

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 33/193

C09C 1/30

C08K 3/36

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96190423.2

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1079779C

[22] 申请日 1996.3.28 [24] 颁证日 2002.2.27
[21] 申请号 96190423.2
[30] 优先权
[32] 1995.3.29 [33] FR [31] 95/03676
[86] 国际申请 PCT/FR96/00462 1996.3.28
[87] 国际公布 WO96/30302 法 1996.10.3
[85] 进入国家阶段日期 1996.12.27
[73] 专利权人 罗纳·布朗克化学公司
地址 法国库伯瓦
[72] 发明人 Y·保马尔 Y·彻瓦利尔 E·普拉特
[56] 参考文献
EP-A-0520862 1992.12.30 _
FR-A-2303763 1976.10.8 _
审查员 阎 娜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 徐汝巽

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 制备沉淀硅石的方法,含锌沉淀硅石和其
用来增强弹性体的用途

[57] 摘要

这里公开了用于制备沉淀硅石的新型方法,该硅石具有良好的分散性 和高度满意的增强性能。还公开了粉末、基本上球形珠粒或颗粒形式的新 型沉淀硅石. 该硅石的特征在于它们所具有的 CTAB 比表面积为 90—250m²/g, BET 比表面积为 90—250m²/g, DOP 吸油率 300mg/100g, 和锌含量为 1—5wt%, 和在于对每 nm² 的硅石表面积来说硬脂酸分子所消 耗的数目 N 是至少 1, 当硬脂酸与该硅石在二甲苯中在 120℃ 下反应 2 小 时。此外,还公开了该硅石作为弹性体的增强填料(尤 其用于增强它们的 流变性能)的用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种制备沉淀硅石的方法，它包括让硅酸盐与酸化剂反应从而获得沉淀硅石的悬浮液、随后分离并干燥这一悬浮液，其中沉淀操作按以下方式进行：

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的一种初始基底贮液，在该初始基底贮液中按 SiO_2 表示的硅酸盐浓度是低于 100g/l ，而该初始基底贮液中电解质浓度低于 17g/l ，

ii) 将酸化剂加入到该基底贮液中，直至反应混合物的 pH 值至少大约为 7，

iii) 同时将酸化剂和硅酸盐加入到反应混合物中，
并干燥固含量不超过 $24\text{wt}\%$ 的悬浮液，

其特征在于该方法包括以下两个操作(a)或(b)中的一个：

(a) 在阶段(iii)之后将至少一种锌化合物和然后将碱性试剂加入到反应混合物中，

(b) 在阶段(iii)之后同时将硅酸盐和至少一种锌化合物加入到反应混合物中。

2、根据权利要求 1 的方法，它包括让硅酸盐与酸化剂反应从而获得沉淀硅石的悬浮液、随后分离和干燥这一悬浮液，其中：

- 沉淀操作按以下方式进行：

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的一种初始基底贮液，在该初始基底贮液中按 SiO_2 表示的硅酸盐浓度是低于 100g/l ，而该初始基底贮液中电解质浓度低于 17g/l ，

ii) 将酸化剂加入到该基底贮液中，直至反应混合物的 pH 值至少大约为 7，

iii) 同时将酸化剂和硅酸盐加入到反应混合物中，

- 然后进行以下阶段：

(iv) 将至少一种锌化合物加入到反应混合物中，

(v) 将碱性试剂加入到反应混合物中，



(vi) 将酸化剂加入到反应混合物中,

- 分离操作包括过滤过程和从过滤得到的滤饼的解离过程时, 该解离过程是在至少一种铝化合物存在下进行,

- 干燥固含量不超过 24wt% 的悬浮液。

3、根据权利要求 2 的方法, 其中在阶段(iii)和阶段(iv)之间, 将酸化剂加入到反应混合物中。

4、根据权利要求 1 的方法, 它包括让硅酸盐与酸化剂反应从而获得沉淀硅石的悬浮液、随后分离和干燥这一悬浮液, 其中沉淀操作按以下方式进行:

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的一种初始基底贮液, 在该初始基底贮液中按 SiO_2 表示的硅酸盐浓度是低于 100g/l, 而该初始基底贮液中电解质浓度低于 17g/l,

ii) 将酸化剂加入到该基底贮液中, 直至反应混合物的 pH 值至少大约为 7,

iii) 同时将酸化剂和硅酸盐加入到反应混合物中,

iv) 将硅酸盐和至少一种锌化合物同时加入到反应混合物中,

并且干燥固含量最高为 24wt% 的悬浮液。

5、根据权利要求 4 的方法, 其特征在于, 在阶段(iv)之后, 将酸化剂加入到反应混合物中。

6、根据权利要求 4 和 5 中任何一项的方法, 其特征在于分离操作包括过滤过程和从过滤得到的滤饼的解离过程, 该解离过程在至少一种铝化合物存在下进行。

7、根据权利要求 1-6 中任何一项的方法, 其特征在于, 使用锌化合物的量应能使制备的沉淀硅石含 1 和 5wt% 之间的锌。

8、根据权利要求 1-7 中任何一项的方法, 其特征在于锌化合物是有机或无机锌盐。

9、根据权利要求 1-8 中任何一项的方法, 其特征在于锌化合物是硫酸锌。

10、根据权利要求 1-9 中任何一项的方法, 其特征在于铝化合物是碱

金属铝酸盐。

11、根据权利要求 1-10 中任何一项的方法，其特征在于铝化合物是铝酸钠。

12、根据权利要求 1-11 中任何一项的方法，其特征在于，分离操作包括借助于压滤器来进行的过滤。

13、根据权利要求 1-12 中任何一项的方法，其特征在于，该干燥是由喷雾进行的。

14、根据权利要求 13 的方法，其特征在于干燥固含量高于 15wt% 的悬浮液。

15、根据权利要求 12-14 中任一项的方法，其特征在于该干燥是借助于多嘴喷雾器的喷雾来进行的。

16、根据权利要求 12-15 中一项的方法，其特征在于该干燥产物随后进行研磨。

17、根据权利要求 16 的方法，其特征在于研磨产物随后进行团聚。

18、根据权利要求 13 的方法，其特征在于干燥固含量至多 15wt% 的悬浮液。

19、根据权利要求 18 的方法，其特征在于干燥产物随后进行团聚。

20、沉淀硅石，其特征在于它具有：

- CTAB 比表面积在 $90 - 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间，
- BET 比表面积在 $90 - 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间，
- DOP 吸油率低于 $300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ，
- 锌含量在 1-5wt% 之间，

