

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0111296 (43) 공개일자 2014년09월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 33/193 (2006.01) C01B 33/12 (2006.01)	(71) 출원인 로디아 오퍼레이션스 프랑스 75009 파리 튀 드 클리쉬 25	
(21) 출원번호 10-2014-7020128	(72) 발명자 클루앵, 말리카 프랑스 에프-75012 파리 튀 테오펜 루슬 10	
(22) 출원일자(국제) 2012년12월19일 심사청구일자 없음	느뵈, 실뱅 프랑스 에프-75005 파리 튀 생 세베랭 17	
(85) 번역문제출일자 2014년07월18일	라시누, 요엘 프랑스 에프-69270 로슈타이에 쉬르 손 튀 드 라 레퓔블리크 387	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/076213	(74) 대리인 양영준, 위혜숙	
(87) 국제공개번호 WO 2013/092749 국제공개일자 2013년06월27일		
(30) 우선권주장 1104090 2011년12월23일 프랑스(FR)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **침전 실리카 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 실리케이트와 산 사이의 침전 반응을 포함하는 신규한 침전 실리카 제조 방법에 관한 것이며, 상기 침전 반응에서 단계들 중 적어도 하나의 단계에서 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산, 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

실리케이트와 적어도 하나의 산을 반응시켜 침전 실리카의 현탁액을 수득한 후, 이러한 현탁액을 분리 및 건조시키는 것을 포함하는 유형의 침전 실리카의 제조 방법이며,

- 상기 침전은

(i) 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 적어도 일부 및 전해질을 포함하는 초기 스톡(stock)을 형성하며, 이때 상기 초기 스톡 중 실리케이트(SiO_2 로서 표현됨)의 농도는 50 g/l 내지 70 g/l이고,

(ii) 반응 매질의 pH 값이 7 내지 8.5로 얻어질 때까지 산을 상기 스톡에 첨가하며,

(iii) 산을, 적절한 경우 동시에 실리케이트의 나머지량과 함께, 반응 매질에 첨가하고,

(iv) 산을 반응 매질에 첨가하되, 특히 반응 매질의 pH 값이 4 내지 6으로 얻어질 때까지 첨가하는 방식으로 수행되며,

- 상기 분리는 압축 수단을 구비한 필터를 사용하여 여과 및 세척하는 것을 포함하고,

- 바람직하게는 22중량% 이하의 고형물 함량을 갖는 현탁액을 무화(atomization)에 의해 건조시키며,

상기 방법의 적어도 단계 (iii)에서, 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 침전 실리카의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리케이트와 적어도 하나의 산을 반응시켜 침전 실리카의 현탁액을 수득한 후, 이러한 현탁액을 분리 및 건조시키는 것을 포함하는 유형의 침전 실리카의 제조 방법이며,

- 상기 침전은

(i) 적어도 실리케이트 및 전해질을 포함하는 초기 스톡을 형성하며, 이때 상기 초기 스톡 중 실리케이트(SiO_2 로서 표현됨)의 농도는 50 g/l 내지 70 g/l이고,

(ii) 반응 매질의 pH 값이 7 내지 8.5로 얻어질 때까지 산을 상기 스톡에 첨가하며,

(iii) 산 및 실리케이트를 반응 매질에 동시에 첨가하고,

(iv) 산을 반응 매질에 첨가하되, 특히 반응 매질의 pH 값이 4 내지 6으로 얻어질 때까지 첨가하는 방식으로 수행되며,

- 상기 분리는 압축 수단을 구비한 필터를 사용하여 여과 및 세척하는 것을 포함하고,

- 바람직하게는 22중량% 이하의 고형물 함량을 갖는 현탁액을 무화에 의해 건조시키며,

상기 방법의 적어도 단계 (iii)에서, 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (iii) 및 단계 (iv)에서 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)의 일부에서, 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계 (ii)에서, 반응 매질에서 겔점에 도달한 후에 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 (ii)에서, 상기 단계의 시작부터 세어 x분(여기서, x는 15 내지 25임) 후에 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 단계 (ii)에서 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 진한 산은 80중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 진한 산은 90중량% 내지 98중량%의 농도를 갖는 황산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초기 스톱 중 상기 실리케이트(SiO_2 로서 표현됨)의 농도는 50 g/l 내지 65 g/l인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질은, 초기 스톱 중 농도가 12 g/l 내지 20 g/l인 황산나트륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조는 노즐 무화기(nozzle atomizer)를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 분리는 필터 프레스를 사용하여 여과, 세척, 및 이어서 압축시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 건조된 생성물을 이어서 밀링한 다음, 선택적으로 응집시키는 것을

특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 건조된 생성물을 이어서 응집시키는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 침전 실리카를 제조하기 위한 신규한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 촉매 지지체로서, 활성 재료를 위한 흡수제(특히, 예를 들어 식품에서 사용되는 액체, 예컨대 비타민(특히, 비타민 E), 염화콜린을 위한 지지체)로서, 점도 향상제, 조직감부여제(texturizer) 또는 고결방지제(anticaking agent)로서, 배터리 세퍼레이터 요소로서, 및 치약 또는 종이를 위한 첨가제로서 침전 실리카를 사용하는 것은 공지된 관행이다.

[0003] 침전 실리카는 또한 (예를 들어, 전기 케이블 코팅용) 실리콘 매트릭스 내의 보강 충전제로서, 또는 예를 들어 신발 밑창, 바닥재(floor covering), 가스 배리어, 난연 재료 및 또한 공업용 구성요소, 예컨대 케이블 카 롤러, 가정용 전기 제품용 시일(seal), 액체 또는 가스 파이프용 시일, 브레이크 시스템 시일, 쉬스(sheathing), 케이블 및 전송 벨트(transmission belt)를 위한, 특히 디엔게인 천연 또는 합성 중합체(들), 특히 탄성중합체(들)를 기재로 한 조성물 내의 보강 충전제로서 사용될 수 있다.

