



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 129 985** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 01 B 33/193, C 09 C 1/30//C**
08 K 3/36

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96124785/25, 28.03.1996
(30) Приоритет: 29.03.1995 FR 9503674
(46) Дата публикации: 10.05.1999
(56) Ссылки: EP 0520862 A1, 30.12.92. SU 670536 A, 30.06.79. SU 798039 A, 23.01.81 SU 865792 A, 23.09.81. SU 823281 A, 23.04.81. EP 0407262 A1, 09.01.91. FR 2303763 A, 08.10.76.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 29.12.96
(86) Заявка РСТ: FR 96/00464 (28.03.96)
(87) Публикация РСТ: WO 96/30304 (03.10.96)
(98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2 Союзпатент Патентному поверенному Начальнику отдела механики Томской Е.В.

(71) Заявитель:
Рон-Пуленк Шими (FR)
(72) Изобретатель: Ив Бомаль (FR),
Ивоник Шевалье (FR), Филип Коше (FR)
(73) Патентообладатель:
Рон-Пуленк Шими (FR)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОСАЖДЕННОЙ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ И ОСАЖДЕННАЯ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ ЭТИМ СПОСОБОМ

(57) Реферат:
Изобретение относится к способу получения осажденной двуокиси кремния, а также к самой осажденной двуокиси кремния, которая может быть использована в качестве усилителя в эластомерах. Сущность изобретения заключается во взаимодействии силиката с подкисляющим веществом с последующим разделением и высушиванием полученной суспензии, при этом сначала образуют исходную ванну, содержащую силикат и электролит, и перед разделением в реакционную среду вводят соединение алюминия; разделение суспензии ведут путем

фильтрации и расщипывания, а расщипывание - в присутствии другого соединения алюминия. Осажденная двуокись кремния имеет удельную поверхность СТАВ 140 - 200 м²/г, удельную поверхность БЕТ 140 - 200 м²/г, способность к поглощению масла ДОР меньше 300 мл/100 г, средний диаметр частиц после ультразвуковой дезагломерации меньше 3 мкм, коэффициент ультразвуковой дезагломерации выше 10 мл и содержание алюминия по крайней мере 0,35 вес. %. Двуокись кремния по изобретению улучшает реологические и механические свойства эластомеров. 2 с. и 30 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2 1 2 9 9 8 5 C 1

RU 2 1 2 9 9 8 5 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 129 985** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 01 B 33/193, C 09 C 1/30//C**
08 K 3/36

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96124785/25, 28.03.1996
(30) Priority: 29.03.1995 FR 9503674
(46) Date of publication: 10.05.1999
(85) Commencement of national phase: 29.12.96
(86) PCT application:
FR 96/00464 (28.03.96)
(87) PCT publication:
WO 96/30304 (03.10.96)
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2 Sojuzpatent
Patentnomu poverennomu Nachal'niku otdela
mekhaniki Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
Ron-Pulenk Shimi (FR)
(72) Inventor: Iv Bomal' (FR),
Ivonik Sheval'e (FR), Filip Koshe (FR)
(73) Proprietor:
Ron-Pulenk Shimi (FR)

(54) **METHOD OF PREPARING PRECIPITATED SILICON DIOXIDE AND PRECIPITATED SILICON DIOXIDE PREPARED BY THIS METHOD**

(57) Abstract:
FIELD: industrial inorganic synthesis.
SUBSTANCE: silicate interacts with acidifying substance to form suspension that is then separated and solid product dried. According to invention, initial bath containing silicate and electrolyte is first formed and, prior to separation, reaction mixture is supplemented with aluminum compound. Separation of suspension is carried out by way of filtration and stratification, the latter operation being performed in presence of another aluminum

compound. Precipitated silicon dioxide has specific surface 140 to 200 sq.m/g, oil absorption capacity less than 300 ml/100 g, average diameter of particles (after ultrasonic disagglomeration) below 3 mcm, coefficient of ultrasonic disagglomeration above 10 ml, aluminum content at least 0.35 wt %. Silicon dioxide obtained is designed for application as reinforcing agent in elastomers. EFFECT: improved rheological and mechanical properties of elastomers. 32 cl, 4 tbl, 8 ex

RU 2 1 2 9 9 8 5 C 1

RU 2 1 2 9 9 8 5 C 1

Настоящее изобретение касается нового способа получения осажденной двуокиси кремния и самой двуокиси кремния, которая может быть представлена в форме порошка, сферических шариков или гранул, используемых в качестве упрочняющего наполнителя, в эластомерах.