和特征在于每 nm^2 的硅石表面积所消耗的硬脂酸分子的数目 N ，当硬脂酸与该硅石在二甲苯中在 120°C 下反应 2 小时时，是至少 1。

21、根据权利要求 20 的硅石，其特征在于锌不是晶体形式。

22、根据权利要求 20 和 21 中任何一项的硅石，其特征在于 N 是至少 1.2。

23、根据权利要求 20-22 中任何一项的硅石，其特征在于它具有锌含量在 1.5-4wt% 之间。

24. 根据权利要求 20 - 23 中任何一项的硅石, 其特征在于它具有:

- CTAB 比表面积在 $90 - 185\text{m}^2/\text{g}$ 之间,
- 在用超声波解离之后, 中数直径 Φ_{50} 小于 $4\mu\text{m}$.
- 超声波解离系数 F_D 高于 6ml .

25. 根据权利要求 20 - 23 中任一项的硅石, 其特征在于它有:

- CTAB 比表面积高于 $185\text{m}^2/\text{g}$ 并低于 $220\text{m}^2/\text{g}$,
- 中数直径 Φ_{50} , 在用超声波解离之后, 小于 $7\mu\text{m}$.

26. 根据权利要求 20 - 25 中任一项的硅石, 其特征在于它的 DOP 吸油率在 $200 - 295\text{ml}/100\text{g}$ 之间。

27. 根据权利要求 20 - 26 中任一项的硅石, 其特征在于, 它的孔隙分布使得直径在 $175 - 275$ 埃之间的孔隙的总容积占直径小于或等于 $400\text{\AA}$ 的孔隙的总容积的至少 50% 。

28. 根据权利要求 20 - 27 中任一项的硅石, 其特征在于, 它为平均粒度至少 $80\mu\text{m}$ 的基本上球形珠粒的形式。

29. 根据权利要求 28 的硅石, 其特征在于, 所述平均粒度至少为 $100\mu\text{m}$ 。

30. 根据权利要求 20 - 27 中任一项的硅石, 其特征在于, 它为平均粒度至少 $150\mu\text{m}$ 的粉末形式。

31. 根据权利要求 28 - 30 中任一项的硅石, 其特征在于, 它的 DOP 吸油率在 $240 - 290\text{ml}/100\text{g}$ 之间。

32. 根据权利要求 20 - 27 中任一项的硅石, 其特征在于, 它为粒度至少为 1mm 的粒状形式。

33. 根据权利要求 32 的硅石, 其特征在于, 它的 DOP 吸油率在 $200 - 260\text{ml}/100\text{g}$ 之间。

34. 由权利要求 1 - 19 中任一项方法获得的硅石或根据权利要求 20 - 33 中任一项的硅石作为弹性体增强填料的用途。

35. 由权利要求 1 - 19 中任一项方法获得的硅石或根据权利要求 20 - 33 中任一项的硅石用来提高弹性体的流变特性的用途。

制备沉淀硅石的方法，含锌沉淀

硅石，和其用来增强弹性体的用途

本发明涉及制备沉淀硅石的新型方法，涉及尤其为粉末、基本上为球形珠粒或颗粒形式的沉淀硅石，和涉及它们作为弹性体的增强填料的用途。

已知的是沉淀硅石已经长时间用作弹性体中的白色增强填料。

然而，与任何增强填料一样，适宜的是它一方面能够被处理(handled)和另一方面能够被容易地引入混合物中。

一般已知的是，为了获得由填料赋予的最佳增强性能，适宜的是后者应该以一种最终的形式存在于弹性体母料中，该形式既是尽可能的精细地粉碎和又尽可能的均匀地分布。然而，仅仅当一方面填料在与弹性体混合过程中具有非常好的被引入母料中(填料的引入能力)以及解离或解聚成非常细微的粉末(填料的解离能力)的能力和另一方面从上述解离方法得到的粉末接着本身能够完好地和均匀地分散于弹性体中(粉末的分散性)，这类条件才能够实现。

而且，出于相互的亲合力，硅石颗粒在弹性体母料中具有不幸的相互团聚的趋势。这些硅石/硅石相互作用有着将增强性能限制到这样一种水平的不利影响，即如果在混合操作过程中能够产生的所有的硅石/弹性体相互作用实际上都获得的话(硅石/弹性体相互作用的这一理论值，众所周知，直接与所使用的硅石的外表面积成正比例)，该水平显著低于理论上可能预见的水平。

此外，在原始状态下，这类硅石/硅石相互作用趋向于提高混合物的劲度和稠度，从而使它们更难加工。

问题起因于可用的填料，该填料，尽管能够有较大的尺寸，改进了弹性体的流变性能和在弹性体中理想地具有良好的分散性。

本发明的目的是克服上述缺点和解决上述问题。

更准确地说，本发明的目的尤其是建议一种新型的制备沉淀硅石的方法，该硅石理想地具有好的分散性(和解离性)和非常令人满意的增强性能，尤其当被用作弹性体的填料时使它赋予后者优异的流变性能，而同时使它们具有良好的机械性能。

本发明还涉及沉淀硅石，它优选是粉末、基本上球形珠粒或任意性的颗粒形式，它们尽管具有较大的尺寸，但却具有非常令人满意的增强性能和，按照有利方式，非常好的分散性(和解离性)。