[0004] 따라서, 실리케이트와 묶은 산 사이의 침전 반응을 사용하여 특정 공정을 통해, 중합체(탄성중합체) 조성물 중에서의 우수한 분산 능력(분산성) 및 우수한 보강 특성을 가져서 침전 실리카가 포함되는 상기 조성물에 대해 특성들의 매우 만족스러운 절충을 부여할 수 있게 하는 침전 실리카를 제조하는 것은 공지된 관행이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 주 목적은 침전 실리카를 제조하기 위한 이들 공지된 방법에 대한 대안을 구성하는, 중합체(탄성중합체) 조성물 내의 보강 충전제로서 사용될 수 있는 침전 실리카를 제조하기 위한 신규한 방법을 제안하는 것이다.

[0006] 더 우선적으로, 본 발명의 목적 중 하나는, 특히 산으로서 묶은 산을 사용하는 이들 종래 기술의 제조 방법에 관하여, 특히 침전 반응 수준에서 개선된 생산성을 가지면서, 이들 종래 기술의 제조 방법에 의해 수득된 침전 실리카와 유사한 물리화학적 특징, 바람직하게는 상대적으로 높은 비표면적 및, 특히 기공 분포에 관하여 필적하는 특성, 중합체(탄성중합체) 조성물 중에서 탈응집(deagglomerate) 및 분산되는 능력(분산성) 및/또는 보강 특성을 갖는 침전 실리카가 수득될 수 있게 하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 바람직하게, 이와 동시에, 특히 이들 종래 기술의 방법에 관하여 침전 실리카의 제조 동안의 에너지 소비량 및/또는 물의 사용량을 감소시키는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 이러한 목적을 위하여, 본 발명의 대상은, 바람직하게 중합체(탄성중합체) 조성물 중에서의 우수한 분산 능력(분산성) 및 우수한 보강 특성을 갖는 침전 실리카를 제조하기 위한 신규한 방법이며, 본 방법은 실리케이트와 적어도 하나의 산을 반응시켜 침전 실리카의 현탁액을 수득한 후, 이러한 현탁액을 분리 및 건조시키는 것을 포함하며, 상기 방법에서

[0009] - 상기 침전은

[0010] (i) 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 적어도 일부 및 전해질을 포함하는 초기 스톡(stock)을 형성하며, 이 때 상기 초기 스톡 중 실리케이트(SiO_2 로서 표현됨)의 농도는 50 g/l 내지 70 g/l이고,

[0011] (ii) 반응 매질의 pH 값이 7 내지 8.5로 얻어질 때까지 산을 상기 스톡에 첨가하며,

- [0012] (iii) 산을, 적절한 경우 동시에 실리케이트의 나머지량과 함께, 반응 매질에 첨가하고,
- [0013] (iv) 산을 반응 매질에 첨가하되, 바람직하게는 반응 매질의 pH 값이 4 내지 6, 특히 4 내지 5.5로 얻어질 때까지 첨가하는 방식으로 수행되며,
- [0014] - 분리는 압축 수단(compacting means)을 구비한 필터를 사용하여 여과 및 세척하는 것을 포함하고,
- [0015] - 바람직하게는 22중량% 이하의 고형물 함량을 갖는 현탁액을 무화(atomization)에 의해 건조시키며,
- [0016] 상기 방법의 적어도 단계 (iii)에서, 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.
- [0017] 유리하게, 상기 진한 산은 진한 황산, 즉 80중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산이다.
- [0018] 따라서, 1400 g/l 이상, 특히 1650 g/l 이상의 농도를 갖는 황산이 진한 산으로서 사용될 수 있다.
- [0019] 따라서, 특정 조건, 특히 바람직하게는 건조될 현탁액의 적절한 고형물 함량과 함께, 초기 스톱 중 실리케이트 및 전해질의 특정 농도를 갖는 연속된 단계들과 조합하여 얻어지는 본 발명의 본질적 특징 중 하나에 따르면, 단계 (iii) 전체에서 사용되는 산은 진한 산, 바람직하게는 80중량% 이상, 특히 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산, 90중량% 이상의 농도를 갖는 아세트산 또는 포름산, 60중량% 이상의 농도를 갖는 질산, 75중량% 이상의 농도를 갖는 인산 및 30중량% 이상의 농도를 갖는 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.
- [0020] 유리하게, 상기 진한 산은 진한 황산, 즉 80중량% 이상(및 일반적으로는 98중량% 이하), 바람직하게는 90중량% 이상의 농도를 갖는 황산이며; 특히, 이의 농도는 90중량% 내지 98중량%, 예를 들어 91중량% 내지 97중량%이다.
- [0021] 본 방법의 일 실시 형태이지만 본 발명의 바람직한 실시 형태는 아닌 것에 따르면, 상기에 정의된 진한 산은 유일하게 단계 (iii)에서만 사용된다.
- [0022] 그때에, 단계 (ii) 및 단계 (iv)에서 사용되는 산은, 예를 들어 묽은 산, 유리하게는 묽은 황산, 즉 80중량%보다 매우 훨씬 더 작은 농도, 이 경우에는 20중량% 미만(및 일반적으로는 4중량% 이상), 특히 14중량% 미만, 특히 10중량% 이하, 예를 들어 5중량% 내지 10중량%의 농도를 갖는 황산일 수 있다.
- [0023] 그러나, 본 발명의 매우 바람직한 변형예에 따르면, 단계 (iv)에서 사용되는 산은 또한 상기 언급된 진한 산이다.
- [0024] 본 발명의 이러한 매우 바람직한 변형예와 관련하여, 그때에, 단계 (ii) 전체에서 사용되는 산은, 예를 들어 상기 기술된 묽은 산일 수 있지만, 본 발명의 이 변형예에서는, 단계 (ii)의 일부에서, 일반적으로는 이 단계 (ii)의 제2 및 마지막 부분에서, 사용되는 산은 또한 상기 언급된 진한 산인 것이 유리할 수 있다(단계 (ii)의 기타 다른 부분에서 사용되는 산은, 예를 들어 상기 기술된 묽은 산임).
- [0025] 따라서, 이 단계 (ii)에서, 반응 매질에서 겔점(이 겔점은 물체의 크기 증가의 특징을 나타내는 반응 매질의 탁도(turbidity)의 급격한 증가에 상응함)에 도달할 때까지 사용되는 산은 상기 언급된 묽은 산, 유리하게는 묽은 황산(즉, 80중량%보다 훨씬 더 작은 농도, 이 경우에는 20중량% 미만, 일반적으로는 14중량% 미만, 특히 10중량% 이하, 예를 들어 5중량% 내지 10중량%의 농도를 갖는 황산)일 수 있고, 반응 매질에서 겔점에 도달한 후에 사용되는 산은 상기 언급된 진한 산, 유리하게는 진한 황산, 즉 80중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상, 특히 90중량% 내지 98중량%의 농도를 갖는 황산일 수 있다.
- [0026] 유사하게는, 이 단계 (ii)에서, 단계 (ii)의 처음 x분(여기서, x는 15 내지 25, 예를 들어 20임) 내에 사용되는 산은 상기 언급된 묽은 산일 수 있고, 단계 (ii)의 처음 x분(여기서, x는 15 내지 25, 예를 들어 20임) 후에 사용되는 산은 상기 언급된 진한 산일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 이러한 매우 훨씬 바람직한 변형예와 관련하여, 단계 (ii) 전체에서 사용되는 산은 또한 상기 언급된 진한 산, 유리하게는 진한 황산, 즉 80중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상, 특히 90중량% 내지 98중량%의 농도를 갖는 황산일 수 있다. 바람직하게는, 이러한 사용의 경우에, 특히 단계 (ii) 전에 또는 단계 (ii) 동안에 초기 스톱에 물이 첨가된다.
- [0028] 일반적으로, 이러한 제조 방법은 침전 실리카의 합성을 위한 방법(즉, 산을 특정 조건 하에서 실리케이트와 반응시킴)임을 주목해야 한다.

