

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02127463.0

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264933C

[22] 申请日 2002.8.2 [21] 申请号 02127463.0

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 4 [33] DE [31] 10138490.4

[71] 专利权人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 U·沙赫特利 C·潘茨

R·施莫尔

审查员 田 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有高白度和特低吸湿性的疏水性沉淀二氧化硅

[57] 摘要

本发明涉及一种疏水性沉淀二氧化硅, 具有极高的白度和特低的吸湿性。该疏水性沉淀二氧化硅特别是通过用硅油涂敷和氧化性退火制备的。

1. 一种疏水性的沉淀二氧化硅，其特征在于具有下列特性：
 - 碳含量 $>3.1\%$
 - 甲醇可湿润性 $>60\%$
 - 反射率 $>94\%$
 - BET/CTAB 比 >1 和 <3
 - DBP - 吸收 $<230\text{g}/100\text{g}$
 - BET - 表面积 $50-110\text{ m}^2/\text{g}$
 - CTAB - 表面积 $>30\text{ m}^2/\text{g}$
 - 在 30°C 和环境湿度 30 的水蒸气吸收 $1.1 \pm 0.2\%$
 - 在 30°C 和环境湿度 70 的水蒸气吸收 $1.4 \pm 0.3\%$
2. 权利要求 1 的疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于 Sears 数 <1.6 。
- 5 3. 权利要求 1 或 2 的疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于 pH 值为 $5.0-9.0$ 。
4. 权利要求 1 或 2 的疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于水含量 $<2\%$ 。
5. 权利要求 1 或 2 的疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于电导率
- 10 $<150\text{ }\mu\text{S}$ 。
6. 权利要求 1 或 2 的疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于灼烧损失 $>3\%$ 。
7. 一种制备疏水性沉淀二氧化硅的方法，其特征在于，
 - a) 制备由有机聚硅氧烷衍生物和沉淀二氧化硅组成的混合物，
 - 15 b) 在 $10-150^\circ\text{C}$ 下整备混合物 $0.5-72$ 小时，
 - c) 在 300°C 下用氧化性气体进行氧化性退火。
8. 权利要求 7 的方法，其特征在于，方法步骤 a) 通过将有机聚硅氧烷衍生物加到水含量为 $1.0-80\%$ 的沉淀二氧化硅中进行。
9. 权利要求 7 的方法，其特征在于，方法步骤 a) 通过将有机聚
- 20 硅氧烷衍生物加到水含量为 $70-90\%$ 的沉淀二氧化硅上并接着分离固体和水来进行。
10. 权利要求 7 的方法，其特征在于，方法步骤 a) 是通过将沉淀二氧化硅或含水沉淀二氧化硅和有机聚硅氧烷衍生物一起加到旋 -

闪-干燥器中进行。

11. 权利要求 7 的方法，其特征在于，方法步骤 a) 是通过使沉淀二氧化硅与按方法步骤 a) 和 b) 得到的已整备过的沉淀二氧化硅相混合来进行。

5 12. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，方法步骤 b) 通过在 100-150℃下的 0.5-2 小时的热处理来进行。

13. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，方法步骤 b) 通过在室温下贮存至少 48 小时来进行。

14. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，氧化性气体包括
10 Cl_2 、 NO_2 、 N_2O_5 、 NO 、 N_2O 、 O_3 、 O_2 、 Br_2 和/或 F_2 。

15. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，氧化性气体还包括惰性气体。

16. 权利要求 7 的方法，其特征在于，氧化性气体是空气或惰性气体与空气的混合物。

17. 权利要求 15 的方法，其特征在于，氧化性气体在惰性气体
15 中，其含量至少为 1 体积%。

18. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，氧化性气体还含
达 80 体积%的水。

19. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，方法步骤 a)、b)
20 或 c) 中之一连续进行多次。

20. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，方法步骤 a) 和
b) 连续进行多次。

21. 权利要求 7-11 之一的方法，其特征在于，方法步骤 a)、b)
和 c) 连续进行多次。

22. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅作为聚合物中的
25 填料的应用。

23. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅在弹性体和密封
组合物中的应用。

24. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅在硅橡胶配方中
30 的应用。

25. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅在去泡沫剂中的
应用。

26. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅在助流剂中的应用。

27. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅作为载体物质的应用。

5 28. 权利要求 1-6 之一的疏水性二氧化硅作为防粘连助剂的应用。

29. 权利要求 1-6 之一的疏水性二氧化硅作为杀虫剂或作为杀虫剂载体材料的应用。

30. 权利要求 1-6 之一的疏水性沉淀二氧化硅在轮胎中的应用。

10

具有高白度和特低吸湿性的疏水性沉淀二氧化硅

发明领域

- 5 本发明涉及一种疏水性沉淀二氧化硅，它具有特别低的吸水性、高的白色和在对硅硫化橡胶有高增强作用的硅橡胶配方中具有低的增稠特性。

背景技术

- 10 用有机硅化合物如有机聚硅氧烷处理细碎固体、金属氧化物和硅酸盐例如从 DE 3085905 中是已知的。该热处理过程是在氮的惰性气氛中进行。另外，从 DE 2435860、DE 2242728 和 DE 2513608 中已知疏水性硅酸盐。

- 15 在这些文件中，亲水性硅酸盐和沉淀二氧化硅经疏水化，即用有机硅化合物与硅酸盐和沉淀二氧化硅反应。作为疏水剂可使用如有机卤代硅烷或有机聚硅氧烷化合物。

- 20 在 DE 2628975 和 DE 2729244 中描述了疏水二氧化硅的制造，其中使具有低吸水性亲水沉淀二氧化硅与硅油或二甲基二氯硅烷反应。在 DE 2628975 的方法中，是将疏水剂（硅油）加到干的沉淀二氧化硅中来完成反应，在 DE 2729244 的方法中，将疏水剂（二甲基二氯硅烷）直接加到沉淀二氧化硅的悬浮物中。对这两种情况，在疏水化步骤后接着在高温，即 200-400℃ 下进行退火。

- 25 该方法的缺点是以这种方式疏水化的沉淀二氧化硅在所需的过程-温度下会变色。该二氧化硅的变色在其加入到硅橡胶配方中即加到这种疏水性的二氧化硅到硅橡胶配方或硅油基的消泡沫剂混合物中时特别会引起明显干扰。

反射率可作为变色的量度。在反射测量时，研究了试样的漫反射能力。试样的漫反射能力越高，其反射率就越高，因此试样有更高的白度。

- 30 通常，沉淀二氧化硅的反射率最大为 97%。本发明的目的是实施二氧化硅的疏水化，使原始二氧化硅的反射率保持在理想的范围内。

当沉淀二氧化硅经强的疏水化,即具有高的甲醇可湿润性和高的碳加载时,特别会发生变色。但是,这种特性常常是希望的(例如在硅橡胶配方中)。

已知方法的另一缺点是,仅仅有限量的疏水剂共价地键合在二氧化硅上。但恰在硅橡胶配方中,高的碳加载是希望的,因为对化合物的流变特性如增稠即低液性限度和低粘度有决定性的改进。

所谓的DBP-数可作为增稠的量度。DBP-数表示二氧化硅对DBP的吸收能力。测量方法指出在100g试样中有几g DBP含量时会出现搅拌机中有突变的力增加。

在存在的硅烷醇基过量时,采用二有机二氯硅烷或二有机二氯硅烷的水解产物或用相应的对存在的硅烷醇不能达到高的碳加载,因为全部有机硅化合物不再以共价键合到二氧化硅上。在带有部分不是共价键合的疏水剂的疏水化的二氧化硅情况下,存在该分子具有明显迁移率,在许多应用中这是很有害的(例如在用于医学目的或对食品无危害的日用品的硅橡胶的应用中)。

现有技术方法的另一缺点是,在疏水性二氧化硅上引入的在硅橡胶配方中起强增稠作用的碳含量较低,其值低于3.1%。在DE 2628975中,列出了关于在硅橡胶配方中疏水性沉淀二氧化硅的试验数据,其中,疏水性沉淀二氧化硅以高的重量份被使用。由其表明,当橡胶中疏水性二氧化硅的含量为15%时,二氧化硅的自流动性能消失,含量为20%,不再是可流动的化合物。在所有表中可清楚地看到,其所有机械特性随增加填料含量均有所改进。因此希望配制一种硅橡胶配方,它具有高的疏水性二氧化硅成分以改进机械特性,同时仍是可流动的。