Известно, что осажденная двуокись кремния давно используется в качестве белого наполнителя, усиливающего эластомеры.

Однако необходимо, чтобы он, как и всякий усиливающий наполнитель, был прост в применении, с одной стороны, и легко вводился в смеси, с другой стороны.

Общеизвестно, что для получения оптимальных усиливающих свойств, обеспечиваемых наполнителем, необходимо, чтобы последний находился в эластомерной матрице в такой готовой для употребления форме, чтобы он был одновременно наиболее мелко измельчен и наиболее гомогенно расплавлен. Однако такие условия могут быть достигнуты только в случае, если, с одной стороны, наполнитель имеет высокую способность к внедрению в матрицу при смешивании с эластомером (совместимость наполнителя) и к размельчению или дезагломерации до очень мелкого порошка (дегазация наполнителя) и, с другой стороны, если порошок, полученный в результате такой дезагрегации, может сам легко и однородно распределяться в эластомере (диспергирование порошка).

Кроме того, из-за взаимного сродства, частицы двуокиси кремния имеют неприятную тенденцию к агломерации в матрице эластомера. Негативным последствием таких взаимодействий "двуокись кремния/двуокись кремния" являются довольно низкие усиливающие свойства по сравнению с теоретически возможными свойствами, т. е. в условиях, если бы осуществлялись в процессе смешивания все возможные взаимодействия типа "двуокись кремния/эластомер" (как известно, теоретическое число взаимодействий такого типа прямо пропорционально внешней поверхности используемой двуокиси кремния).

Кроме того, взаимодействия типа "двуокись кремния/двуокись кремния" имеют тенденцию, в необработанном состоянии, к повышению жесткости и вязкости смесей, что усложняет их использование.

Задача изобретения заключается в том, чтобы разработать наполнители, которые, при наличии относительно больших размеров, имели бы высокую способность к диспергированию в эластомерах, и устраняли бы вышеизложенные недостатки.

С той целью согласно изобретению предложен новый способ получения осажденной двуокиси кремния, имеющей, преимущественно, очень высокую способность к диспергированию (и к дезагломерации) и очень хорошие усиливающие свойства и которая, при использовании, в частности, в качестве усилителя в эластомерах, придает последним великолепные реологические свойства при обеспечении хороших механических свойств эластомеров.

Изобретение касается также осажденных двуокисей кремния, которые,

предпочтительно, имеют форму порошка, сферических шариков или гранул, и которые при относительно крупных размерах имеют великолепную способность к диспергированию (и к дезагломерации) и удовлетворительные усиливающие свойства.

В приведенном ниже описании удельная поверхность БЕТ определяется по методу BRUNAUER-EMMRT-TELLER, описанному в "The journal of the American Chemical Society", т.60, с.309, февраль 1938, и соответствующему стандарту NFT 45007 (ноябрь 1987).

Удельная поверхность СТАВ является внешней поверхностью, определенной по стандарту NFT 45007 (ноябрь 1987) (5.12).

Маслопоглощение ДОР определяется по стандарту NFT 30-022 (март 1953) с использованием диоктилфталата.

Насыпной вес (DRT) в уплотненном состоянии измеряется по стандарту NFT-030100.

Значение pH определяется по стандарту ISO 787/9 (pH 5%-ной водной суспензии).

Наконец, пористый объем измеряется ртутным аппаратом для измерения пористости, причем диаметр пор определяется формулой WASHBURN по краевому углу смачивания "тета", равному 130°, и поверхностному натяжению "гамма", равному 484 дин/см (аппарат для определения пористости MICROMERITICS 9300).

Способность двуокисей кремния согласно изобретению к диспергированию и дезагломерации может определяться с помощью специального теста на дезагломерацию.

Тест на дезагломерацию осуществляется в соответствии со следующим протоколом:

Сцепление агломерата оценивается путем гранулометрического измерения (лазерной дифракцией), осуществленного на суспензии двуокиси кремния, предварительно дезагломерированного ультразвуком; таким образом, измеряется способность двуокиси кремния к дезагломерации (отрыв частиц от 0,1 до нескольких десятков микрон). Ультразвуковая дезагломерация осуществляется с помощью аппарата VIBRACELL BIOBLOCK (600 Вт), оснащенного зондом диаметром 19 мм. Гранулометрические измерения осуществляются путем лазерной дифракции с помощью гранулометра SYMPATEC.