- [0029] 본 발명에 따른 방법에서는, 유기 산, 예컨대 아세트산, 포름산 또는 탄산, 또는 바람직하게는 황산, 예컨대 황산, 질산, 인산 또는 염산이 일반적으로 산(들)(진한 산 또는 묽은 산)으로서 사용된다.
- [0030] 진한 산으로서 진한 아세트산 또는 진한 포름산이 사용된다면, 이들의 농도는 90중량% 이상이다.
- [0031] 진한 산으로서 진한 질산이 사용된다면, 이의 농도는 60중량% 이상이다.
- [0032] 진한 산으로서 진한 인산이 사용된다면, 이의 농도는 75중량% 이상이다.
- [0033] 진한 산으로서 진한 염산이 사용된다면, 이의 농도는 30중량% 이상이다.
- [0034] 그러나, 매우 유리하게는, 산(들)으로서 황산(들)이 사용되며, 이때 사용되는 진한 황산은 상기 설명에서 이미 언급된 것과 같은 농도를 갖는다.
- [0035] 일반적으로, 진한 산이 여러 단계로 사용되는 경우에는, 동일한 진한 산이 사용된다.
- [0036] 게다가, 실리케이트로서, 임의의 통상적인 형태의 실리케이트, 예컨대 메타실리케이트, 디실리케이트, 및 유리하게는 알칼리 금속 규산염, 특히 규산나트륨 또는 규산칼륨이 사용될 수 있다.
- [0037] 실리케이트는, 실리카로서 표현될 때, 40 g/l 내지 330 g/l, 예를 들어 60 g/l 내지 300 g/l, 특히 60 g/l 내지 250 g/l의 농도를 가질 수 있다.
- [0038] 일반적으로, 실리케이트로서 규산나트륨이 사용된다.
- [0039] 규산나트륨이 사용되는 경우에, 규산나트륨은 일반적으로 2 내지 4, 예를 들어 3.0 내지 3.7의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 중량비를 갖는다.
- [0040] 보다 구체적으로 본 발명의 제조 방법에 관하여, 침전은 하기의 단계에 따라 특정 방식으로 일어난다.
- [0041] 실리케이트 및 전해질을 포함하는 스톱을 먼저 형성한다(단계 (i)). 초기 스톱 내에 존재하는 실리케이트의 양은 유리하게 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 단지 일부만을 나타낸다.
- [0042] 본 발명의 제조 방법의 일 특징에 따르면, 초기 스톱 중 실리케이트의 농도는, SiO_2 당량으로서 표현할 때, 50 g/l 내지 70 g/l(예를 들어, 55 g/l 내지 65 g/l)이다. 바람직하게, 이 농도는 50 g/l 내지 65 g/l, 특히 50 g/l 내지 60 g/l이다.
- [0043] 초기 스톱은 전해질을 포함한다. 용어 “전해질”은 본 명세서에서 그것이 일반적으로 받아들여지는 의미로 이해되는데, 즉 이는, 용액 상태일 때 분해되거나 해리되어 이온 또는 하전된 입자를 형성하는 임의의 이온성 또는 분자상 물질을 의미한다. 전해질로서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염의 군으로부터의 염, 특히 출발 금속 규산염 및 산성화제의 염, 예를 들어 규산나트륨과 염산이 반응하는 경우에는 염화나트륨, 또는 바람직하게는 규산나트륨과 황산이 반응하는 경우에는 황산나트륨이 언급될 수 있다.
- [0044] 황산나트륨이 전해질로서 사용된다면, 초기 스톱 중 이의 농도는 바람직하게 12 g/l 내지 20 g/l, 특히 13 g/l 내지 18 g/l이다.
- [0045] 제2 단계는 상기 기술된 조성물 스톱에 산을 첨가하는 것으로 이루어진다(단계 (ii)).
- [0046] 반응 매질의 pH의 상관적 감소를 가져오는 이러한 첨가는 pH 값이 7 내지 8.5, 특히 7 내지 8, 예를 들어 7.5 내지 8에 도달할 때까지 수행된다.
- [0047] 일단 원하는 pH 값에 도달하면, 단계 (iii)에서 산과 실리케이트의 동시 첨가가 수행된다.
- [0048] 이러한 동시 첨가는 바람직하게 pH 값이 단계 (ii)의 종료시에 도달된 값과 (± 0.2 이내로) 항상 동일하도록 수행된다.
- [0049] 수득된 반응 매질(수성 현탁액)의 숙성(maturation)은 단계 (iv) 후에 수행될 수 있으며, 이러한 숙성은 경우에 따라, 예를 들어 1분 내지 30분, 특히 2분 내지 15분 지속된다.
- [0050] 반응 매질의 온도는 일반적으로 68℃ 내지 98℃이다.
- [0051] 본 발명의 일 변형예에 따르면, 이 반응은 일정 온도에서, 바람직하게는 75℃ 내지 95℃의 일정 온도에서 수행된다.