本发明最后还涉及该沉淀硅石作为弹性体的增强填料的用途。

在下面的叙述中，BET 比表面积是根据 Brunauer-Emmett-Teller 方法来测定的，该方法被描述在 the Journal of the American Chemical Society, Vol.60, 309 页, 1938 年 2 月并对应于 NFT 标准 45007(1987 年 11 月)。

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

DOOP 吸油率是根据 NFT 标准 30-022(1953 年 3 月)通过邻苯二甲酸二辛酯来测定的。

堆积密度(PD)是根据 NFT 标准 030100 测量的。

PH 是根据 ISO 标准 787/9 测量的(在水中 5%的浓度下，悬浮液的 PH)。

最终，规定的是给定的孔隙容积是由汞孔隙度仪测量的，孔隙直径是从 Washburn 关系式计算的，其中接触角 θ 等于 130° 和表面张力 γ 等于 484 达因/cm(Micromeritics 9300 孔隙度仪)。

根据本发明的硅石的分散性和解离性能够由特定的解离试验来定量。

解离试验是根据下面的步骤来进行的：

团聚物的内聚力是由粒度测量来分析(使用激光散射)，该测试是对预先由超声波处理来解离的硅石悬浮液进行的。因而测得硅石的解离性(物体破裂为 0.1 微米至几十微米)。在超声波作用下的解离是通过使用一台装有 19mm 直径的探针的 Vibracell Bioblock (600W)声波振子来进行的。粒度测量是在 Syntec 粒度分析仪上由激光散射法进行的。

称取 2g 硅石放入样品管(高度：6cm 和直径：4cm)中和通过添加软化

水补充至 50g。这样制得含有 4% 硅石的水悬浮液，用磁力搅拌器均化 2 分钟。在超声波下的解离操作接着按以下进行：探针浸入 4cm 的深度，调节功率以使功率针盘上的指针偏离指向 20%（这对应于由探针尾端消耗 120 瓦/cm² 的能量）。解离操作进行 420 秒。然后，再将已知体积（以 ml 表示）的均化悬浮液引入粒度分析仪的样品池中进行粒度的测量。

硅石的解离性越高，所获得的中数直径 ϕ_{50} 的值按比例变小。也测定了该比例（10 × 被引入的分散液的体积(ml)/由粒度分析仪检测的悬浮液的光密度（这一光密度是大约 20））。这一比例是细颗粒之比例的指示值，也就是说小于 0.1 μ m 的颗粒的含量，它无法由粒度分析仪检测。硅石的解离性越高，这一比例，称作超声波解离系数(F_D)，按比例地变高。

本发明的一个目的是制备沉淀硅石的方法，该方法类型包括让硅酸盐与酸化剂反应从而获得沉淀硅石的悬浮液、随后分离和干燥这一悬浮液，其中沉淀操作按以下方式进行：

(i) 形成包含硅酸盐和电解质的一种初始的基底贮液，在该初始基底贮液中硅酸盐浓度（按 SiO₂ 表示）是低于 100g/l，而该初始基底贮液中电解质浓度低于 17g/l，

ii) 将酸化剂加入到该基底贮液中，直至反应混合物的 pH 值至少大约为 7，

iii) 同时将酸化剂和硅酸盐加入到反应混合物中，

并干燥固含量不超过 24wt% 的悬浮液，

特征在于该方法包括以下两个操作(a)或(b)中的一个：

(a) 在阶段(iii)之后将至少一种锌化合物和然后将碱性试剂加入到反应混合物中，和，当该分离操作包括过滤过程和从过滤得到的滤饼的解离过程时，该解离过程优选在至少一种铝化合物存在下进行，

(b) 在阶段(iii)之后同时将硅酸盐和至少一种锌化合物加入到反应混合物中，和，当该分离操作包括过滤过程和从过滤得到的滤饼的解离过程时，该解离过程优选在至少一种铝化合物存在下进行。

现已发现，锌的引入 - 这根据具体的方法 - 连同在初始基底贮液中低的硅酸盐浓度（按 SiO₂ 表示）以及在初始基底贮液中引入电解质和待干燥的悬浮液的合适的固含量构成了使所获得产物具有它们的良好性能的重要条

件,尤其非常令人满意的增强性能(尤其就弹性体的流变学而言)和优选良好的分离性。

应该指出的是,所述方法是合成沉淀硅石的方法,也就是说在非常特殊的条件下酸化剂与硅酸盐反应。

酸化剂和硅酸盐的选择是按照本身已知的方法进行的。

需要提醒的是,一般使用的酸化剂是强的无机酸,如硫酸,硝酸或盐酸,或有机酸,如乙酸,甲酸或碳酸。

酸化剂可以是稀的或浓缩的;它的当量浓度可以在 0.4 和 36N 之间,例如在 0.6 和 1.5N 之间。

尤其,在酸化剂是硫酸的情况下,它的浓度可以在 40 和 180g/l 之间,例如在 60 和 130g/l 之间。

此外,作为硅酸盐使用任何普通形式的硅酸盐是可能的,如硅酸盐,焦硅酸盐和特别是碱金属硅酸盐,尤其钠或钾的硅酸盐。

硅酸盐可以具有在 40 和 330g/l 之间,例如在 60 和 300g/l,尤其在 60 和 250g/l 之间的浓度(按硅石表示)。

一般来说,硫酸用作酸化剂和硅酸钠用作硅酸盐。

在使用硅酸钠的情况下,后者一般具有 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比在 2 和 4 之间,例如在 3.0 和 3.7 之间。

就本发明的方法而言,沉淀操作是根据以下各阶段按照特定方式进行的。

首先,形成基底贮液,它包括一些硅酸盐和一种电解质(阶段(i)).硅酸盐在初始基底贮液中的存在量仅仅代表被引入反应中的硅酸盐总量的一部分。

术语电解质应该理解为它的通常接受的定义,也就是说它是指任何离子或分子物质,当处于溶液中时它会分解或离解形成离子或带电荷的颗粒。来自碱金属和碱土金属盐类的盐可以作为电解质,尤其起始硅酸盐的金属和酸化剂的盐,例如在硅酸钠与硫酸反应的情况下是硫酸钠。