发明内容

本发明的目的是制备一种沉淀二氧化硅,它具有高的共价键合的碳加载、低的吸水性、在硅橡胶配方中有良好增强特性的低增稠效果。意外地发现,通过聚硅氧烷在亲水性二氧化硅上的分布并接着进行整备和氧化性退火可制得具有所需特性的疏水性二氧化硅。

因此本发明的目的是提供一种疏水性二氧化硅,其具有下列特征:

- 碳含量	>3.1 %
- 甲醇可湿润性	>60 %
- 反射率	>94 %
- BET/CTAB 比	>1 和 <3
- DBP - 吸收	<230g/100g
- BET - 表面积	50-110 m ² /g
- CTAB - 表面积	>30 m ² /g
- 水蒸气吸收 (30℃和环境湿度 30)	1.1 ± 0.2 %
- 水蒸气吸收 (30℃和环境湿度 70)	1.4 ± 0.3 %

所述优选范围可彼此独立地调节。

本发明的疏水性二氧化硅还彼此独立地具有下列特征：

- Sears 数	<1.6
- pH 值	5-9
- 水含量	<2 %
- 电导率	<150 μS
- 灼烧损失	>3 %

电导可低于 100、60、30 或甚至低于 20 μS。

本发明的目的还提供一种制备疏水性二氧化硅的方法，该方法包

5 括下列步骤：

- a) 制备由有机聚硅氧烷衍生物和沉淀二氧化硅组成的混合物，
- b) 在 10-150℃下整备混合物 0.5-72 小时。
- c) 在 300℃下用氧化性气体进行氧化性退火。

本发明的沉淀二氧化硅有下列特征：

- 10 - 特别高的白度 (反射率超过 94 %)
- 在空气中超过 300℃下无变色
- 特别低的吸水性，其与热解法二氧化硅相同
- 非常均匀的疏水化，即陡的甲醇可湿润性曲线
- 高的甲醇可湿润性 (>60 %)
- 15 - 牢固键合的碳的高含量 (>3.1 %)
- 在硅橡胶中的低增稠作用
- 几乎不含离子型杂质，即低的电导率 <150 μS
- 不含表面活性剂、乳化剂或有机溶剂，其会导致在高温下的

变色。

用于制备本发明二氧化硅的方法可在不使用溶剂（水除外）、乳化剂、表面活性剂或其它疏水剂中的表面活性分子部分的情况达到疏水剂的均匀分布，以致所得的二氧化硅具有低增稠特性，同时又不

变色。
本发明沉淀二氧化硅中疏水剂的良好分布和高度的疏水化导致在硅橡胶配方中的非常低的增稠，甚至长期贮存也不会增稠，同时硫化橡胶具有好的机械和光学特性。

本发明的二氧化硅优选采用聚硅氧烷制备，以致在退火之后仅甲基是所含的有机残余物，这与具有非常高的热载容量（在 300℃ 的空气下不会变色）有关。

本发明方法可疏水化具有低硅烷醇基密度的硅胶（Sears 数作为硅烷醇基数量的量度，即酸滴定时的碱消耗。用 BET - 表面积可比较硅烷醇基的密度），并可得到有高白度（>94% 反射）的本发明的二

氧化硅。
本发明的疏水性沉淀二氧化硅的非常低的吸水性可通过选择有非常低的硅烷醇密度的沉淀二氧化硅和通过用有机硅化合物的非常均匀的疏水化来实现。用相对于 BET - 表面积的 Sears 数来表示硅烷醇密度的量度。

在本发明方法中所使用的反应条件未导致碳化，并且几乎未导致变色。因此重要的是，亲水性的原始二氧化硅不含有有机杂质，否则会

增加变色。因为通过退火形成的在过程条件下气化的裂解产物在氧化性气氛下也会导致变色，所以重要的是，通过足够的气体通入量使裂解产物与产品分离。
液态聚硅氧烷，优选粘度为 30 - 100 cSt 的聚二甲基硅氧烷的应用，可在原始二氧化硅上有最佳分布。在氧化性反应条件下，该所采用的聚二甲基硅氧烷会树脂化。这有很大的优点，即使液态的疏水剂在二氧化硅上分布并使其固定。通过氧化性退火，键合的碳量明显增加。

附图简介

图 1 为本发明的二氧化硅的甲醇可湿润曲线，其陡度表明发生均

匀的疏水化。

图 2 为通常的疏水性二氧化硅的甲醇可湿润性,它未经本发明的退火整备。

5 高的碳加载和高的甲醇可湿润性对硅橡胶配方中二氧化硅的特性有决定性地改进。吸湿性的进一步下降使硅橡胶配方在高于 100℃下可无压硫化,因为在硫化橡胶中无有害的蒸汽泡出现。本发明的高含碳的二氧化硅显示出硅橡胶配方中显著改进的流变特性,即它仅有小的增稠作用,并且具有低的液性限度。小的增稠作用使制备可流动的硅橡胶配方,该配方中充填有远高于 20%的疏水性沉淀
10 二氧化硅,并且仍能以注模方法进行加工。另外,高的充填度不导致硫化橡胶有改进的机械性能。

本发明的疏水性沉淀二氧化硅可应用下列方面:

1. 在硅橡胶配方中作为填料

15 本发明的二氧化硅可不经进一步疏水化用于所有硅橡胶中。低的吸水性可在高温交联体系如 LSR 硅橡胶和 HTV-硅橡胶中抑制蒸汽生成,并可得到无孔硫化橡胶。低的 DBP-数值导致低的化合物粘度,它适用于 LSR-化合物和 RTV2-化合物中。这些化合物具有高的可贮存性,抑制了所谓的后硬化现象。本发明的二氧化硅由于其低的吸湿性也可用于空气湿度硬化体系如 RTV-1 化合物。该化合物
20 同样具有高的可贮存性。因为本发明的二氧化硅的湿含量明显下降,所以在贮存时抑制了不希望的硬化。

25 由于该二氧化硅的高白度,所以可制备很白的硫化橡胶。二氧化硅的低吸水性导致硫化橡胶的低吸湿性。因此产生高的电阻和提高了特别是在高温下的老化稳定性。这种特性在电绝缘和密封中特别有用。

2. 作为去泡沫剂组分

从 DE 2829906、DE 2829906、US 4377493、DE 3411759、US 4344858 和 WO 95/05880 中已知疏水性二氧化硅在去泡沫剂配方中的应用。本发明二氧化硅的高疏水性和甚至对较大分子的易接近性
30 对高的去泡沫效能是有利的。此外,本发明二氧化硅的高疏水性提供了高的碱稳定性,并且特别在碱性介质中导致显著高的使用寿命。

本发明二氧化硅的高反射率提供了受欢迎的无变色的去泡沫剂配方，特别是在基于矿物油和硅油的配方中。

3. 作为助流动剂

已知疏水性的二氧化硅作为助流动剂的应用（如 Degussa 公司的关于沉淀二氧化硅和硅酸盐的系列丛书）。由于本发明二氧化硅的低吸水性，特别适用于作为水解敏感物质的助流动剂。本发明二氧化硅的高反射率是其另一个优点。

本发明的二氧化硅也可用作载体物质，特别是对于杀虫剂的载体、用作杀虫剂本身、用于抗粘连助剂或用作空气湿度硬化硅橡胶中的填料。

本发明疏水性二氧化硅的制备按如下三步骤进行：

— 首先进行液态聚硅氧烷衍生物在二氧化硅表面上的物理预分布。如果预分布在水性介质即悬浮液中进行或二氧化硅水含量超过 70%，则这种方式是不稳定的。因此在预分布后必须快速过滤和/或经短时间干燥（例如旋闪干燥器、喷嘴塔干燥器）。这将保持有机聚硅氧烷小滴在二氧化硅上，并防止分离成水、硅油和二氧化硅。