- [0052] 본 발명의 또 다른 (바람직한) 변형예에 따르면, 단계 (ii)가 진한 산으로 (전적으로 또는 부분적으로) 수행되든 수행되지 않든, 반응의 종료시의 온도는 반응의 시작시의 온도보다 더 높으며: 따라서, 반응의 시작시의 온도(예를 들어, 단계 (i) 동안 및 단계 (ii)의 일부 동안)는 바람직하게는 68℃ 내지 85℃로 유지되고, 이어서 이 온도는, 바람직하게는 85℃ 내지 98℃의 값에 이르기까지 증가되며, 이는 반응의 종료시까지 (예를 들어, 단계 (ii)의 일부 동안 및 단계 (ii) 및 단계 (iii) 동안) 이 값으로 유지된다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 실시 형태에 따르면, 예를 들어 (그러나 유일하지 않게) 단계 (ii)의 일부가 진한 산으로 수행되지 않는 경우, 단계 (i) 내지 단계 (iv) 전부는 일정 온도에서 수행될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 방법에서, 단계 (iv)의 종료시에(선택적으로는 숙성 단계가 후속됨), 실리카 슬러리가 수득되며, 이어서 이는 분리된다(액체-고체 분리).
- [0055] 본 발명의 제조 방법의 또 다른 본질적인 특징에 따르면, 상기 분리는 압축 수단을 구비한 필터를 사용하여 여과 및 세척하는 것을 포함하는데, 이때 압축 압력은 바람직하게 상대적으로 낮다.
- [0056] 이러한 필터는 압축용 물러를 구비한 밴드 필터일 수 있다.
- [0057] 그러나 바람직하게는, 분리는 필터 프레스를 사용하여 여과하고, 세척하며, 이어서 압축하는 것을 포함하고; 일반적으로 여과 종료시의 압력은 3.5 bar 내지 6.0 bar이며, 압축 시간은 예를 들어 20초 이상, 특히 80초 이상이다.
- [0058] 이어서, 이렇게 회수된 침전 실리카의 현탁액(여과 케이크)을 무화에 의해 건조시킨다.
- [0059] 본 발명의 제조 방법에서, 이 현탁액은 무화에 의해 건조되기 직전에 22중량% 이하의 고형물 함량을 가질 수 있다. 이러한 고형물 함량은 바람직하게는 20중량% 이하이다. 이는 17중량% 미만일 수 있다.
- [0060] 여과 후, 본 방법의 후속 단계에서, 건조 재료, 예를 들어 본 발명에 따라 분체(pulverulent) 형태의 실리카가 여과 케이크에 첨가될 수 있음을 주목해야 한다.
- [0061] 건조는 임의의 적합한 유형의 무화기, 특히 회전 무화기, 노즐 무화기, 액압 무화기 또는 이액 무화기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0062] 여과 케이크는, 특히 그의 높은 점도 때문에, 항상 무화를 가능하게 하는 조건 하에 있는 것은 아님을 주목해야 한다. 이때에는, 공지된 방식 그대로, 케이크를 분해(disintegration)시킨다. 이 작업은 콜로이드성 또는 불 유형의 밀(mill) 내에서 케이크를 처리함으로써 수행될 수 있다. 분해는 일반적으로 알루미늄 화합물, 특히 알루미늄 산나트륨의 존재 하에서, 그리고 바람직하게는 산, 예컨대 상기 기술된 산의 존재 하에서 수행된다(후자의 경우, 알루미늄 화합물과 산은 유리하게는 동시에 첨가됨). 분해는 특히, 후속으로 건조될 현탁액의 점도를 낮출 수 있게 한다.
- [0063] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따르면, 건조는 노즐 무화기를 사용하여 수행된다. 이때 수득될 수 있는 침전 실리카는 유리하게 비드 형태이다.
- [0064] 건조 후에, 회수된 생성물에 대해 밀링 단계가 수행될 수 있다. 이때 수득될 수 있는 침전 실리카는 일반적으로 분말 형태이다.
- [0065] 유사하게, 본 발명의 또 다른 실시 형태에 따르면, 건조는 회전 무화기를 사용하여 수행된다. 이때 수득될 수 있는 침전 실리카는 분말 형태일 수 있다.
- [0066] 마지막으로, 앞서 나타난 바와 같이 건조된(특히 회전 무화기에 의해) 또는 밀링된 생성물에는, 본 발명의 또 다른 실시 형태에 따르면, 응집(agglomeration) 단계를 수행할 수 있다.
- [0067] 본 명세서에서, 용어 “응집”은 미분된 물체들을 함께 결합시켜 그들을 더 큰 크기를 갖고 기계적으로 더 강한 물체의 형태로 있게 하기 위한 임의의 공정을 의미한다.
- [0068] 이러한 공정들은, 특히 직접 압축(direct compression), 습식 과립화(즉, 물, 실리카 슬러리 등과 같은 결합제의 사용), 압출, 바람직하게는 건식 압축(dry compacting)이다.
- [0069] 후자의 기술이 사용되는 경우, 압축을 수행하기 전에, 분체 생성물을 탈기(deaerate)(사전치밀화(predensifying) 또는 탈가스(degassing)로도 지칭되는 작업)하여 그 안에 포함된 공기를 제거하고 더 균일한 압축을 확보하도록 하는 것이 유리한 것으로 판명될 수 있다.

