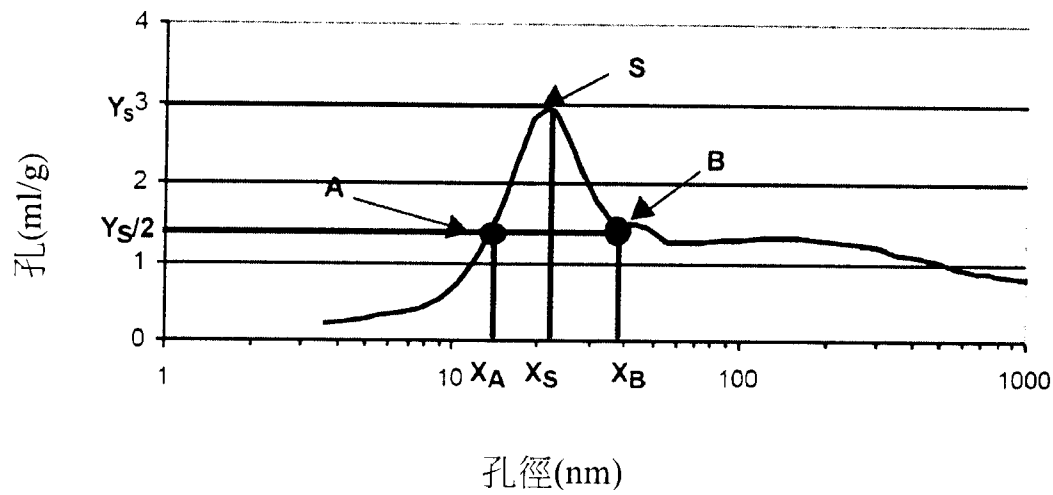


圖1

成的組。

在脂肪族多元羧酸中，可以提及的是含有從2至14個碳原子並且較佳的是從2至12個碳原子的直鏈的、飽和或不飽和的多元羧酸。所使用的多元羧酸可以含有2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12個碳原子。有利地，所使用的多元羧酸可以含有4、5、6、7、8、9或10個碳原子，並且較佳的是4、5、6、7或8個碳原子。例如，所使用的多元羧酸可以含有4、5或6個碳原子。

具體地，在本發明中使用的直鏈脂肪族多元羧酸的可以提及的非限制性實例包括選自由以下各項組成之群組之酸：草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸以及癸二酸。

在支鏈多元羧酸中，可以提及的是甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、草醯琥珀酸、甲基己二酸、甲基戊二酸以及二甲基戊二酸。術語“甲基戊二酸”係指2-甲基戊二酸和3-甲基戊二酸二者以及還有這兩種異構物處於任何比例的混合物。術語“2-甲基戊二酸”用來指示該化合物的(S)和(R)這兩種形式以及消旋混合物。

在不飽和的多元羧酸中，可以提及的是馬來酸、富馬酸、伊康酸、黏康酸、烏頭酸、愈傷酸以及戊烯二酸。

在包含羥基基團的多元羧酸中，可以提及的是蘋果酸、檸檬酸、異檸檬酸以及酒石酸。

在芳香族多元羧酸中，可以提及的是苯二甲酸類，即對苯二甲酸（*phthalic acid*）、鄰苯二甲酸（*ortophthalic acid*）、間苯二甲酸、均苯三酸以及偏苯三酸。

較佳的是，在根據本發明的方法中使用的多元羧酸選自由以下項組成之群組：草酸、丙二酸、丙三酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、甲基

增強填充劑，諸如，具體地，一商業的高度可分散的二氧化矽，例如 Z1165MP 或 Z1115MP，一處理過的沈澱二氧化矽（例如，使用陽離子（如鋁）“摻雜”的沈澱二氧化矽，或用偶合劑（如矽烷）處理的）；另一種增強無機填充劑，例如氧化鋁，或甚至一增強有機填充劑，尤其是炭黑（可隨意地覆蓋有例如二氧化矽的無機層）。根據本發明之二氧化矽然後較佳的是構成該增強填充劑的所有的按重量計至少 50%，或甚至按重量計至少 80%。

作為非限制性實例，可以提及的是包含至少一種（特別是基於）之前所述的聚合物組合物（尤其是基於上述硫化產品）之最終物品，鞋底（較佳的是在（二氧化矽/聚合物）偶合劑，例如三乙氧基甲矽烷基丙基四硫化物，的存在下），地板覆蓋物，氣體阻隔物，阻燃材料以及還有工程部件，諸如索道輥，用於家用電器的密封件，用於液體或氣體管道的密封件，制動系統密封件，管（柔性的），護套（特別是電纜護套），電纜，引擎托架（engine support），電池隔膜，輸送帶，傳輸帶或，較佳的是，輪胎，特別是輪胎胎面（尤其是用於輕型車輛或用於重型貨車（例如卡車））。

【圖式簡單說明】

圖1指示根據說明書第16頁敘述所製備之樣本的孔隙分佈曲線。

【實施方式】

然而，以下實例說明本發明並不限制其範圍。

實例

實例1

將15 226升工業用水和465 kg在20°C下具有等於 1.230 ± 0.006 的密度的矽酸鈉（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比等於3.4）放置在一反應器中。