На аналитических весах (высотой 6 см и диаметром 4 см) взвешивают 2 г двуокиси кремния и добавляют фильтрованную воду до получения 50 г: таким образом, получают 4%-ную водную суспензию двуокиси кремния, гомогенизированную в течение 2 мин с помощью магнитной мешалки. Затем осуществляют ультразвуковое дезагломерирование следующим образом: при погруженном на глубину 4 см зонде регулируют мощность выхода таким образом, чтобы получить отклонение стрелки шкалы мощности на 20% (что соответствует энергии, рассеянной наконечником зонда, 120 Вт/см²). Дезагломерирование осуществляют в течение 420 с. Затем проводят гранулометрические измерения, предварительно введя в емкость гранулометра известный объем (выраженный в мл) гомогенизированной суспензии.

Получаемое значение среднего диаметра \varnothing_{50} тем меньше, чем выше способность двуокиси кремния к дезагломерации. Определяют также следующее соотношение: $(10 \times \text{объем введенной суспензии (в мл)}) / \text{оптическая плотность суспензии, определенная с помощью гранулометра (указанная оптическая плотность порядка 20)}$. Это соотношения указывает на процентное содержание мелочи, т.е. частиц меньше 0,1 мкм, которые не определяются гранулометром. Это соотношение, так называемый "коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D)", тем выше, чем выше способность двуокиси кремния к дезагломерации.

Более конкретно, предлагаемый способ получения осажденной двуокиси кремния включает реакцию взаимодействия силиката и подкисляющего агента с получением суспензии осажденной двуокиси кремния, затем разделение и высушивание полученной суспензии, при этом осаждение осуществляют следующим образом:

(I) образуют исходную ванну, содержащую силикат и электролит, причем концентрация силиката в расчете на (SiO_2) в указанной исходной ванне ниже 100 г/л, а концентрация электролита в указанной ванне ниже 17 г/л,

(II) в указанную исходную ванну добавляют подкисляющий агент до получения значения pH реакционной среды до по меньшей мере приблизительно 7,

(III) в реакционную среду добавляют, одновременно, подкисляющий агент и силикат,

затем высушивают суспензию с содержанием сухого вещества не более 24 вес.%,

и отличается тем, что включает две следующие операции (а) или (б):

а) вводят в реакционную среду, после осуществления этапа (III) по крайней мере одно соединение А алюминия, затем вещество основного характера, и указанное разделение проводят путем операций, включающих фильтрование и расслаивание осадка, полученного в результате фильтрования, при этом расслаивание осуществляют в присутствии по крайней мере одного соединения В алюминия,

(б) вводят в реакционную среду, после осуществления этапа (III), одновременно, силикат и по крайней мере одно соединение А алюминия, и разделение суспензии проводят путем операций, включающих фильтрование и расслаивание осадка, полученного в результате фильтрования, при этом расслаивание осуществляют, предпочтительно, в присутствии по крайней мере одного соединения В алюминия.

Оказалось, что введение алюминия, в конкретном случае в сочетании с малой концентрацией силиката (в расчете на SiO_2), и электролита в исходной ванне и при соответствующем содержании вещества в высушиваемой суспензии, является важным условием для придания полученным продуктам хороших свойств, в частности способности к великолепной дисперсии и очень хороших усиливающих свойств.

Необходимо отметить, что настоящий способ является способом синтеза осажденной двуокиси кремния, т.е. в очень

специфических условиях осуществляют реакцию подкисляющего агента с силикатом.

Выбор подкисляющего агента и силиката осуществляется общеизвестным способом.

Необходимо отметить, что как правило в качестве подкисляющего агента используют сильную кислоту, например хлористоводородную, азотную или серную кислоту, или органическую кислоту, например уксусную, муравьиную или угольную кислоту.

Подкисляющий агент может быть разбавленным или концентрированным; нормальность подкисляемого агента составляет 0,4 - 36,0 н., например 0,6 - 1,5 н.

В частности, в случае, когда подкисляющим веществом является серная кислота, ее концентрация может составлять 40 - 180 г/л, например 60 - 130 г/л.

Кроме того, в качестве силиката можно использовать любые известные формы силикатов, такие как: метасиликаты, дисиликаты, предпочтительно силикат щелочного металла, в частности силикат натрия или калия.

Силикат может иметь концентрацию (в расчете на окись кремния) 40 - 330 г/л, например 60 - 300 г/л, в частности 60 - 250 г/л.

Как правило, в качестве подкисляющего агента используют серную кислоту, а в качестве силиката - силикат натрия.