根据本发明制备方法的一个特征在于初始基底贮液中电解质的浓度(高于 0g/l 且)低于 17g/l,优选地低于 14g/l。

本发明制备方法的另一特征在于初始基底贮液中硅酸盐浓度(高于 0g/l

且) 低于 100g/l (以 SiO_2 计)。该浓度优选低于 90g/l, 尤其低于 85g/l。在某些情况下, 它可以低于 80g/l。

第二阶段在于将酸化剂加入到具有上述组成的基底贮液中(阶段(ii))。

这种添加(必然导致反应混合物 pH 的降低)一直进行到 pH 值至少约 7, 一般在 7 和 8 之间。

一旦达到所需 pH, 然后进行酸化剂和硅酸盐的同时添加(阶段(iii))。

同时添加过程优选这样进行, 使得反应混合物的 pH 连续等于(在 ± 0.1 内) 在阶段(ii)达到的值。

根据本发明的制备方法的主要特征, 后者包括两个操作(a)或(b)中的一个, 即:

(a)在阶段(iii)之后向反应混合物中添加至少一种锌化合物和然后添加碱性试剂, 和, 当用于该方法的分离操作包括过滤过程和从过滤得到的滤饼的解离过程时, 该解离过程优选在至少一种铝化合物存在下进行,

(b)在阶段(iii)之后向反应混合物中同时添加硅酸盐和至少一种锌化合物, 和, 当用于该方法的分离操作包括过滤过程和从过滤得到的滤饼的解离过程时, 该解离过程优选在至少一种铝化合物存在下进行。

在本发明方法的第一种可供选择形式中(即当后者包括操作(a)时), 下面的后续阶段可以有利地在进行以上所述的阶段(i), (ii)和(iii)的沉淀操作之后进行:

(iv)将至少一种锌化合物加入到反应混合物中(即所获得的反应悬浮液或淤浆),

(v)将碱性试剂加入到反应混合物中, 优选一直到反应混合物的 PH 值在 7.4 和 10 之间, 尤其在 7.8 和 9 之间,

(vi)将酸化剂加入到反应混合物中, 优选一直到反应混合物的 PH 值是至少 7, 尤其在 7 和 8.5 之间, 例如在 7 和 8 之间。

在阶段(iii)的同时加料之后, 然后可以进行反应混合物的熟化操作, 这一熟化操作有可能持续, 例如, 1 - 60 分钟, 尤其 3 - 30 分钟。

在该第一种可供选择形式中, 希望在阶段(iii)和阶段(iv)之间, 和尤其在该任意性可有可无的熟化操作之前将附加量的酸化剂加入到反应混合物中。这一加料操作一直进行到反应混合物的 PH 值在 3 和 6.5 之间, 尤其在

4 和 6 之间。

在该加料过程中所使用的酸化剂一般是与在本发明的制备方法的第一种可供选择形式的阶段(ii), (iii)和(vi)中所使用的相同。

反应混合物的熟化通常是在阶段(v)和(vi)之间进行例如 2-60 分钟, 尤其 5-45 分钟。

类似地，在绝大多数情况下反应混合物的熟化操作是在阶段(vi)之后进行例如 2-60 分钟，尤其 5-30 分钟。

在阶段(iv)过程中所使用的碱性试剂可以是氨水溶液或优选地, 氢氧化钠(或苏打)的溶液。

在本发明的制备方法的第二种可供选择形式中(即当后者包括操作(b)时), 阶段(iv)是在以上所述的阶段(i), (ii)和(iii)之后进行, 该阶段包括将硅酸盐和至少一种锌化合物同时加入到反应混合物中。

在同时加料的阶段(iv)之后, 然后可以理想地进行反应混合物的熟化操作, 这一熟化操作有可能持续, 例如 2-60 分钟, 尤其 5-30 分钟。

在这第二种可供选择形式中，希望在阶段(iv)之后和尤其在这一任意性可有可无的熟化操作之后将附加量的酸化剂加入到反应混合物中。这一加料操作一般进行到反应混合物的PH值为至少7，尤其在7和8.5之间，例如在7和8之间。

在该加料过程中所使用的酸化剂一般与在本发明的制备方法的第二种可供选择形式的阶段(ii)和(iii)过程中所使用的相同。

反应混合物的熟化通常是在添加酸化剂之后进行例如 1-60 分钟, 尤其 3-30 分钟。

用于本发明的制备方法的锌化合物一般是有机或无机锌盐。

作为有机盐的实例尤其可以列举羧酸或多羧酸的盐类，如乙酸、柠檬酸、酒石酸或草酸的盐类。

作为无机盐的实例尤其可以列举卤化物和卤氧化物类(象氯化物和氯氧化物), 硝酸盐类, 磷酸盐类, 硫酸盐类和含氧硫酸盐类。

实际上，铎化合物能以溶液的形式（一般水溶液）使用。

硫酸锌优选用作锌化合物。

反应混合物的温度一般是在 70 和 98℃ 之间。

根据本发明的一个可供选择形式，反应是在 75 - 96 °C 之间的恒定温度下进行的。

根据本发明的另一（优选）可供选择形式，在反应结尾的温度高于反应开始的温度；在反应开始的温度优选被保持在 70 °C 和 96 °C 之间和经过几分钟后将该温度升高，优选升高至 80 °C 和 98 °C 之间的值，该值一直保持到反应结束时；操作(a)或(b)因而通常在这一恒定的温度值下进行。

在刚刚描述的几个阶段过后获得了硅石淤浆，然后让它进行分离(液-固分离)。

在本发明的制备方法的第一个可供选择形式中(即当后者包括操作(a))，分离操作一般包括过滤过程(如果需要随后进行洗涤)和解离过程，该解离过程是在至少一种铝化合物存在下和优选在以上所述酸化剂的存在下进行的(在后一种情况下铝化合物和酸化剂可以有利地同时添加)。