- [0070] 본 발명의 이 실시 형태에 따라 수득될 수 있는 침전 실리카는 유리하게는 과립 형태이다.
- [0071] 본 발명에 따른 제조 방법의 구현은, 특히 사용되는 진한 산이 진한 황산인 경우, 특히 (단계 (iv) 후의) 상기 공정 동안 단지 묽은 산만을 사용하여 동일한 방법에 의해 수득된 것보다 침전 실리카가 더 농축된 현탁액을 수득할 수 있게 하고, 이에 따라, 특히 침전 반응에서(즉, 단계 (iv)의 종결시에) 침전 실리카의 생산성에서 이득(gain)(이는, 예를 들어 10% 내지 40% 이상에 도달할 수 있음)을 얻을 수 있게 하면서, 놀랍게도 중합체(탄성중합체) 조성물 중에서의 우수한 분산 능력(분산성)을 갖는 침전 실리카의 생성이 동반되며; 보다 일반적으로, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 침전 실리카는 바람직하게, 특히 그들의 기공 분포, 중합체(탄성중합체) 조성물 중에서의 그들의 탈응집 및 분산 능력(분산성) 및/또는 그들의 보강 특성에 관하여, 단지 묽은 산만을 사용하여 동일한 방법을 통해 수득되는 침전 실리카에 필적하는 물리화학적 특징 및 특성을 갖는다.
- [0072] 이와 동시에 유리하게, 특히 사용되는 진한 산이 진한 황산인 경우, 본 발명에 따른 방법은, 단지 묽은 산만을 사용하는 동일한 방법에 비하여, 특히 침전 반응에서(즉, 단계 (iv) 후), 진한 산의 사용과 연관된 발열성 및 관여하는 물의 양의 감소로 인해, (예를 들어, 라이브 스팀(live steam) 형태로) 에너지 소비에서의 절감(이는, 예를 들어 15% 내지 60% 이상에 도달할 수 있음)을 가능하게 한다. 게다가, 진한 산의 사용은, 특히 산의 제조에 사용되는 물의 양의 감소로 인해 반응에 필요한 물의 양을 (예를 들어, 15% 이상) 제한할 수 있게 한다.
- [0073] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 침전 실리카는 유리하게, 특히 탄성중합체용 보강 충전제로서의 그의 사용 동안 우수한 보강 특성 및 분산에 대한 만족스러운 능력(분산성)과 높은 비표면적 둘 모두를 가져서, 이들 탄성중합체에 우수한 유동학적 및 기계적 특성을 제공한다.
- [0074] 본 발명에 따른 방법을 통해 수득된 침전 실리카는 일반적으로 하기 특징을 갖는다:
- [0075] - BET 비표면적(S_{BET}) $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $260 \text{ m}^2/\text{g}$,
- [0076] - CTAB 비표면적(S_{CTAB}) $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$,
- [0077] - 175Å 내지 275Å의 직경을 갖는 기공들로 이루어진 기공 부피가 400Å 이하의 직경을 갖는 기공들로 이루어진 기공 부피의 55% 미만을 나타내는 기공 분포,
- [0078] - $1 \text{ }\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기공들로 이루어진 기공 부피(V_{d1}) $1.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상.
- [0079] 본 발명에 따른 방법을 통해 제조되는 침전 실리카는 바람직하게 $185 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는다.
- [0080] 매우 바람직하게, 그의 BET 비표면적은 $185 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $215 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $190 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $205 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0081] 유사하게 바람직하게, 본 발명에 따른 방법을 통해 제조되는 침전 실리카는 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 비표면적을 갖는다.
- [0082] 매우 바람직하게, 그의 CTAB 비표면적은 $185 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $210 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $190 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0083] CTAB 비표면적은 외부 표면적이며, 이는 NF T 45007 방법(1987년 11월)에 따라 결정될 수 있다. BET 비표면적은 문헌["The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309 (1938)]에 기술되고 표준 NF T 45007(1987년 11월)에 상응하는 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되는 침전 실리카의 특성 중 하나는 그의 기공 부피의 분포, 특히 400Å 이하의 직경을 갖는 기공들에 의해 생성되는 기공 부피의 분포에 놓여 있다. 후자의 부피는 탄성중합체의 보강에 사용되는 충전제의 유용한 기공 부피에 상응한다.
- [0085] 따라서, 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되는 침전 실리카는 175Å 내지 275Å의 직경을 갖는 기공들에 의해 생성되는 기공 부피(V_2)가 400Å 이하의 직경을 갖는 기공들에 의해 생성되는 기공 부피(V_1)의 55% 미만, 특히 50% 미만, 예를 들어 25% 내지 45%를 나타내는 기공 분포를 갖는다.
- [0086] 기공 부피 및 기공 직경은 Micromeritics Autopore 9520 기공률 측정계를 사용하여 수은(Hg) 기공률 측정에 의해 측정되고, 130° 의 접촉각 세타 및 484 dyn/cm 의 감마 표면 장력을 사용하여 워시번(Washburn) 관계식에 의

해 계산된다(표준 DIN 66133).