— 然后通过有目的的整备步骤即方法步骤 b) 来进一步改进疏水剂的分布，并达到聚硅氧烷衍生物在二氧化硅表面的结合。甚至在水性介质中该分布也是稳定的。在方法步骤 b) 之后，聚硅氧烷衍生物不再从二氧化硅上离析。经如此整备的二氧化硅在碳含量 ≥ 3.1 情况下连续调节到甲醇可湿润性到 55%。在该方法步骤后，BET/CTAB 的比例 < 1 。认为聚硅氧烷在二氧化硅上的键合是通过在聚硅氧烷分子的硅氧烷桥和二氧化硅表面的硅氧烷基之间形成多氢键实现的。

— 接着在氧化性气氛中退火，它抑制变色现象，提供疏水剂的共价键合，可能通过形成气态裂解产物，进一步提高疏水剂的分布。在氧化性气氛下的退火有助于聚硅氧烷的树脂化，以致更多量的疏水剂共价固定在二氧化硅上。BET/CTAB 的比例反过来并 > 1 。

所有的有机硅烷或有机卤素硅烷可用作有机聚硅氧烷衍生物，通常可用于沉淀二氧化硅的疏水化。

本发明方法的方法步骤 a) 可用下列方案实施：

— 将有机聚硅氧烷衍生物加到其水含量为 1.0-80 重量%，优选 20-60 重量%的沉淀二氧化硅中。

- 将有机聚硅氧烷衍生物加到沉淀二氧化硅的分散体中，即例如使用 Rhein-Hütte 混合器或 Kothof-Mischsirene 或 Ultra-Turrax 用酸沉淀硅酸盐之后。这要求快速过滤或短时间干燥（旋闪干燥器、喷雾干燥器、喷嘴塔干燥器）。

- 5 - 将有机聚硅氧烷衍生物加到其水含量为 77 - 99 重量 % 的沉淀二氧化硅中，接着将固体与水分离。分离可采用过滤、喷嘴塔、旋闪或其它快速干燥来完成。水含量越高，分离要进行得越快。要避免离析。

10 - 同时将沉淀二氧化硅或含水二氧化硅和有机聚硅氧烷衍生物加入旋 - 闪 - 干燥器中。

- 干燥的沉淀二氧化硅与原硅氧烷混合，例如在 Gericke 混合物中混合）。

15 另一可能性是首先制备母料，即按方法步骤 a) 和 b) 得到的经整备的沉淀二氧化硅，并与（亲水性）或含水的沉淀二氧化硅（例如滤饼、二氧化硅悬浮体或二氧化硅分散体混合。

该亲水性沉淀二氧化硅的含水量可在上述提到的范围内变化。

原料二氧化硅可用例如 1:1-1:3 的重量比与硅油如 DOW CORNING (R) 200 FLUID 50 CS (50 mPas 的二甲基聚硅氧烷以三甲基甲硅烷基封端，碳含量约为 33 %) 涂敷（步骤 a)）。所得粉末在高于 100
20 °C 下整备例如半小时以上。整备（步骤 b)）进行到所得材料是水可湿润的（甲醇可湿润性 < 20，甲醇可湿润性的定义参看测量方法），但这时当将其加入到水中时不会有二氧化硅和硅油之间的相互分离（步骤 b) 后直接接步骤 c)，那时优选甲醇可湿润性 > 20)。通过将母料（例如 50 重量 % 二氧化硅和 50 重量 % 硅油）与水性二氧化硅
25 分散体或二氧化硅悬浮体混合形成稳定混合物，这时硅油不再与二氧化硅分离。总的混合物通常含 1 重量份硅油，约 4 - 8 重量份二氧化硅和 20 - 60 重量份水。为了制备这种悬浮物，例如可将母料（如 50 % 二氧化硅和 50 % 硅油）与约 10 - 16 倍量的滤饼（固含量约为 20 %）和约 10 - 20 倍量的另外的水强烈混合。这种程序的优点在于，
30 水可湿润的母料（含直到 75 % 的疏水性有机聚硅氧烷）被直接以非常细的和稳定的分布在二氧化硅沉淀悬浮体或二氧化硅料中，不需加入乳化剂或表面活性剂。该混合物经干燥或过滤和接着干燥后，

重新整备所得的含有机聚硅氧烷的二氧化硅（步骤 b））。

这些步骤可各自进行，需要时可进行预先的研磨。但研磨不应在涂敷 a) 之前进行。还可接续地进行多个这些方案，即多个相同的或不同的方案。也可考虑下面的本发明的实施方案：

- 5 - 方法步骤 a)、b) 和 c) 中之一多次（2-5 次）连续进行。
- 方法步骤 a) 和 b) 多次（2-5 次）连续进行。
- 所有方法步骤 a)、b) 和 c) 多次（2-5 次）连续进行，即多次运行该方法。

方法步骤 b) 优选地经 100-150℃ 热处理 0.5-2 小时。经整备
10 后，部分疏水性和二氧化硅的甲醇可湿润性为 20% 或更大。基本上可区分为湿疏水化和干疏水化。

湿疏水化意指硅酸盐原料为含水二氧化硅悬浮体、二氧化硅料或高含水的二氧化硅滤饼，其涂敷以相应的疏水剂，如 DE 2729244 中所描述的带有有机卤素硅烷的沉淀悬浮体。

15 干疏水化意指硅酸盐原料为具有 1-75% 的不同含湿量的二氧化硅粉末，其涂敷相应的疏水剂。该方法描述于 DE 2628975 中。

为制备本发明的二氧化硅，使用有机聚硅氧烷衍生物；但也可使用另外的硅化合物，该硅化合物在所选定的反应条件下能反应生成有机聚硅氧烷（例如在水介质中的二氯二甲基硅烷）。

20 有机聚硅氧烷衍生物或其前体可作为疏水剂，例如下列组成的化合物： $R_{4-n}SiX_n$ ($n=1, 2, 3$)， $[SiR_xX_yO]_z$ ($0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 2, 3 \leq z \leq 10, x+y=2$)， $[SiR_xX_yN]_z$ ($0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 2, 3 \leq z \leq 10, x+y=2$)， $SiR_nX_mOSiR_oX_p$ ($0 \leq n \leq 3, 0 \leq m \leq 3, 0 \leq o \leq 3, 0 \leq p \leq 3, n+m=3, o+p=3$)， $SiR_nX_mNSiR_oX_p$ ($0 \leq n \leq 3, 0 \leq m \leq 3, 0 \leq o \leq 3, 0 \leq p \leq 3, n+m=3, o+p=3$)， $SiR_nX_m[SiR_xX_yO]_zSiR_oX_p$ ($0 \leq n \leq 3, 0 \leq m \leq 3, 0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq o \leq 3, 0 \leq p \leq 3, 1 \leq z \leq 10000, n+m=3, x+y=2, o+p=3$)。在这些化合物中，包括线性、环状和分支的硅烷、硅氮烷、硅氧烷化合物。R 包括烷基和/或芳基，它们可用官能基如羟基、氨基、聚醚如环氧乙烷和/或环氧丙烷、和卤化物基如氟化物基所取代。
25 R 也可含如羟基、氨基、卤化物基、烷氧基、链烯基、炔基和芳基及含硫的基团。X 包括反应性基如硅烷醇基、氨基、硫醇基、卤化物基、烷氧基、链烯基和氢化物基。
30

优选使用组成为 $\text{SiR}_n\text{X}_m[\text{SiR}_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}_o\text{X}_p$ ($0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq o \leq 3$ 、 $0 \leq p \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 10000$ 、 $n+m=3$ 、 $x+y=2$ 、 $o+p=3$) 的线性聚硅氧烷, 其中 R 优选为甲基。

特别优选使用组成为 $\text{SiR}_n\text{X}_m[\text{SiR}_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}_o\text{X}_p$ ($0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq o \leq 3$ 、 $0 \leq p \leq 1$ 、 $1 \leq z \leq 1000$ 、 $n+m=3$ 、 $x+y=2$ 、 $o+p=3$) 的聚硅氧烷, 其中 R 优选为甲基。但是, 根基所选用的本发明的方法, 也可使用无官能基的低挥发性的聚硅氧烷。