解离操作，例如通过让滤饼通过胶体磨或珠磨来进行，尤其有可能降低随后将要干燥的悬浮液的粘度。

在本发明的制备方法的第二种可供选择形式中(即当后者包括操作(b))，分离操作一般也包括过滤过程(如果需要随后进行洗涤)和解离过程，该解离过程优选是在至少一种铝化合物存在下和一般在以上所述酸化剂的存在下进行的(在后一种情况下铝化合物和酸化剂可以有利地同时添加)。

铝化合物一般由碱金属，尤其钾或非常优选钠的铝酸盐组成。

在本发明的制备方法中使用的铝化合物的量优选是使所制得的沉淀硅石含有 1 - 5wt%，尤其 1.5 - 4wt%，例如 1.5 - 2.5wt% 的铝。

在本发明的制备方法中使用的分离操作通常包括由任何合适的方法进行的过滤，例如借助于带式过滤器，旋转真空过滤器或优选压滤器。

如此回收的沉淀硅石的悬浮液(滤饼)然后加以干燥。

根据本发明制备方法的一个特点，该悬浮液在其干燥之前应具有不超过 24wt% 的固含量，优选不超过 22wt%。

可以根据本身已知的方法来进行干燥。

优选由喷雾干燥来进行干燥。

任何合适类型的喷雾器可以用于这一目的，尤其涡轮式、喷嘴式、液压式或双流体式喷雾器。

根据本发明的一个实施方案，待干燥的悬浮液所具有的固含量高于 15wt%，优选高于 17wt% 和例如高于 20wt%。优选的是然后借助于多喷嘴式喷雾器来进行干燥操作。

能够根据本发明的该实施方案和优选通过使用压滤器所获得的沉淀硅石理想地是基本上球形珠粒的形式，优选具有至少 80 μ m 的平均粒度。

应该指出的是，干燥材料例如粉状形式的硅石也可以在过滤之后，在该方法的随后阶段中被加入到滤饼中。

在干燥结束时，对所回收的产物，尤其对通过干燥固含量高于 15wt% 的悬浮液获得的产物采用研磨阶段。然后可获得的沉淀硅石一般是粉末形式，优选具有至少 15 μ m 的平均粒度，尤其在 15 和 60 μ m 之间，例如在 20 和 45 μ m 之间。

具有所需粒度的研磨产物能够与任何不合格的产物分离开，例如借助于具有合适筛网尺寸的振动筛，和如此回收的不合格产物能够返回到研磨操作中。

类似地，根据本发明的另一个实施方案，待干燥悬浮液具有固含量为至多 15wt%。然后一般借助于涡轮式喷雾器来进行干燥操作。根据本发明的实施方案和优选通过使用旋转真空过滤器能够获得的沉淀硅石一般是粉末形式，优选具有至少 15 μ m 的平均粒度，尤其在 30 和 150 μ m，例如在 45 和 120 μ m 之间。

最终，根据本发明的另一实施方案，已被干燥(尤其从固含量为至多 15wt% 的悬浮液)或研磨的产物能够进行团聚阶段。

这里的“团聚”意指能够使细分散的物体相互粘结在一起，以便让它们形成有较大尺寸的物体和该物体因而具有较高的机械强度的任何方法。

这些方法尤其是直接压缩，湿法造粒(即通过使用粘结剂如水、硅石淤浆等)，挤出和优选干燥压实。

当使用这一最后的技术时，可以发现有利的是，在开始压实之前，将粉状产物脱空气(也称作预致密化或脱气的操作)，以便从中除去所包含的空气并确保更均匀地压实。

根据本发明的该实施方案获得的沉淀硅石理想地是颗粒形式，优选具有至少 1mm 的尺寸，尤其在 1 和 10mm 之间。

在团聚阶段结束之后，产物可以被分选为所需要的尺寸，例如通过过筛，和然后进行包装以供以后的使用。

由本发明的实施方案获得的粉末形式，以及珠状形式的沉淀硅石因而具有以下优点：以简单、有效和经济的方式提供了获得颗粒(如上述那些颗粒)的方法，尤其通过普通的成形操作，例如造粒或压实，而没有后者导致的能够掩蔽或甚至消除这些粉末或这些珠粒所具有的良好固有特性的衰退，与在现有技术中使用普通粉末的情况一样。

本发明的其它主题在于新的沉淀硅石，它以十分理想的方式具有良好的分散性(和解离性)和非常令人满意的增强性能，尤其当它用作弹性体的增强填料时赋予后者以极好的流变性能，而同时使它们具有非常令人满意的机械性能。

根据本发明，现推荐一种新的沉淀硅石，其特征在于它具有：

- CTAB 比表面积在 $90 - 250\text{m}^2/\text{g}$ 之间，例如 $120 - 230\text{m}^2/\text{g}$ 之间，
- BET 比表面积在 90 和 $250\text{m}^2/\text{g}$ 之间，例如 120 和 $230\text{m}^2/\text{g}$ 之间。
- DOP 吸油率低于 $300\text{ml}/100\text{g}$ ，优选在 200 和 $295\text{ml}/100\text{g}$ 之间，
- $1.5\text{wt}\%$ ，优选 $1.5-4\text{wt}\%$ 的锌，

和特征在于每 nm^2 的硅石表面积所消耗的硬脂酸分子的数目 N ，当硬脂酸与该硅石在二甲苯中在 120°C 下反应 2 小时时，是至少 1，优选至少 1.2，和尤其至少 1.5。