- [0087] 게다가, 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되는 침전 실리카의 또 다른 특성은 그것이 1 μm 미만의 직경을 갖는 기공들로 이루어진 기공 부피(V_{d1})가 1.50 cm^3/g 초과, 바람직하게는 1.65 cm^3/g 초과라는 사실에 있으며; 이 기공 부피는 1.70 cm^3/g 초과, 예를 들어 1.75 cm^3/g 내지 1.80 cm^3/g 일 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 방법을 통해 얻어진 침전 실리카의 분산(및 탈응집) 능력은 하기의 시험에 의해, 초음파 처리(물체의 벽개(cleavage)는 0.1마이크론 내지 수 십 마이크론임)에 의해 사전에 탈응집된 실리카의 현탁액에 대해 수행된(레이저 회절에 의한) 입자 크기 측정에 의해 평가될 수 있다. 초음파 탈응집은 19 mm의 직경을 갖는 프로브를 구비한 Vibracell Bioblock 초음파 처리기(750 W)를 사용하여 수행된다. 입자 크기 측정은 프라운호퍼(Fraunhofer) 이론을 사용하여 Sympatec 입도분포 측정기(granulometer)에서 레이저 회절에 의해 수행된다.
- [0089] 2 g의 실리카를 필박스(pillbox)(높이: 6 cm 및 직경: 4 cm) 내로 칭량하고, 탈이온수의 첨가에 의해 혼합물을 50 g에 이르게 하며: 이렇게 해서 수성 4% 실리카 현탁액을 생성하고, 이 현탁액을 2분 동안 자기 교반에 의해 균질화한다. 이어서, 초음파 탈응집을, 프로브를 4 cm의 길이를 초과하여 침지하고, 그것을 그의 공칭 파워(진폭)의 80%에서 5분 30초 동안 작동시켜 수행한다. 이어서, 약 20의 광학 밀도를 얻는 데 필요한 부피 V(ml로 표현됨)의 균질화된 현탁액을 입도분포 측정기 용기 내로 도입함으로써 입자 크기 측정을 수행한다.
- [0090] 이 시험에 따라 얻어지는 중위 직경(median diameter) ϕ_{50} 의 값은 실리카의 탈응집 능력이 높을수록 비례해서 더 작다.
- [0091] 탈응집 인자 F_D 는 하기 식에 의해 제공된다:
- [0092] $F_D = 10 \times V / \text{입도분포 측정기에 의해 측정되는 현탁액의 광학 밀도(이 광학 밀도는 20 정도임)}$.
- [0093] 이 탈응집 인자 F_D 는 입도분포 측정기에 의해 검출되지 않는 0.1 μm 미만의 크기를 갖는 입자들의 함량을 나타낸다. 이 인자는 실리카의 탈응집 능력이 증가함에 따라 비례해서 증가한다.
- [0094] 일반적으로, 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되는 침전 실리카는 초음파 탈응집 후에 8.5 μm 미만, 예를 들어 4 μm 내지 8 μm 의 중위 직경 ϕ_{50} 을 갖는다.
- [0095] 이는 통상 5.5 ml 초과, 특히 9 ml 초과, 예를 들어 10 ml 초과, 초음파 탈응집 인자 F_D 를 갖는다.
- [0096] 바람직하게, 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되는 침전 실리카는 초음파 탈응집 후에, 50% 이상, 예를 들어 55% 이상의 미립자(fine) 함량(tf)을 갖는다.
- [0097] 초음파 탈응집 후에 미립자 함량(tf), 즉 크기가 0.3 μm 미만인 입자들의 비율(중량 기준)의 측정은 하기에 기술되는 시험에 따라 수행되고, 또한 본 발명에 사용되는 침전 실리카의 분산성을 나타낸다.
- [0098] 이 시험에서, 실리카의 분산성은 사전에 초음파 탈응집이 행해진 실리카 현탁액에 대해 수행되는(침강에 의한) 입자 크기 측정에 의해 측정된다. 초음파 탈응집(또는 분산)은 직경이 19 mm인 프로브를 구비한 Vibracell Bioblock 초음파 처리기(600 W)를 사용하여 수행된다. 입자 크기 측정은 Sedigraph 입도분포 측정기(중력장에서 침강 + X선 빔에 의한 소인(sweeping))를 사용하여 수행된다.
- [0099] 4 g의 실리카를(75 mm 부피의) 필박스 내에 칭량해서 덜어내고, 탈이온수의 첨가에 의해 혼합물을 50 g에 이르게 한다: 이렇게 해서 수성 8% 실리카 현탁액을 생성하고, 이 현탁액을 2분 동안 자기 교반에 의해 균질화한다. 이어서, 초음파 탈응집(분산)을, 프로브를 4 cm의 길이를 초과하여 침지한 상태로, 파워 바늘의 편향이 20%를 나타내도록 출력 파워를 조정하여 수행한다. 탈응집을 210초 동안 수행한다. 이어서, Sedigraph 입도분포 측정기를 사용하여 입자 크기 측정을 수행한다. 이것을 하기 위해, X선 빔에 의한 셀(cell)의 수직 소인 속도를 먼저 918로 조정하는데, 이는 85 μm 의 최대 분석 크기에 상응한다. 탈이온수를 상기 셀 내에서 순환시키고, 이어서 종이 기록계를 전기적 영위(electrical zero) 및 기계적 영위(mechanical zero)로 설정한다(이러한 조정은 최대 감도에서 기록계의 “100%” 전위차계를 사용하여 수행됨). 종이 기록계의 연필을 85 μm 의 출발 크기를 나타내는 지점에 놓는다. 이어서, 선택적으로 사전에 냉각된 탈응집된 실리카 현탁액을 Sedigraph 입도분포 측정기 내에서 순환시키고(입자 크기 분석은 30°C에서 수행됨), 이어서 분석이 시작된다. 일단 0.3 μm 의 크기에 도달하면(약 45분), 이 분석은 자동으로 정지된다. 이어서, 미립자 함량(tf), 즉 크기가 0.3 μm 미만인 입자들

의 비율(중량 기준)을 계산한다.