由于在有机聚硅氧烷衍生物中存在有某些官能基, 所以会形成盐和低分子量物质如 NH_3 、胺、醇等, 它们会导致有害的杂质。这里, 10 硅烷醇官能化的聚硅氧烷是一个重要的例外, 因为仅水作为杂质形成, 水在所选的工艺条件下易于除去。

疏水剂宜包括甲基封端的聚二甲硅氧烷, 特别是粘度为 30 - 100 mPas, 优选 40 - 60 mPas 的聚二甲基硅氧烷。合适的聚硅氧烷油例如是 DOW CORNING (R) 200 FLUID 50 CS。

15 因为上述疏水剂是低挥发性的化合物, 所以毛细管力和在液/固相界面的扩散过程对疏水剂在二氧化硅表面上的预分布起重要作用。

虽然优选使用的疏水剂在热处理过程中有一定的挥发性, 但其液/固分布仍是重要的。由此, 物理预分布、整备和退火之间是不同的。

20 退火, 即方法步骤 c) 在至少 300°C, 优选在大于 350°C, 更优选大于 360 - 370°C 下用氧化性气体进行。该气体可以是空气、 Cl_2 、 NO_x 、(NO_2 、 N_2O_5 、 NO 、 N_2O)、 O_3 、 O_2 、 Br_2 、 F_2 或这些气体与其它惰性气体如 CO_2 、 N_2 或燃烧器废气的混合物, 在每一情况下优选不小于 1 体积 %。

25 此外, 氧化性气体任选地可含有达 80 体积 %, 优选达 50 体积 %, 特别优选 20 - 40 体积 % 的水。

在每种情况下, 要提供良好的气体通过量, 使气体尽可能达到每个二氧化硅颗粒。为此, 金属栅炉、隔焰炉或带式反应器是合适的。

在隔焰炉中, 床料高为 1 - 2 cm。

30 可以组合采用多个这类反应器类型。该方法可间歇或连续地进行。

下面将借助实例详述在带式反应器和隔焰炉中的条件。

颗粒床料的退火

退火是在较高的工艺气通过量 ($>5\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{kg}$, 经工艺气输入能量) 情况下, 通过聚硅氧烷处理过的二氧化硅的料床进行。为此, 二氧化硅必须经预先颗粒化。因为通过工艺气输入能量, 所以较易避免局部过热。虽然高的工艺气体积导致工艺气中的裂解产物浓度低, 这不会通过气相引起不良的疏水化, 因为在颗粒物中的裂解产物浓度比颗粒物之间的高。但是, 过量的裂解产物易于从颗粒物排出, 以致可得到最佳疏水化的高白度产品。这类反应器可在氧浓度为 4 - 21 % 的条件下安全运行。球形颗粒优选的颗粒大小为 2 - 20 mm, 小片颗粒的大小为 2 - 20 mm 宽和 2 - 40 mm 长。颗粒床退火可间歇或连续 (带式反应器中) 运行。

在 320 - 400°C 下, 退火时间为 0.15-3.5 小时, 持续 0.15-4 小时。

反应器大小从实验室规模 (100 g 范围/加料), 经由中间工厂规模 (100 kg 范围/加料) 到生产规模 ($>100\text{ kg}$ 范围/加料)。

在采用这类反应器时, 在退火之后通常接有颗粒研磨。

在隔焰炉中退火

涂敷有聚硅氧烷的二氧化硅优选在平盘上进行, 其料床高 2 cm。退火在空气中完成。所选的料床高度一方面保证料床内部有足够高的裂解产物浓度 (这可借助气态裂解产物达到良好的疏水化), 另一方面还可使多余的裂解产物能无阻碍地逸出。

隔焰炉中的退火可在 330 - 380°C 下持续从至少 15 分钟到最多 4 小时内完成。

疏水性的二氧化硅在整备或退火之后还可任选地经研磨处理。但涂敷步骤 a) 之前的研磨是不合适的, 它会导致有不均匀疏水化的低等级产物。

在任选的研磨之后, 得到 $d_{4.3}$ 为 8-25 μm , 优选 8 - 15 μm 的二氧化硅。

本发明的还一个目的是本发明的沉淀二氧化硅在硅橡胶配方、弹性体混合物、聚合物 (如 PVC、聚氨酯)、轮胎或密封组合物中作为填料的应用以及作为去泡沫剂或助流剂的应用。

为了完全展现硅橡胶配方中的机械性能，其中需加入增强填料。对此，通常应用高分散性的二氧化硅。由于LSR-硅橡胶配方（液态硅橡胶），特别是注模方法中易于机加工，所以HTV-硅橡胶配方（高硫化橡胶）越来越多地由LSR-硅橡胶配方所取代。因此增强填料必须导致硫化橡胶中有良好的机械性能，同时不影响硅橡胶配方的流变特性。在混合以后，硅橡胶配方必须是可流动性的，并且在较长贮存后不应有后硬现象。

HTV-硅橡胶配方和LSR-硅橡胶配方要在远高于100℃的温度下加工。由此在硅橡胶配方中含水的填料会导致有害的蒸汽泡形成。在空气湿度硬化的硅橡胶配方中，填料的太高水含量会导致贮存过程中不希望的硬化。因此，吸水特性，即在不同的相对大气湿度下的吸收的水量是填料可加工性的量度。

蒸汽泡形成的问题特别在亲水性沉淀二氧化硅的情况下出现。甚至疏水性沉淀二氧化硅通常也未显示出热解法二氧化硅的低吸水特性。

但是，本发明的疏水性沉淀硅胶显示有与热解法二氧化硅相同的吸水特性，并且不变色，此外在硅橡胶配方中显示出低增稠特性。

这些特性是由所用的原始二氧化硅的类型和疏水类型得到的。原始二氧化硅优选的是沉淀二氧化硅，它具有非常低的硅烷醇基密度（在考虑到BET-表面积时的Sears数为硅烷醇基密度的量度）。原始二氧化硅的低硅烷醇基密度还可以在BET-表面积为160 m²/g时的低灼烧损失为3.0 ± 0.5来说明。

对在几乎200℃并在引入空气情况下进行加工的硅橡胶混合物，重要的是在二氧化硅上没有在这种强度下及有氧引入时会变色的有机组分。仅含甲基、苯基、碳氟化物或碳氟氢化物作为有机基的有机硅化合物，甚至在有大气氧存在的情况下也是特别对温度稳定的。但为了有效地裂解硅氧烷化合物的稳定的硅氧烷桥键并共价地与二氧化硅键合，温度需大于300℃。在该高温下，硅氧烷化合物，特别是在低硅烷醇基密度的沉淀二氧化硅情况下通常会导致在二氧化硅上的变色现象。本发明的方法可抑制变色。该变色现象可采用基于漫反射的光学测量方法通过反射测量来测定。如果反射率>94%，则填充有二氧化硅的硅橡胶化合物显示纯白色。因为二氧化硅

和硅橡胶的折射率相近，在硅橡胶中填料二氧化硅的甚至最小的杂质和变色都会明显可见。93%的反射率已经导致硅橡胶中有肉眼可见的变色，虽然未加入的二氧化硅粉末对观察者来说是纯白的。

通过在室温或仅稍升温的条件下将本发明的二氧化硅与二有机聚硅氧烷和需要时另外的物质相混合，在加入交联剂后可制备可硬化成弹性体的组合物。本发明的二氧化硅有低的增稠作用，以致该化合物可以LSR-体系在注模机上加工。该混合可以已知的方式例如在机械混合器中实现。

本发明所用的填料的用量按硬化成弹性体的组合物计为5-50重量%，优选达40重量%。在HTV-有机聚硅氧烷弹性体情况下，使用量可达50重量%。

当然，可硬化成弹性体的组合物除含二有机聚硅氧烷、本发明的疏水性沉淀二氧化硅、交联剂和交联催化剂外，需要时还可含通常的、经常在可硬化成弹性体的组合物中应用的填料。这类物质如表面积低于 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 的填料如石英粉、硅藻土、还有硅酸锆和碳酸钙，还有未经处理的经热解产生的二氧化硅；有机树脂如聚氯乙烯粉末、有机聚硅氧烷树脂；纤维填料如石棉、玻璃纤维；以及有机颜料；可溶性颜料；香料；阻蚀剂；稳定组合物不受水影响的试剂如醋酸酐；延迟硬化剂如苯并三唑；增塑剂以及通过三甲基硅氧烷基端基封密的二甲基聚硅氧烷。