В случае использования силиката натрия обычное весовое соотношение в нем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ составляет 2 - 4, например 3,0 - 3,7.

Что касается, в частности, способа согласно изобретению, то осаждение осуществляется специфическим образом согласно следующим этапам:

Сначала готовят исходную ванну, содержащую силикат и электролит (этап (I)). Содержание силиката в исходной ванне, преимущественно, составляет только часть от общего количества силиката, введенного в реакцию.

Термин "электролит" в данном описании означает электролит в его обычном понимании, т. е. любое ионное и молекулярное вещество, которое, в виде раствора, разлагается или диссоциирует с образованием ионов или заряженных частиц. В качестве электролита можно назвать соль, выбранную из группы солей щелочных или щелочноземельных металлов, в частности соль исходного силикатного металла и подкисляющего вещества, например сульфат натрия, в случае взаимодействия силиката натрия с серной кислотой.

По одному из признаков способа согласно изобретению, концентрация электролита в исходной ванне составляет выше 0 г/л и ниже 17 г/л, предпочтительно, ниже 14 г/л.

По другому признаку способа согласно изобретению, концентрация силиката в исходной ванне составляет выше 0 г/л и ниже 100 г SiO_2 на 1 л. Предпочтительно, эта концентрация ниже 90 г/л, в частности ниже 85 г/л. В некоторых случаях она может быть ниже 80 г/л.

Второй этап состоит в добавлении подкисляющего агента в исходную ванну описанного выше состава (этап (II)).

Это добавление подкисляющего агента, которое ведет к снижению pH реакционной

среды, осуществляют до получения значения рН по крайней мере 7, как правило от 7 до 8.

После получения желаемого значения рН осуществляют одновременное добавление (этап (III)) подкисляющего агента и силиката.

Одновременное добавление осуществляют, предпочтительно, таким образом, чтобы значение рН было постоянным и равным (\pm около 0,1) рН, полученному на этапе (II).

Основным признаком способа согласно изобретению является то, что он включает одну из двух упомянутых выше стадий (а) и (б), а именно:

(а) добавление в реакционную среду, после этапа (III) по крайней мере одного соединения А алюминия, затем агента основного характера, причем разделение включает фильтрацию и расслаивание осадка, полученного в результате фильтрования, при этом расслаивание осуществляют в присутствии по крайней мере одного соединения В и алюминия, или

(б) добавление в реакционную среду, после этапа (III), одновременно, силиката и по крайней мере одного соединения А алюминия, причем разделение включает фильтрацию и расслаивание осадка, полученного в результате фильтрования, а расслаивание осуществляют, предпочтительно, в присутствии по крайней мере одного соединения В алюминия.

В первом варианте способа согласно изобретению (т.е., когда способ включает стадию (а)) предпочтительно осуществляют, после разделения в соответствии с вышеописанными этапами (I), (II) и (III), следующие последовательные этапы:

(IV) добавляют в реакционную среду (т.е. в суспензию или полученную реакционную пульпу) по крайней мере одно соединение А алюминия;

(V) добавляют в реакционную среду агент основного характера, предпочтительно до рН реакционной среды от 6,5 до 10, в частности 7,2 - 8,6.

(V) добавляют в реакционную среду подкисляющий агент, предпочтительно до рН реакционной среды от 3 до 5, в частности от 3,4 до 4,5.

Также можно, что является предпочтительным, после этапа (III) одновременного добавления, осуществить созревание реакционной среды в течение например 1 - 60 мин, в частности от 3 до 30 мин.

В этом первом варианте желательно, между этапом (III) и этапом (IV) и, в частности, перед возможным этапом созревания, добавить в реакционную среду дополнительное количество подкисляющего агента. Добавление осуществляют, как правило, до получения рН реакционной среды от 3 до 6,5, в частности от 4 до 6.

Используемое добавляемое подкисляющее вещество, как правило, идентично подкисляющему веществу, используемому на этапах (II), (III), (VI) первого варианта способа согласно изобретению.

Созревание реакционной среды обычно осуществляют между этапом (V) и этапом (VI), например в течение 2 - 60 мин, в частности в течение 5 - 45 мин.

Также, созревание реакционной среды чаще всего осуществляют после этапа (VI), например в течение 2 - 60 мин, в частности в течение 5 - 30 мин.

Агент основного характера, используемый на этапе (IV), может являться раствором аммиака или, предпочтительно, раствором гидроксида натрия (или едкий натр).