根据本发明的硅石优选具有锌含量在 $1.5-4\text{wt}\%$ 之间；这一含量尤其在 $1.5-2.5\text{wt}\%$ 之间。

根据本发明的沉淀硅石的一个主要特性是它在模型介质(二甲苯)中消耗橡胶硫化的成分(硬脂酸)。

申请人公司已经发现，具有特殊的数目 N 连同在本文叙述中提到的其它特性的沉淀硅石尤其有可能赋予弹性体以极好的流变性能，而同时使它们具有令人满意的机械性能。

为了确定这一特征数(数目 N)，在 120°C 下硬脂酸在二甲苯中在硅石存在下反应 2 小时。反应后保留在二甲苯中的硬脂酸的量然后由红外(IR)光谱测定法来测定；然后能够推算由硅石所消耗的硬脂酸的量，因而推算出每 nm^2 的硅石表面积所消耗的硬脂酸分子的数目 N 。

用来测定这一特征数的操作方法在下面更准确地描述。

将 60.2g(即 70ml)的二甲苯加入到装有 3.17g 硬脂酸的圆底烧瓶中。烧瓶用塞子塞好和然后磁力搅拌几分钟。

然后添加 12.04g 的硅石。

将烧瓶放入在 120 °C 下回流的油浴中(装有冷凝器)。烧瓶然后通过磁力搅拌 105 分钟。停止搅拌和让烧瓶在油浴保持另外 15 分钟。在 120 °C 下的整个反应时间因而是 2 小时。

取下冷凝器和然后从油浴中拿出烧瓶。

烧瓶的内容物在微滤体系上过滤(具有由聚偏氟乙烯制造的 Durapore 薄膜过滤器的 Millipore 装置(孔径: 0.45 μ m))。

将 10g 所获得的滤液稀释在 10g 二甲苯中; 获得溶液 S。

平行地进行, 制备硬脂酸在二甲苯中的标准溶液(硬脂酸含量低于 2wt%)和获取每一种溶液的 IR 光谱(400 - 4000 cm^{-1})。硬脂酸的特征峰位于 1710 cm^{-1} 。与溶液的硬脂酸含量有关这一峰的强度使得有可能描绘出溶液的硬脂酸含量作为在 1710 cm^{-1} 处的 IR 吸收的函数的直线; 由直线回归获得校准直线的方程式。

类似地, 获取溶液 S 的 IR 谱。硬脂酸的特征峰的值, 参照校准直线的方程, 能够测定存在于溶液 S 中的硬脂酸的含量; 通过考虑在稀释过程中添加的二甲苯的量, 获得来自反应的滤液的硬脂酸含量。该含量和在反应过程中由硅石消耗的硬脂酸的量是从初始的硬脂酸含量和从反应后的硬脂酸含量推算的(后者是滤液的硬脂酸含量)。然后测得每 nm^2 的硅石表面积所消耗的硬脂酸分子的数目 N。

在根据本发明的沉淀硅石中存在的锌优选不是晶体形式, 而以无定形形式存在(这可由 X-射线衍射法测定)。

根据本发明的第一个(优选)特殊实施方案, 沉淀硅石具有:

- CTAB 比表面积在 90 和 185 m^2/g 之间, 尤其在 120 和 185 m^2/g 之间, 例如在 140 和 180 m^2/g 之间,
- 中数直径(D_{50}), 在用超声波解离之后, 小于 4 μm , 优选小于 3 μm 。
- 超声波解离系数 (F_D) 超过 6ml, 优选高于 10ml。

在用超声波解离之后, 根据本发明的该实施方案的沉淀硅石的中数直

径 ($\Phi 50$) 可以小于 $2.8\mu\text{m}$, 例如小于 $2.5\mu\text{m}$.

根据本发明的该实施方案的沉淀硅石的超声波解离系数 (F_D) 可以高于 11ml , 例如高于 14ml .

根据本发明的该实施方案的沉淀硅石的 BET 比表面积一般在 90 和 $195\text{m}^2/\text{g}$ 之间, 尤其在 120 和 $195\text{m}^2/\text{g}$, 例如在 150 和 $190\text{m}^2/\text{g}$.

根据本发明的另一个实施方案, 沉淀硅石具有:

- CTAB 比表面积高于 $185\text{m}^2/\text{g}$ 和低于 $220\text{m}^2/\text{g}$,
- 在用超声波解离之后, 中数直径 ($\Phi 50$) 小于 $7\mu\text{m}$, 优选小于 $5.5\mu\text{m}$.

根据本发明的该实施方案的沉淀硅石在用超声波解离之后, 中数直径 ($\Phi 50$) 可以小于 $4\mu\text{m}$.

根据本发明的该实施方案的沉淀硅石的超声波解离系数 (F_D) 可以高于 6ml .

根据本发明的该实施方案的沉淀硅石的 BET 比表面积一般在 185 和 $230\text{m}^2/\text{g}$ 之间.

根据本发明的一个特殊实施方案, 沉淀硅石的一个特性在于孔隙容积的分布或扩散, 尤其在于由直径小于或等于 $400\text{\AA}$ 的孔隙组成的孔隙容积的分布. 所述的后面一个容积对应于将在增强弹性体中使用的填料的有用孔隙容积. 孔隙容积的分析表明根据本发明一个特定方法的硅石具有这样的孔隙分布, 使得直径在 175 和 $275\text{\AA}$ 之间的孔隙的总容积占直径小于或等于 $400\text{\AA}$ 的孔隙的总容积的至少 50% , 例如至少 60% .

根据本发明的一个特别优选的实施方案, 硅石的 BET 比表面积/CTAB 比表面积之比在 1.0 和 1.2 之间, 也就是说它优选具有很低的微孔隙率.

根据本发明的硅石的 pH 值一般在 8.0 和 9.0 之间, 例如在 8.3 和 8.9 之间.

根据本发明的硅石可以是粉末形式, 基本上球形珠粒形式或任意性的颗粒形式, 且特征尤其在于以下事实: 尽管具有较大的尺寸, 它们具有令人满意的增强性能和优选地极好的分散性和解离性. 因此它们具有比现有技术硅石优越的分散性和解离性, 而它们与比表面积相等或密切相关, 并且与尺寸相等或密切相关.