所援引的本发明的疏水性沉淀二氧化硅的物理-化学特性的组合导致了一种优异增强填料。与已知的沉淀二氧化硅相比，其明显低的平衡含湿量带来了加工时的优点，例如在无压硫化时，与采用已知的水化沉淀二氧化硅相比，可得到无孔的硫化橡胶。经最佳调节的pH值和低的DBP-数明显短的软面轧辊时间。低的电解质含量和低的湿含量的组合最终导致硫化橡胶的良好电性能。

在空气湿度硬化硅橡胶-密封组合物中，本发明的疏水性沉淀二氧化硅由于其小的含水量具有不硬化组合物可贮存性的优点。

下面的实施例应是对本发明的详细说明，不是对本发明的限制。

实施例：

作为硅酸盐原料，优选采用具有非常低的硅烷醇基密度的沉淀二

氧化硅，即低的碱耗/BET-表面积比、在近似相同的 BET-表面积时的较高 CTAB-表面积和高白色及高纯度。

原始二氧化硅的制备

- 5 在反应容器中加入 50.0 m^3 的水。在搅拌下慢慢向容器中加入 9.2 m^3 的水玻璃溶液和 $0.9 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ，在加入时维持混合物中的碱性 pH 值。水玻璃和 H_2SO_4 加入后，所得悬浮体的 pH 值处于碱性范围。将悬浮体酸化、过滤和且去离子水洗涤。疏水性的原始二氧化硅可优选通过短时间的干燥作用来实现干燥。下面是由此所得的干燥的
- 10 沉淀二氧化硅的数据：

BET-比表面积 [m^2/g]	150-170
CTAB-比表面积 [m^2/g]	150-170
105℃下 2 小时的基于干燥物质的灼烧损失 (DIN 55921) [%]	3 ± 0.5
5% (甲醇/水溶液) 的 pH 值 (DIN 53200)	6-7
电导率 (在 5% 含水分散体中) [μS]	<150
捣实密度 [g/l]	>250
Sears 数	<13

原始二氧化硅和聚硅氧烷的混合直到确定的碳含量，即混合比由为设定所需碳含量的计算比来确定。

1. 测量方法

15 1.1 甲醇可湿润性

其表面由不可水解的有机基改性的二氧化硅通常不被水所湿润。

- 但疏水性的二氧化硅可由甲醇/水混合物湿润。混合物中以重量 % 表示的甲醇的含量是改性的二氧化硅的疏水性量度。甲醇含量越
- 20 高，该物质的疏水作用更好。

测定程序：

在容量为 15 ml 的 6 个离心玻璃管中，每个管中加入经称重的 200 mg 的疏水性二氧化硅或硅酸盐，并在每个玻璃管中加入 8 ml

- 浓度递增的甲醇-水-混合物。该混合物甲醇浓度取决于预计的甲醇可湿润性。将离心玻璃管密封，并强烈摇动（10次上下摇动）。然后将该玻璃管在2500转/分的条件下离心5分钟，以分离湿润的二氧化硅-硅酸盐组分。该湿润的组分形成沉积物，其体积由离心玻璃管的刻度读取。在图上画出沉积体积与甲醇-水-混合物浓度的对应关系。该各个测量点形成曲线，其位置及斜率表征所试样品的疏水化程度。

仪器：

- 10 精密天平
离心机
有刻度的离心玻璃管
加料器

15 1.2 DBP - 吸收

DBP - 吸收（DBP数）是沉淀二氧化硅的吸收性量度，其按如下测定：

- 磷酸二丁酯 - 数用布雷本登塑料计测定。该DBP - 数是粉末状产物对液体的可吸收性或吸收能力的量度。该吸收能力与所试验材料的含湿量、粒度和称量有关。

仪器和试剂：

- 带画图仪的布雷本登塑料计
Metrohm公司的多次计量仪
25 磷酸二丁酯

程序

- 将12.5g二氧化硅放入布雷本登塑料计的捏和器中。在不停搅拌（捏和器桨片的转速为125转/分）下，按4ml/min的流量加入磷酸二丁酯。该混入仅需较小的力。在测定终点时，该混合物的可分散性不好。该现象以在刻度盘上显示的所需力的上升记录下来。当刻度接近300时，DBP计量自动关闭。

评价

DBP 的比重为 1.047 g/ml。DBP - 吸收基于无水干燥的物质。当采用有较高含湿量的沉淀二氧化硅, 并且在测定 DBP - 数之前不经干燥时, 该值要经下面的校正表校正。

5

磷酸二丁酯吸收的校正表 - 无水

% 水	% 水				
% 水	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

相应水含量的校正值加到实验测定的 DBP - 值上, 例如 5.8 % 的水含量意指在 DBP - 吸收上附加 33g/100g。

10

1.3 粒度

粒度是采用“Malvern Mastersizer”在乙醇中用超声波处理 5 分钟后测量。该测量自动进行, 并从体积分布提供平均粒度 $d_{4.3}$ 。

15

1.4 按 DIN 5033 测定标准色值 R_y

应用

用分光光度计 Datacolor 3890 测定二氧化硅、硅酸盐和沸石(粉末 - 悬浮物)的标准色值 R_y 。

测定程序:

待测的二氧化硅先研磨到平均粒径约为 $8-15\ \mu\text{m}$, 接着用粉末压机压成片。所需量取决于粉末的细度。引入粉末的量使压机盖板的达到其最后的螺纹线。

- 5 将试样放在测量仪下, 在可控电脑上选定测定 R_y 和 R_{460} 的菜单。输入试样标号后, 启动 “Space” 键进行测量。

在输入存储指令后, 打印测量值。

值的计算按下式自动进行:

$$y = \sum_{400}^{700} S(\lambda) * Y(\lambda) * R(\lambda)$$

10

其中: $Y(\lambda)$ 标准谱值函数
 $S(\lambda)$ 发光源的相对谱的辐射分布
 $R(\lambda)$ 试样的谱反射度。

- 15 1.5 二氧化硅、硅酸盐和疏水性二氧化硅的 Sears 数的测定

1. 应用:

在 pH 为 6-9 范围内用 0.1N KOH 滴定以测定游离 OH- 基。

2. 仪器

- 20 2.1 准确度为 0.01g 的精密天平
- 2.2 Mettler 公司的滴定仪 Memotitrator DL 70, 带有 10 ml 和 20 ml 的移液管, 1 个 pH 电极以及 1 个泵 (如 NOUVAG 泵, SP 40/6 型)
- 2.3 打印机
- 25 2.4 Mettler 公司的 250 ml 的滴定容器
- 2.5 Ultra-Turrax 8000-24000 转/分
- 2.6 恒温水浴
- 2.7 计量甲醇或去离子水的 2 个给料器, 10-100ml
- 2.8 计量去离子水的 1 个给料器, 10-50ml
- 30 2.9 1 个量筒, 100ml

2.10 IKA 通用磨碎机 M20

3. 试剂

3.1 甲醇，分析纯

5 3.2 氯化钠溶液 (250g 分析纯 NaCl 溶于 1000ml 去离子水中)

3.3 0.1N 盐酸

3.4 0.1N 氢氧化钠

3.5 去离子水

10 3.6 缓冲溶液，pH 为 7 和 9

4. 程序

4.1 试样制备

约 10g 样品在 IKA 通用磨碎机 M20 中研磨 60 秒

15 注意：因为仅非常细磨的样品才导致可再现的结果，所以必须严格遵守该条件

4.2 分析程序

4.2.1 称取按 4.1 制备的样品 2.50g，并将其加到 250ml 的滴定容器中

20 4.2.2 计量加入 60ml 的分析纯甲醇

4.2.3 在样品完全湿润后，加入 40 ml 去离子水

4.2.4 采用 Ultra Turrax 在 18000 转/分下分散 30 秒

4.2.5 用 100ml 去离子水将附在容器边缘和搅拌器上的样品颗粒冲到悬浮体中

25 4.2.6 在 25℃ 的恒温浴中恒温处理 (至少 20 分钟)