初始原料中矽酸鹽（以 SiO_2 表示）的濃度則為5.5 g/l。

然後在持續攪拌下使該混合物達到70°C。然後將硫酸（質量濃

申請專利範圍

1. 一種沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有：
在100與240 m^2/g 之間的BET比表面積，
在100與240 m^2/g 之間的CTAB比表面積，
按重量計至少0.15%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），
在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.70的物體細微性分佈寬度 L_d （ $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ ），以及
小於0.65之孔隙分佈寬度 l_{dp} 。
2. 一種沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有：
在100與240 m^2/g 之間之BET比表面積，
在100與240 m^2/g 之間之CTAB比表面積，
按重量計至少0.15%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），
按重量計至少0.20%之鋁（Al）含量，
在超音波解附聚之後由XDC細微性分析測量的至少0.70的物體之細微性分佈寬度 L_d （ $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ ），以及
小於0.65之孔隙分佈寬度 l_{dp} 。
3. 一種沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有：
在100與240 m^2/g 之間之BET比表面積，
在100與240 m^2/g 之間之CTAB比表面積，
按重量計至少0.15%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），以及
小於0.49之孔隙分佈寬度 l_{dp} 。
4. 一種沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有：

在100與240 m²/g之間之BET比表面積，

在100與240 m²/g之間之CTAB比表面積，

按重量計至少0.15%的以總碳表示的多元羧酸 + 相應的羧酸酯之含量（C），

按重量計至少0.20%之鋁（Al）含量，以及

小於0.49之孔隙分佈寬度ldp。

5. 如申請專利範圍第2和4項中任一項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有按重量計至少0.30%之鋁（Al）含量。
6. 如申請專利範圍第2或4項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有在0.4與3.5之間藉由下式定義的比率（R）：

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

其中：

N係每多元羧酸的羧酸官能團之平均數，

C_T係該一種或多種多元羧酸之碳含量，

M_{Al}係鋁之分子量，

M_{Ac}係該一種或多種多元羧酸之分子量。

7. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有這樣的孔分佈使得由直徑在175與275 Å之間的孔所產生之孔體積表示至少55%的由直徑小於或等於400 Å的孔所產生之孔體積。
8. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有小於52 mJ/m²之表面能分散分量γ_s^d。
9. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之沈澱二氧化矽，其特徵在於它具有按重量計大於6%之水吸收。
10. 一種用於製備如申請專利範圍第1至9項中任一項之沈澱二氧化

矽之方法，該方法係包含矽酸鹽與酸化劑之間的沈澱反應，由此獲得了沈澱二氧化矽之懸浮液之類型，其特徵在於它包括以下步驟：

該沈澱反應係以下列方式進行：

(i) 形成一包含參與該反應的鹼金屬M的總量的一部分之初始原料，矽酸鹽（以 SiO_2 表示）在所述初始原料中的濃度為小於20 g/l，

(ii) 將酸化劑添加到所述初始原料中，直到存在於所述初始原料中的 M_2O 的量的至少50%被中和，

(iii) 將鹼金屬M矽酸鹽和酸化劑同時添加到該反應介質中，使得添加的矽酸鹽（以 SiO_2 表示）的量/存在於該初始原料中的矽酸鹽（以 SiO_2 表示）的量之比率為大於4並且不超過100，

(iv) 停止添加該矽酸鹽，而繼續將該酸化劑添加到該反應介質中，直到獲得了在2.5與5.3之間的該反應介質之pH值，

過濾所獲得的二氧化矽懸浮液，

使在過濾之後獲得的濾餅經受一液化操作，

乾燥由此獲得的具有按重量計不超過25%之固體含量之濾餅，

所述方法的特徵在於將至少一種多元羧酸添加到該濾餅中，或者在該液化操作期間，或者在該液化操作之後且在該乾燥步驟之前。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中，在該液化操作期間，將至少一種多元羧酸添加到該濾餅中。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中在該液化操作之後將至少一種多元羧酸添加到該濾餅中。
13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該液化操作包括添加至少一種鋁化合物。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中，在該液化操作期間，將至少一種多元羧酸和至少一種鋁化合物同時添加到該濾餅中。
15. 如申請專利範圍第13項之方法，其中，在該液化操作期間，在添加至少一種多元羧酸之前將至少一種鋁化合物添加到該濾餅中。
16. 如申請專利範圍第13項之方法，其中在該液化操作之後將至少一種多元羧酸添加到該濾餅中。
17. 如申請專利範圍第10至16項中任一項之方法，其中所述多元羧酸選自直鏈或支鏈的、飽和或不飽和的含有從2至20個碳原子之脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸。
18. 如申請專利範圍第10至16項中任一項之方法，其中將一多元羧酸之混合物添加到該濾餅中。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該多元羧酸之混合物包含以下酸：己二酸、戊二酸以及琥珀酸。
20. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該多元羧酸之混合物包含以下酸：甲基戊二酸、乙基琥珀酸以及己二酸。
21. 一種如申請專利範圍第1至9項中任一項之沈澱二氧化矽之用途，其係作為聚合物的增強填充劑。
22. 一種如申請專利範圍第1至9項中任一項之沈澱二氧化矽之用途，其係用於聚合物組合物中以降低該組合物之黏度。
23. 一種聚合物組合物，包含如申請專利範圍第1至9項中任一項之沈澱二氧化矽。
24. 一種包含如申請專利範圍第23項之至少一種組合物的物品，此物品由以下各項組成：鞋底，地板覆蓋物，氣體阻隔物，阻燃材料，索道輥，用於家用電器的密封件，用於液體或氣體管道的密封件，制動系統密封件，管，護套，電纜，引擎托架，電

池隔膜，輸送帶，傳輸帶或輪胎。

25. 如申請專利範圍第24項之物品，其中該物品係輪胎。