根据本发明的硅石粉末优选具有至少 $15\mu\text{m}$ 的平均粒度; 后者例如是

在 15 - 60 μm 之间(尤其在 20 - 45 μm 之间)或在 30 - 150 μm 之间(尤其在 45 - 120 μm 之间).

它们优选具有 DOP 吸油率在 240 - 290ml/100g 之间.

该粉末的堆积密度(PD)一般是至少 0.17 和, 例如, 在 0.2 - 0.3 之间.

该粉末一般具有总孔隙容积为至少 2.5 cm^3/g , 和更特别地, 在 3 - 5 cm^3/g 之间.

它们有可能在硫化状态下的加工性和机械性能之间获得极好的折衷平衡.

它们还组成了下面将要描述的用于颗粒合成的优选前体.

根据本发明的基本上球形珠粒优选具有至少 80 μm 的平均粒度.

根据本发明的某些可供选择形式, 这一平均粒度是至少 100 μm , 例如至少 150 μm ; 它一般是至多 300 μm 和优选在 100 - 270 μm 之间. 这一平均粒度的测定是根据 NF 标准 $\times$ 11507(1970 年 12 月)(干筛方法)和直径的测定值对应于累计筛余物的 50% 来测定的.

它们优选具有 DOP 吸油率在 240 - 290ml/100g 之间.

该珠粒(或微粒)的堆积密度(PD)一般是至少 0.17 和例如在 0.2 - 0.34 之间.

它们通常所具有的总孔隙容积为至少 2.5 cm^2/g 和更特别地在 3 - 5 cm^2/g 之间.

正如以上所指出的, 基本上为球形珠粒形式(它有利地是固体的、均匀的和低粉尘的并有好的可倾入性)这类硅石具有良好的解离性和分散性. 还有, 它显示出良好的增强性能. 这类硅石也组成了用来合成本发明的粉末和颗粒的优选前体.

基本上为球形珠粒的这类硅石构成了本发明的一种高度理想的可供选择形式.

根据本发明的颗粒的尺寸优选是至少 1mm, 尤其在 1 - 10mm 之间, 沿它们的具有最大尺寸(长度)的轴方向.

它们优选具有 DOP 吸油率在 200 - 260ml/100g 之间.

该颗粒可以是最大范围内的形状. 以举例形式列举的形状是球形, 圆柱形, 平行六面体, 片状, 屑状, 粒状以及圆形或多枝形(polylobar section)

挤出料。

该颗粒的堆积密度(PD)一般是至少 0.27 和可以高达 0.37。

它们一般具有总孔隙容积为至少 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 和更特别地在 $1.5 - 2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。

根据本发明的硅石，尤其为粉末形式或基本上为球形珠粒或颗粒形式，优选是根据本发明的如上所述的制备方法的一个合适的可供选择形式来制备的。

根据本发明的硅石或由本发明的方法制备的硅石在天然或合成弹性体的增强方面找到了特别理想的用途。它们赋予这些弹性体以优异的流变性能，而同时使它们具有良好的机械性能和一般来说良好的耐磨性。还有，这些弹性体优选不易受加热的影响。

所以本发明还涉及这些硅石在改进弹性体流变性能（例如通过门尼稠度和最小扭矩来说明）方面的用途。

下面的实施例用来说明本发明，然而不限制本发明的范围。

实施例 1

根据欧洲专利申请 EP - A - 0520862（申请号 No.92401677.7）中的实施例 12 制备了硅石（对比文献 A1）。

以基本上球形珠粒形式获得的硅石 A1 的特征在于：

CTAB 比表面积	$160\text{m}^2/\text{g}$
BET 比表面积	$170\text{m}^2/\text{g}$
DOP 吸油率	$276\text{ml}/100\text{g}$
锌含量 (wt)	$<0.005\%$
由 $d \leq 400$ 埃的孔隙表示的孔隙容积 V1	$0.90\text{cm}^3/\text{g}$
由 $175 \text{ 埃} \leq d \leq 275$ 埃的孔隙表示的孔隙容积 V2	$0.55\text{cm}^3/\text{g}$
V2/V1 比率	61%
PH	6.5
平均粒度	$260\mu\text{m}$

每 nm^2 的硅石表面积所消耗的硬脂酸分子的数目 N，当硬脂酸与该硅

石 A1 在二甲苯中在 120 °C 下反应 2 小时(根据在叙述部分中给出的操作程序), 等于 0.5.

按照叙述部分中所述那样, 硅石 A1 进行解离试验.

在用超声波解离之后, 它具有 4.3 μ m 的中数直径(ϕ_{50})和 6.5ml 的超声波解离系数(F_D).

实施例 2

用推进器将下面的组分加入到装有搅拌系统和夹套加热的不锈钢反应器中:

- 624 升水, 和
- 11.2kg Na_2SO_4 ,
- 310 升硅酸钠的水溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 3.4), 在 20 °C 时的相对密度为 1.230 .

在初始基底贮液中以 SiO_2 表达的硅酸盐浓度因而是 79g/l . 在搅拌的同时将溶液的温度升高至 80 °C . 然后, 以 7.0 升/分钟的流量, 将在 20 °C 下密度为 1.050 的稀硫酸引入反应混合物中, 直至 pH 值为 8.0 (在其温度下测量). 在反应头 30 分钟反应温度是 80 °C ; 然后在大约 15 分钟内温度由 80 升至 94 °C , 再在 94 °C 保温直至反应结束.

然后向反应混合物中一起供入上述类型的硅酸钠水溶液和硫酸 30 分钟, 其中硅酸钠溶液流量为 2.4 升/分钟, 而硫酸流量控制成使供料期间 pH 值恒定为 8.0 ± 0.1 .

在同时加料之后, 再以 9.3 升/分钟的流量向反应混合物中引入含硫酸锌 85g/l 的水溶液 12 分钟. 在该加料之后, 又向反应混合物中加入含 180g/l 氢氧化钠的水溶液, 直到反应混合物 pH 等于 8.0.