- [0100] 이 미립자 함량(tf), 또는 크기가 0.3 μm 미만인 입자들의 함량은 실리카의 분산성이 높을수록 비례해서 더 높다.
- [0101] 본 발명에 따른 방법을 통해 수득된 침전 실리카는 70A 내지 100A, 특히 80A 내지 100A의 분말도 값(fineness value, F.V.)을 가질 수 있다.
- [0102] 분말도 값(F.V.)은 응집체 내 기공들의 중위 반경, 즉 수은 기공률 측정에 의해 측정된 기공 표면적 $S_0/2$ 에 상응하는 기공 반경(S_0 는 직경이 100A 이상인 모든 기공에 의해 제공되는 표면적임)을 나타낸다.
- [0103] 본 발명에 따른 방법을 통해 수득된 침전 실리카는, 일반적으로 0.26 초과, 특히 0.28 초과의 패킹 충전 밀도(packed filling density, PFD)를 가질 수 있으며; 이는, 예를 들어 0.30 이상이다.
- [0104] 패킹 충전 밀도(PFD)는 표준 NF T 30-042에 따라 측정된다.
- [0105] 본 발명에 따라 사용되는 침전 실리카의 pH는 일반적으로 6.0 내지 7.5이다.
- [0106] pH는 표준 ISO 787/9로부터 도출된 하기의 방법에 따라 측정된다(물 중 5% 현탁액의 pH):
- [0107] 장비:
- [0108] - 교정된 pH 미터(1/100까지의 판독 정확도)
- [0109] - 조합된 유리 전극
- [0110] - 200 ml 비커
- [0111] - 100 ml 메스실린더
- [0112] - 0.01 g까지 정확한 천칭
- [0113] 절차:
- [0114] 5 g의 실리카를 0.01 g 이내로 200 ml 비커 내에 칭량해서 덜어낸다. 이어서, 눈금이 있는 메스실린더를 사용하여 측정된 95 ml의 물을 실리카 분말에 첨가한다. 이렇게 수득된 현탁액을 10분 동안 격렬하게 교반한다(자기 교반). 이어서, pH 측정을 수행한다.
- [0115] 본 발명에 따른 방법을 통해 수득되는 침전 실리카는 3 μm 이상, 특히 10 μm 이상, 바람직하게는 15 μm 이상의 평균 크기를 갖는 분말 형태로 제공될 수 있다. 이 크기는, 예를 들어 15 μm 내지 60 μm 이다.
- [0116] 이는, 특히 최대 치수(길이)의 축을 따라 1 mm 이상, 예를 들어 1 mm 내지 10 mm의 크기를 갖는 (대체로 실질적으로 평행육면체형의) 과립 형태로 제공될 수 있다.
- [0117] 이는 바람직하게, 80 μm 이상, 바람직하게는 150 μm 이상, 특히 150 μm 내지 300 μm , 예를 들어 150 μm 내지 270 μm 의 평균 크기를 갖는 실질적으로 구형인 비드의 형태일 수 있으며; 이 평균 크기는 표준 NF X 11507(1970년 12월)에 따라 건식 스크리닝을 행하고 50%의 누적 과다크기(oversize)에 상응하는 직경을 결정함으로써 결정된다.
- [0118] 본 발명에 따른 방법을 통해 제조되는 실리카는 많은 응용에서 사용될 수 있다.
- [0119] 이는, 예를 들어 촉매 지지체로서, 활성 재료를 위한 흡수제(특히, 액체, 특히 식품에서 사용되는 액체, 예컨대 비타민(비타민 E), 염화콜린을 위한 지지체)로서, 중합체, 특히 탄성중합체 또는 실리콘 조성물 내의 점도 향상제, 조직감부여제 또는 고결방지제로서, 배터리 세퍼레이터 요소로서, 및 치약, 콘크리트 또는 종이를 위한 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [0120] 그러나, 이는 천연 또는 합성 중합체의 보강에서의 응용에서 특히 유리하다.
- [0121] 그것이, 특히 보강 충전제로서 사용될 수 있는 중합체 조성물은 일반적으로, 바람직하게는 적어도 -150°C 내지 $+300^\circ\text{C}$, 예를 들어 -150°C 내지 $+20^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 중합체 또는 공중합체, 특히 하나 이상의 탄성중합체를 기재로 한다.
- [0122] 가능한 중합체로서, 디엔 중합체, 특히 디엔 탄성중합체가 특히 언급될 수 있다.

[0123] 상기 중합체 조성물을 기재로 한 완성 물품의 비제한적인 예로서, 신발 밑창, 타이어, 바닥재, 가스 배리어, 난연 재료, 및 또한 공업용 구성요소, 예컨대 케이블 카 롤러, 가정용 전기 제품용 시일, 액체 또는 가스 파이프용 시일, 브레이크 시스템 시일, (가요성) 파이프, 쉬스(특히 케이블 쉬스), 케이블, 엔진 지지체, 컨베이어 벨트 및 전송 벨트가 언급될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0124] 하기의 실시예는 본 발명을 예시하지만, 그의 범주를 제한하지 않는다.

[0125] 실시예 1(비교예)

[0126] 반응 매질 내 라이브 스팀 가열장치 및 임펠러 교반 시스템을 구비한 스테인리스 강 반응기 내로 하기의 것을 도입한다:

[0127] - 869리터의 물,

[0128] - 16.5 kg의 Na_2SO_4 (전해질),

[0129] - $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 중량비가 3.46이고 20℃에서의 밀도가 1.236인 302리터의 수성 규산나트륨.

[0130] 이때, 스톱 중 실리케이트(SiO_2 로서 표현됨)의 농도는 64 g/l이다. 이 혼합물을 교반을 계속하면서 82℃의 온도에 이르게 한다.