4.2.7 用 pH 为 7 和 9 的缓冲溶液标定 pH - 电极

4.2.8 按方法 S 911 在滴定仪 Memotitrator DL 70 中滴定样品。如果滴定过程不明显，接着进行重复测定。

30

打印出下列结果：

pH

V_1 单位为 ml/5g

V_2 单位为 ml/5g

5. 计算:

5

$$V_1 = \frac{V * 5}{E}$$

$$V_2 = \frac{V * 5}{E}$$

V_1 = 直到 pH 6/5g 物质时的 KOH 或 HCl 的 ml 数

V_2 = 直到 pH 9/5g 物质时的 KOH 的耗用 ml 数

E = 称量值

10

原理:

首先测定起始 pH 值,接着按结果用 KOH 或 HCl 将 pH 值调节到 6。
然后计量加入 20ml NaCl - 溶液。用 0.1N KOH 滴定到 pH 为 9。

Sears - 数

15



1.6 根据 DIN/ISO 787/11 测定捣实密度

测定程序:

20 在精密天平上称取 10g 待试验的样品,准确到 0.01g,加入到捣
实体积为 250ml 的带刻度的玻璃圆筒中。在 1250 次捣实后,读取捣
实材料的体积。

计算:

$$\text{捣实密度: } \text{g/l} = \frac{E \bullet 1000}{I}$$

25

E = 称量值 g

I = 体积 ml

仪器:

精密天平

- 5 捣实体积计, Engelsmann 公司, Ludwigshafen
250ml 刻度的玻璃圆筒, Engelsmann 公司, Ludwigshafen

备注:

- 在特定情况下, 材料在称重前经 500 μ m - 筛筛分或提高称重量。
10 这必须在实验报告中给出。

1.7 CTAB - 面积的测定

1. 应用

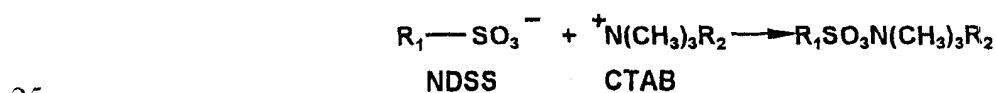
- 该方法基于 CTAB (N - 十六烷基三甲基溴化铵) 在也称为 “橡胶
15 活性表面” 的 “外” 表面上的吸附。

CTAB 的吸附在 pH=9 的水溶液中于搅拌及超声处理下进行。剩余的未吸附的 CTAB 通过滴定器用 NDSS (二辛基磺基琥珀酸钠) 反滴定测定, 其终点由溶液的最大浊度给出, 并由光电极测定。

- 为进行计算, 假设每 CTAB - 分子的所需面积为 0.35nm²
20 测定按 ASTM 3765 进行。

每一测定系列, 同时测定 VN3 型二氧化硅的标准试样。

2. 反应平衡: (反滴定)



3. 仪器:

- 3.1 磨碎机, 例如 Fabrikat IKA, M20 型
3.2 分析天平
3.3 磁搅拌器
30 3.4 磁搅拌子

- 3.5 滴定仪, 例如 METTLER, DL 55 型或 DL 70 型, 附有:
pH-电极, 例如 Fabrikat Mettler, DG 111 型
光电极, 例如 Fabrikat Mettler, DP 550 型
活塞式移液管, 20ml, 用于 NDSS 溶液
5 活塞式移液管, 10ml, 用于 0.1N 的 KOH
- 3.6 滴定烧杯, 100ml, 由聚丙烯制造
- 3.7 滴定玻璃容器, 150ml, 可用搭锁盖盖紧
- 3.8 埃伦迈厄瓶, 100ml, 可用螺纹盖或 NS 塞盖紧
- 3.9 超声浴
- 10 3.10 压滤器
- 3.11 硝酸纤维素膜过滤器, 孔大小为 $0.1\mu\text{m}$, 直径 47mm,
例如 Sartorius, 11358 型
- 3.12 滴定管, 5ml, 100ml
- 15 4. 试剂:
- 4.1 0.1N 的氢氧化钾
- 4.2 CTAB - 溶液, 0.0151 摩尔/l
5.50g CTAB 在 800ml 的玻璃烧杯中加热 (约 $30 - 40$
 $^{\circ}\text{C}$), 在搅拌 (磁搅拌器) 下溶于软化水中, 转入 1
20 升的容量瓶中, 在冷却到 $23 - 25^{\circ}\text{C}$ 后用软化水充至刻
度, 并转移到贮瓶中。
注意: 溶液贮存及测定需在 $\geq 23^{\circ}\text{C}$ 下进行, 因为 CTAB
在低于该温度时会结晶析出。该溶液应在使用前 10 -
14 天制备
- 25 4.3 NDSS 溶液, 0.00426 摩尔/l
将 1.895g NDSS (二辛基磺基琥珀酸钠) 在玻璃烧杯
中与约 800ml 的软水混合, 并用磁搅拌器搅拌, 直到
所有溶解为止。接着将溶液转移到 1 升的容量瓶中,
用软化水充至刻度并转移到贮瓶中。
- 30 NDSS - 溶液易受生物降解, 因此制备的溶液要很好地
密封, 并且贮存期不长于 3 个月。
CTAB - 溶液浓度假定是准确的: 0.0151 摩尔/l。

NDSS - 溶液浓度要每天进行“空白滴定”测定。

5. 程序

5.1 空白滴定 (NDSS - 溶液的浓度测定)

5.1.1 对 5ml CTAB - 溶液的 NDSS - 溶液的耗量在每一测量系列之前应进行 1 × 每天校核 (空白值)。

5.1.2 准确移取 5ml CTAB 溶液于滴定烧杯中。

5.1.3 加入约 50ml 软化水。

10 5.1.4 用滴定仪滴定至终点

每一空白滴定均重复测定, 如值不一致, 还要再次滴定, 直到得到可重复的结果。

5.2 吸附

15 5.2.1 颗粒和粗粒样品在磨碎机中研磨 (磨碎机的冲击刀必须是包覆的)。

5.2.2 在分析天平上准确称取 500mg 研磨过的样品, 准确到 0.1mg。

5.2.3 将称出的样品量定量转移到带有磁搅拌子的 150ml 的滴定容器中。

20 5.2.4 准确加入 100ml 的 CTAB 溶液, 用盖盖紧滴定容器, 用磁搅拌器搅拌 15 分钟。

5.2.5 将滴定容器旋接在滴定仪上, 并用 0.1 摩尔/l 的 KOH 将悬浮体的 pH 值调到 9.0 ± 0.05 。

5.2.6 将悬浮体在超声浴中处理 4 分钟

25 5.2.7 通过带膜的压滤器的过滤。

吸附时, 必须确保温度为 23 - 25℃。

5.3 滴定

30 5.3.1 取 5ml 滤出液到滴定烧杯中, 用软水补至约 50ml。

5.3.2 将滴定烧杯旋紧在滴定仪上。

5.3.3 按前述方法用 NDSS - 溶液滴定至最大浊度。

每一浊度均重复测定，当值不一致时，再进行滴定，直到出现可重复的结果。

6. 计算

5

$$m^2/g = (V_1 - V_2) * \frac{100 * E * 2 * 578.435}{V_1 * 1000}$$

$$m^2/g = (V_1 + V_2) * \frac{115.687 * E}{V_1}$$

$$m^2/g = (V_1 + V_2) * \frac{115.687}{V_1} * 5.5$$

V_1 = 空白样品（使用 5ml CTAB 时的 NDSS ml 数）

V_2 = 耗量（使用 5ml 滤出液时的 NDSS ml 数）

E = 称量值 g CTAB/1 (5.5g)