停止氢氧化钠的引入, 并继续搅拌反应混合物 10 分钟.

再加入上述类型的硫酸直至反应混合物 pH 等于 7.1 .

停止加酸, 反应混合物在 94 °C 下熟化 5 分钟.

总反应时间是 128 分钟.

如此获得沉淀硅石的淤浆或悬浮液, 接着借助于压滤器进行过滤和洗涤.

所获得的滤饼随后通过机械和化学作用来流化(同时添加硫酸和用量对

应于 Al/SiO₂ 重量比 0.20% 的铝酸钠)。在这一解离操作之后, 所得到的淤浆, PH 等于 8.4 和烧失量等于 78.0%(和因而固含量为 22.0wt%), 是通过多喷嘴式喷雾器进行喷雾的。

以基本上球形珠粒形式获得的硅石 P1 的特征在于:

CTAB 比表面积	151m ² /g
BET 比表面积	158m ² /g
DOP 吸油率	262ml/100g
锌含量 (wt)	1.80%
由 d≤400 埃的孔隙表示的孔隙容积 V1	0.92cm ³ /g
由 175 埃≤d≤275 埃的孔隙表示的孔隙容积 V2	0.47 cm ³ /g
V2/V1 比率	51%
PH	8.5
平均粒度	260μm

每 nm² 的硅石表面积所消耗的硬脂酸分子的数目 N, 当硬脂酸与该硅石 P1 在二甲苯中在 120 °C 下反应 2 小时时(根据在叙述部分中给出的操作程序), 等于 1.2.

按照叙述部分中所述那样, 硅石 P1 进行解离试验。

在用超声波解离之后, 它具有 2.2μm 的中数直径(ϕ_{50})和 14.1ml 的超声波解离系数(F_D).

实施例 3

这一实施例用来说明根据本发明的硅石和不根据本发明的硅石两者在工业橡胶的配制料中的用途和性能。

使用下面的配制料(份数以重量表示):

S.B.R.橡胶 ⁽¹⁾	50
KBR01 橡胶 ⁽²⁾	25
SMR5L 天然橡胶	25
硅石	51

活性 ZnO ⁽³⁾	1.82
硬脂酸	0.35
6DPD ⁽⁴⁾	1.45
CBS ⁽⁵⁾	1.1
DPG ⁽⁶⁾	1.4
硫 ⁽⁷⁾	0.9
硅烷 X50S ⁽⁸⁾	8.15

(1) 苯乙烯-丁二烯共聚物溶液, 型号 Buna VSL1955 S 25

(2) 聚丁二烯

(3) 橡胶级氧化锌

(4) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺

(5) N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺

(6) 二苯基胍

(7) 硫化剂

(8) 硅石/橡胶偶合剂(由 Degussa 销售的产品)

按照以下方法制备配制料:

将下面的组分投入密闭式混合物机中(班伯里型), 按这一顺序和在括号内给出的时间和混合温度下:

- SBR, KBR01 和天然橡胶(t_0)(60 °C)
- X50S 和 2/3 的硅石($t_0 + 1$ 分钟)(80 °C)
- ZnO, 硬脂酸, 6PPD 和 1/3 的硅石($t_0 + 2$ 分钟)(100 °C).

当混合室内温度达到 165 °C (即在大约 $t_0 + 5$ 分钟 15 秒时)从混合机(mix drop)中出料。将混合物装入辊炼机中, 辊被保持在 30 °C, 在辊上压延。将 CBS、DPG 和硫引入这一辊炼机中。

在均化和三股细料(fine)通过之后, 最终混合物被压延成 2.5-3mm 厚度的片材。

测试结果如下:

1 - 流变性能

对配制料在原始状态下进行测量。

结果示于下表 I。还给出了用来进行该测量的装置。

表 I

	A1	P1
门尼稠度 ⁽¹⁾	105	92
最小扭矩(英寸·磅) ⁽²⁾	25.0	20.8

(1)MOONEY MV2000E 粘度计(在 100 ℃下的门尼 大(1+4)测量值)

(2)MONSANTO 100S 流变仪

从本发明的硅石获得的配制料得到最低的值。

这表示从本发明的硅石制得的混合物具有较高的加工性。尤其就通常在制造弹性体组合物过程中进行的挤出和压延操作而言(加工混合物消耗较低的能量, 在复合过程中更易挤出, 在挤出过程中很少有口模膨胀, 压延时很少有收缩, 等等)。

2 - 机械性能

对硫化配制料进行测量。

通过将配制料升温至 150 ℃加热 40 分钟来进行硫化。

使用下面的标准:

(i)拉伸试验(拉伸强度, 断裂时的伸长率):

NFT 46 - 002 或 ISO 37-1977

(ii)耐磨性试验

DIN 53-516

所获得的结果示于下表 II。

表 II

	A1	P1
断裂时的伸长率(%)	456	521
拉伸强度(MPa)	18.6	20.2
耐磨性(mm ³) ⁽¹⁾	52	51

(1)测量值是磨耗：磨耗越低，耐磨性越好。

这些最后的结果表明由本发明的硅石所体现出的良好增强效果。

因此，在得到更令人满意的流变性能的同时，本发明的硅石提供了机械性能，该性能与现有技术的硅石所得到的那些机械性能相当甚至更好。

本发明的硅石的高增强效果由高的拉伸强度值和断裂伸长率证实。

最后，就耐磨性而言，能够看出与对比硅石相比，磨耗被降低了。

3 - 动力性质

对硫化配制料进行测量。

将配制料升温至 150 ℃ 加热 40 分钟来实现硫化。结果(说明了升温趋势)被记录在下表 III(该值越低，升温的趋势越小)。还给出了用来进行该测量的装置。

表 III

	A1	P1
tan δ 70 ℃ ⁽¹⁾	0.140	0.125

(1)Instron 粘弹计

由根据本发明的硅石获得的升温趋势是低的。