[0131] 이어서, 20℃에서의 밀도가 1.053인 348리터의 묽은 황산(질량 농도가 8.1%인 황산)을 거기에 도입한다. 이 묽은 산은, 반응 매질의 pH 값(그의 온도에서 측정됨)이 8.0에 도달할 때까지, 40분 동안 522 l/h의 유량으로 도입한다.

[0132] 반응 온도는 반응의 처음 27분 동안 82℃이며; 이어서 이를 대략 13분에 걸쳐 82℃로부터 90℃에 이르게 한다. 다음, 반응의 종료시까지 90℃로 유지한다.

[0133] 다음에, 상기 기술된 유형의 94리터의 수성 규산나트륨 및, 또한 상기 기술된 유형의 120리터의 황산을 반응 매질 내로 함께 도입하며, 묽은 산과 실리케이트의 이러한 동시 도입은 이 도입 기간 동안 반응 매질의 pH가 항상 8.0 ± 0.1 이 되게 하도록 수행된다.

[0134] 모든 실리케이트의 도입 후, 8분 동안 298 l/h의 유량으로 묽은 산의 첨가를 계속한다.

[0135] 이때, 산의 이러한 추가 도입은 반응 매질의 pH 값을 4.4에 이르게 한다.

[0136] 반응의 총 지속시간은 88분이다.

[0137] 침전 실리카의 슬러리를 이렇게 수득하고, 이를 필터 프레스를 사용하여 여과하고 세척하여 수분 함량이 82%(따라서, 고형물 함량이 18중량%)인 실리카 케이크를 최종적으로 회수하도록 한다. 이어서, 이 케이크를 기계적 및 화학적 작용(0.32%의 Al/SiO_2 중량비에 상응하는 알루미늄산나트륨의 양을 첨가)에 의해 유동화한다. 이러한 봉해 작업 후, pH가 6.7인 펌핑가능한 케이크를 수득하고, 이어서 노즐 무화기를 사용하여 이를 무화한다.

[0138] (실질적으로 구형인 비드의 형태로) 수득된 실리카의 특징은 다음과 같다:

BET 표면적(m^2/g)	201
CTAB 표면적(m^2/g)	199
$\text{D}_{50}(\mu\text{m})$ *	6.1
$F_p(\text{ml})$ *	16.4
$V_2/V_1(\%)$	29.2
IF(Å)	98
$V_{d1<1\mu\text{m}}(\text{ml/g})$	1.72

[0139]

[0140] *: 초음파 탈응집 후

[0141] 실시예 2

[0142] 반응 매질 내 라이브 스팀 가열장치 및 임펠러 교반 시스템을 구비한 스테인리스 강 반응기 내로 하기의 것을

도입한다:

- 1040리터의 물,

- 19.7 kg의 Na_2SO_4 (전해질),

- $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 중량비가 3.46이고 20℃에서의 밀도가 1.236인 365리터의 수성 규산나트륨.

이때, 스톱 중 실리케이트(SiO_2 로서 표현됨)의 농도는 64 g/l이다. 이 혼합물을 교반을 계속하면서 82℃의 온도에 이르게 한다.

이어서, 20℃에서의 밀도가 1.053인 210리터의 묽은 황산(질량 농도가 8.1%인 황산)을 반응의 처음 20분에 걸쳐 거기에 도입하고, 이어서 20℃에서의 밀도가 1.83인 11리터의 진한 황산(질량 농도가 94%인 황산)을 반응 매질의 pH 값(그의 온도에서 측정됨)이 8.0에 도달할 때까지 거기에 도입한다.

반응 온도는 반응의 처음 20분 동안 82℃이며; 이어서 이를 대략 13분에 걸쳐 82℃로부터 90℃에 이르게 한 다음, 반응의 종료시까지 90℃로 유지한다.

다음에, 상기 기술된 유형의 107리터의 수성 규산나트륨 및 상기 기술된 유형의 6.9리터의 진한 황산을 반응 매질 내로 함께 도입하며, 진한 산과 실리케이트의 이러한 동시 도입은 이 도입 기간 동안 반응 매질의 pH가 항상 8.0 ± 0.1 이 되게 하도록 수행된다.

모든 실리케이트의 도입 후, 8분 동안 18.9 l/h의 유량으로 진한 산의 첨가를 계속한다.

이때, 산의 이러한 추가 도입은 매질의 pH 값을 4.3에 이르게 한다.

반응의 총 지속시간은 88분이다.

실시에 1과 비교하여, 하기가 관찰된다:

- (반응 매질의 SiO_2 로서 표현된 최종 농도에 관하여) 반응 생산성에서의 이득 20%,

- 반응의 물 소비에서의 절감 17%,

- 반응에서 (라이브 스톱 형태로) 에너지 소비에서의 절감 16%.

침전 실리카의 슬러리를 이렇게 수득하고, 이를 필터 프레스를 사용하여 여과하고 세척하여 수분 함량이 84%(따라서, 고형물 함량이 16중량%)인 실리카 케이크를 최종적으로 회수하도록 한다. 이어서, 이 케이크를 기계적 및 화학적 작용(0.33%의 Al/SiO_2 중량비에 상응하는 알루미늄산나트륨의 양을 첨가)에 의해 유동화한다. 이러한 봉해 작업 후, pH가 6.2인 펌핑가능한 케이크를 수득하고, 이어서 노즐 무화기를 사용하여 이를 무화한다.

(실질적으로 구형인 비드의 형태로) 수득된 실리카의 특징은 다음과 같다:

BET 표면적(m^2/g)	209
CTAB 표면적(m^2/g)	201
$\text{D}_{50}(\mu\text{m})$ *	4.4
$F_d(\text{ml})$ *	21.4
$V_2/V_1(\%)$	22.4
IF(Å)	94
$V_{d1<1\mu\text{m}}(\text{ml/g})$	1.74

※: 초음파 탈응집 후