10

578.435 = 1g CTAB 所占据的面积 m^2

通常，测量值要校正到无水物质：

$$m^2/g = \frac{CTAB\ m^2/g * 100}{100 - \% H_2O}$$

15 如果校准样品的测量值与理论值的偏差大于 $3 \pm m^2/g$ ，则要重复该测量系列。

7. 说明

对于 1. 在文献中，NDSS（二辛基磺基琥珀酸钠）也称为 Aerosol OT

20

对于 pH 值 > 9 的样品，如 Extrasil，测定 pH 值但不校正，因为酸会改变表面积。

在滴定前，将光电极调节到 1000mV，它相应 100% 的透明度。

对于 3. 为测定给定的 CTAB - 溶液的不同体积,也可应用给料器或活塞步进移液管,只要经常对其进行刻度。

对于 4. 在 4.1 和 4.3 中所指的溶液也可以购买即可使用的溶液,例如从 Kraft 公司, Duisberg 购买。

5 电话 0203 - 58 - 3025

- 定货号 Nr. 6056.4 CTAB - 溶液, 0.0151 摩尔/l

- 定货号 Nr. 6057.4 NDSS - 溶液, 0.00423 摩尔/l

(以 2.5 升的玻璃瓶装)

10 对于 5.2.4 搅拌后未湿润的疏水样品,在 pH 值调节前用 ULTRA - TURRAX 仔细分散,以使其湿润。

对于 5.2.5 为进行 pH 调节,建议使用滴定仪,滴定按终点法进行。

对于 5.2.7 为进行过滤,使用压气瓶的氮气,入口压调至 4 - 6 bar。

15 对于 6. 在可能需要重复测量系列时,特别要注意,用于调节 pH 值的 pH 计也要重新刻度。

1.8 水蒸气吸收的测定(水蒸气等温线)

20 为测定水蒸气吸收,将样品在恒温(30℃)下暴露于不同的相对湿度中。等待建立恒重。

以完全干燥的空气(即空气湿度近似为零)开始。达到恒重后,该重量作为参比点,即在较高空气湿度时的水蒸气吸收以在完全干燥空气中的样品重量(达恒重后)和在湿空气中的样品重量(达恒重后)之间的差来表示。湿度以 10% 的步进变化。

25 为排除滞后效应,测定水吸附及水蒸气解吸两者。

实施例 1

30 疏水性的原始二氧化硅用硅油(甲基封端的聚二甲基硅氧烷,粘度 50 mPas,例如 DOW CORNING (R) 200 FLUID 50 CS,碳含量约为 33%)干涂敷,并在室温下经大于 48 小时(3 天)老化整备,直到甲醇可湿性达至少 20%。材料在隔焰炉中以料床高最大为 2cm 在氧化性条件下退火,退火温度为 330 - 360℃,时间为 1 小时。所得

材料的分析数据列于表 1.1。

表 1.1

经氧化性退火的产物数据		
水	%	1.1
灼烧损失		4.3
N ₂ - 表面积	m ² /g	89
pH 值		7.9
电导率	μS	40
DBP	%	189
C - 含量	%	3.9
反射率	%	95
甲醇可湿润性	%	67

5 实施例 2

原始二氧化硅在 Gerike 混合器中按重量比为 1:1 以硅油（甲基封端的二甲基聚硅氧烷，50 mPas，例如 DOW CORNING (R) 200 FLUID 50 CS，碳含量约为 33%）涂敷。所得粉末在 105℃下整備 1 小时。这时得到一种尽管是水可湿润的但在水中二氧化硅和硅油是不再相互分离的材料。通过将母料与原始二氧化硅滤饼混合得到其中硅油不再与亲水性滤饼分离的稳定配方。由此所得的疏水性母料与亲水性滤饼（固体含量约为 20%）一起被送入旋-闪-干燥器，在其中经混合（重量比约为 1:2）和干燥。经二甲基硅氧烷处理过的二氧化硅在室温下经至少 48 小时（约 3 天）老化整備，直到甲醇可湿润性至少为 20%。经整備的二氧化硅的分析数据列于表 2.1。

表 2.1

经整备的二氧化硅的分析数据		
水	%	3.4
pH 值		6.3
电导率	μS	100
N ₂ - 表面积	m ² /g	74
CTAB - 表面积	m ² /g	119
DBP - 吸收	g/100g	198
捣实密度	g/L	323
反射率	%	95.9
C - 含量	%	5.03
甲醇可湿润性	%	>20

经整备的沉淀二氧化硅的退火在隔焰炉中以料床高最大为 2cm 在氧化性条件下进行，退火温度为 330 - 360℃，时间为 1 小时。氧化性退火处理的沉淀二氧化硅的分析数据列于表 2.2。

表 2.2

经氧化性退火的材料的产物数据		
N ₂ - 表面积	m ² /g	96
CTAB - 表面积	m ² /g	41
反射率	%	94.5
C - 含量	%	3.93
甲醇可湿润性	约 %	67

实施例 3

硅油（粘度为 50 mPas，甲基封端，例如 DOW CORNING (R) 200 FLUID 50 CS，碳含量约为 33%）在二氧化硅（以滤饼形式）上的预分布及同时干燥是在旋 - 闪 - 干燥器中完成。该经二甲基硅氧烷处理过的二氧化硅在室温下经至少 48 小时（约 3 天）的老化整备，直达到甲醇可湿润性至少为 20%。经整备的二氧化硅的分析数据列于表 3.1。

表 3.1

经整备的二氧化硅的分析数据		
水	%	5.2
pH 值		6.1
电导率	μS	41
N ₂ - 表面积	m ² /g	84
CTAB - 表面积	m ² /g	132
捣实密度	g/L	317
反射率	%	95.9
C - 含量	%	4.12
甲醇可湿润性	%	>20

材料退火在隔焰炉中以料床高最大为 2cm 在氧化性条件下进行，退火温度为 330 - 360℃，时间为 1 小时。经氧化退火的沉淀二氧化硅的分析数据列于表 3.2。

表 3.2

经氧化性退火的材料的产物数据		
N ₂ - 表面积	m ² /g	102
反射率	%	94.7
C - 含量	%	3.59
甲醇可湿润性	约 %	67

实施例 4

原始二氧化硅以重量比为 1:1 用硅油 DOW CORNING(R)200 FLUID 50 CS (二甲基聚硅氧烷, 50 mPas, 以三甲代甲硅烷基封端, 碳含量约为 33%) 涂敷。所得的粉末在大于 100℃ 的温度下整备 1 小时。得到一种虽然是水可湿润的但其二氧化硅与硅油是不再被水分离的材料, 将母料 (即 50% 二氧化硅和 50% 硅油) 与水性的二氧化硅分散体混合得到稳定的悬浮体, 其中硅油不再与二氧化硅分离。总的混合物通常含 1 重量份硅油、约 4 - 8 重量份二氧化硅和 20 - 60 重量份水。为制备这种悬浮体, 将母料 (即 50% 二氧化硅和 50% 硅油)

与约 14 - 16 倍的滤饼（固体含量约为 20 %）量和约 11 - 13 倍的附加水进行强烈混合。该悬浮体的分析数据列于表 4.1，相应经整备的二氧化硅的分析数据列于表 4.2。

表 4.1

悬浮体数据		
固体含量	%	12.8
pH 值		5.2
电导率	μS	382
粘度	mPa s	183

5

悬浮体经喷雾干燥器干燥。经二甲基硅氧烷处理的二氧化硅在室温下经至少 48 小时（约 3 天）的老化整备，直到甲醇可湿润性至少为 20 %。经整备的二氧化硅的分析数据列于表 4.2。

表 4.2

经整备的二氧化硅的分析数据		
灼烧损失	%	12.4
水	%	2.2
pH 值		6.4
电导率	μS	135
N_2 - 表面积	m^2/g	80
CTAB - 表面积	m^2/g	131
DBP - 吸收	$\text{g}/100\text{g}$	236
捣实密度	g/L	256
反射率	%	94.5
C - 含量	%	4.21
甲醇可湿润性	%	>20 %

10

经整备的沉淀二氧化硅的退火是在隔焰炉中以料床高最大为 2cm 在氧化性条件下进行，退火温度为 330 - 360℃，时间为 1 小时。经氧化性退火的沉淀二氧化硅的分析数据列于表 4.3。

表 4.3

经氧化性退火的产物数据		
水	%	0.6
N ₂ - 表面积	m ² /g	91
CTAB - 表面积	m ² /g	52
反射率	%	94.3
C - 含量	%	4.01
甲醇可湿润性	约 %	66

实施例 5

- 借助于强剪切的混合器将硅油（聚二甲基硅氧烷，50 mPas，例如 DOW CORNING (R) 200 FLUID 50 CS，碳含量约为 33%）悬浮于原始二氧化硅（固体含量为 12.8%）的二氧化硅悬浮体中。硅油在二氧化硅悬浮体中的分布通过立刻的喷雾干燥被保持。经二甲基硅氧烷处理的二氧化硅在室温下经至少 48 小时（约 3 天）老化整备，直到甲醇可湿润性至少为 20%。经整备的二氧化硅的分析数据列于表 5.1。

表 5.1

经整备的二氧化硅的分析数据		
灼烧损失	%	13.0
水	%	2.2
pH 值		5.5
电导率	μS	100
N ₂ - 表面积	m ² /g	85
CTAB - 表面积	m ² /g	137
DBP - 吸收	g/100g	253
捣实密度	g/L	270
反射率	%	94.2
C - 含量	%	4.78
甲醇可湿润性	%	>20%

该材料的退火在隔焰炉中以料床高最大为 2cm 在氧化条件下进行, 退火温度为 330-360℃, 时间为 1 小时。经氧化性退火的沉淀二氧化硅的分析数据列于表 5.2。

表 5.2

经氧化性退火的产物的数据		
水	%	1.6
N ₂ - 表面积	m ² /g	102
CTAB - 表面积	m ² /g	43
反射率	%	94.2
C - 含量	%	3.44
甲醇可湿润性	约 %	65

此外, 本发明的技术方案还有以下的实施方法:

在本发明的制备方法中, 方法步骤 a) 可以通过将有机聚硅氧烷衍生物加到水含量为 70-90% 的沉淀二氧化硅上并接着分离固体和水来进行。

- 5 本发明的疏水性沉淀二氧化硅还可以作为聚合物中的填料来应用。

本发明的疏水性沉淀二氧化硅还可以应用在弹性体、轮胎和密封组合物中。

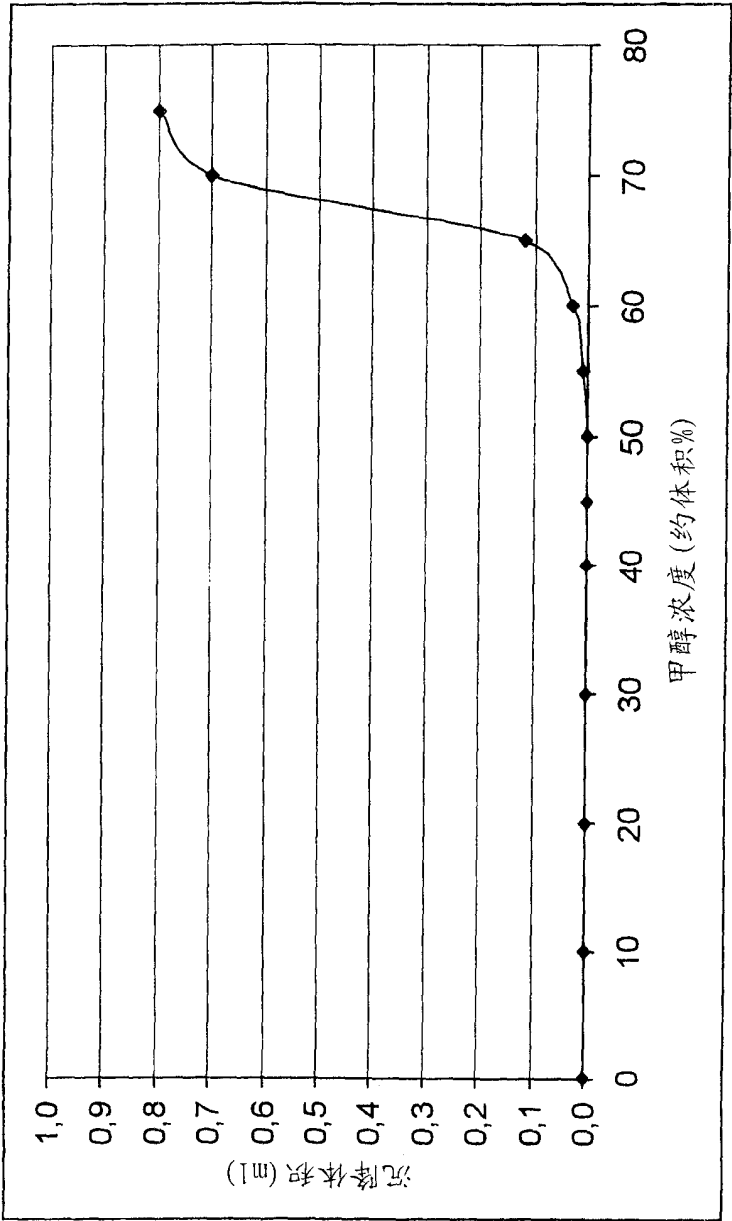


图 1

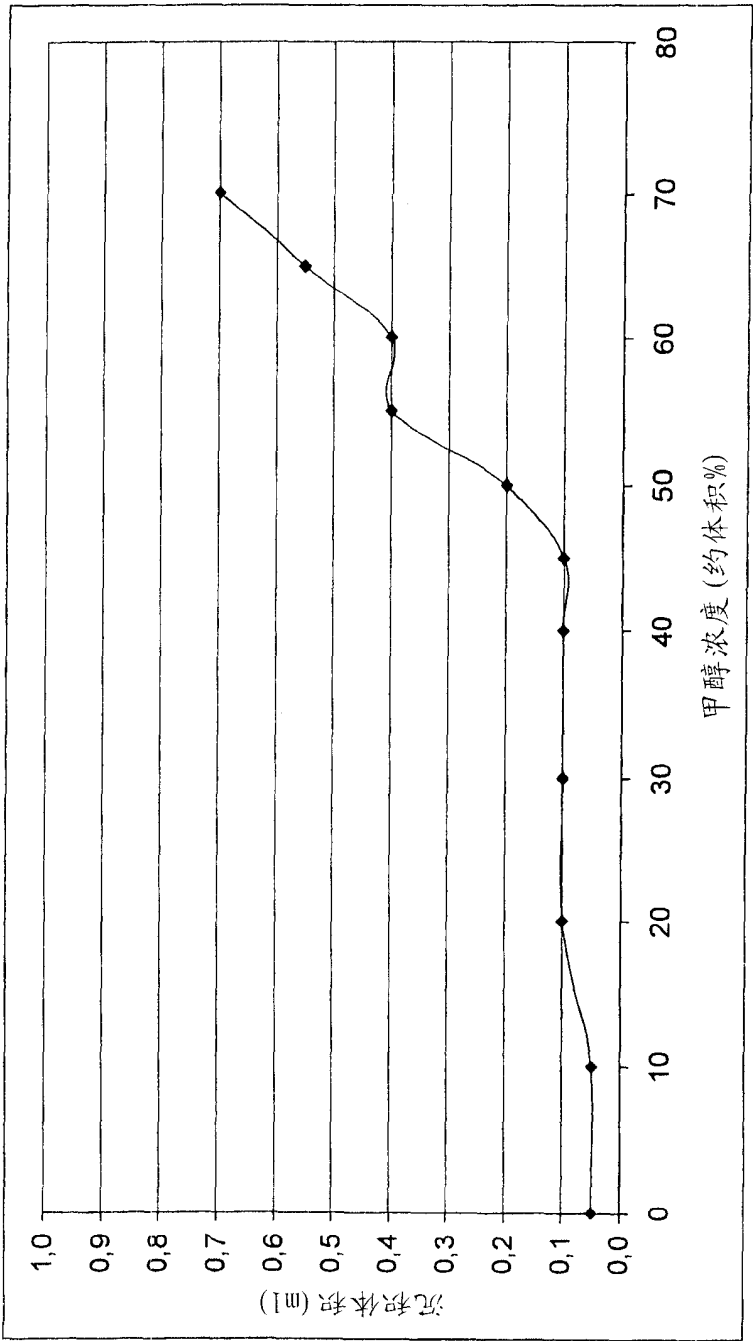


图 2