Во втором варианте способа согласно изобретению (т.е. когда способ включает операцию (б), после описанных выше этапов (I), (II), (III) осуществляют этап (IV), который состоит в добавлении в реакционную среду, одновременно, силиката и, по крайней мере, одного соединения А алюминия.

Предпочтительно, можно осуществить, после этапа (IV) одновременного добавления, созревание реакционной среды, например, в течение 2 - 60 минут, в частности, от 5 до 30 минут.

По второму варианту желательно, после этапа (IV), и в частности, после возможного созревания, добавить в реакционную среду дополнительное количество подкисляющего вещества. Добавление, как правило, осуществляют до получения рН реакционной среды от 3 до 6,5, в частности от 4 до 6.

Используемое для добавления подкисляющее вещество, как правило, идентично подкисляющему веществу, используемому на этапах (II) и (III) второго варианта способа получения изобретения.

Созревание реакционной среды обычно осуществляют после добавления подкисляющего вещества, например в течение 1 - 60 мин, в частности в течение 3 - 30 мин.

Соединением А алюминия, используемым в способе получения по изобретению, является, как правило, органическая или неорганическая соль алюминия.

В качестве примера органической соли можно, в частности, привести соли карбоновых или поликарбоновых кислот, такие как соли уксусной, лимонной, винной или щавелевой кислот.

В качестве примера неорганической соли можно привести, в частности, галогениды и оксигалогениды (такие, как хлориды, оксихлориды), нитраты, фосфаты, сульфаты и оксисульфаты.

На практике, соединение А алюминия может использоваться в виде раствора, как правило, водного.

Предпочтительно, в качестве соединения А алюминия используют сульфат алюминия.

Температура реакционной среды, как правило, составляет 70 - 98 °С.

По одному варианту осуществления изобретения, реакция проводится при постоянной температуре 75 - 96 °С.

По другому варианту (предпочтительному) осуществления изобретения, температура в конце реакции выше, чем в начале реакции: таким образом, в начале реакции температуру поддерживают предпочтительно от 70 до 96 °С, затем в течение нескольких минут повышают предпочтительно до 80 - 98 °С. и это значение поддерживают до конца реакции; Этапы (а) и (б) также обычно осуществляются при этом постоянном значении температуры.

В результате этих этапов получают пульпу двуоксида кремния, которую затем разделяют (разделение "жидкость-твердое тело").

По первому варианту способа получения по изобретению (т.е. включающему этап (а)), это разделение включает фильтрацию (с последующим промыванием, если это необходимо) и расслоение, причем расслоение осуществляют в присутствии, по крайней мере, одного соединения В алюминия и, предпочтительно, в присутствии подкисляющего вещества, такого как описано выше (в последнем случае соединение В алюминия и подкисляющее вещество вводят, предпочтительно, одновременно).

Операция расслоения, которую можно осуществить, например, пропуская фильтровальный осадок через коллоидную или шаровую дробилку, позволяет, в частности, понизить вязкость суспензии, которую затем высушивают.

Во втором варианте способа получения по изобретению (т.е. включающем этап (б)) разделение включает, как правило, фильтрацию (с последующим промыванием, при необходимости) и расслоение, причем расслоение осуществляют в присутствии, по крайней мере, одного соединения В алюминия и, как правило, в присутствии подкисляющего вещества, такого как описано выше (в последнем случае соединение В алюминия и подкисляющее вещество вводят, предпочтительно, одновременно).

Соединение В алюминия, как правило, отличается от вышеописанного соединения А алюминия и является, главным образом, алюминатом щелочного металла, калия или, что предпочтительно, натрия.

Предпочтительно, содержание соединений алюминия А и В, используемых в способе согласно изобретению, такое, чтобы в полученной осажденной двуокиси кремния содержалось по крайней мере 0,35 вес.%, особенно по крайней мере 0,45 вес.%, например от 0,50 до 1,50 вес.%, и даже от 0,75 до 1,40 вес.%, алюминия.

Осуществляемая в рамках способа согласно изобретению сепарация включает, как правило, фильтрацию, проводимую по любой подходящей методике, например с помощью ленточного фильтра, вращающегося вакуумного фильтра или, предпочтительно, фильтра-пресса.

Полученная таким образом суспензия осажденной двуокиси кремния (осадок после фильтрования) затем высушивается.

По одному из признаков способа по изобретению полученная суспензия должна содержать, непосредственно перед высушиванием, не более 24 вес.% сухого вещества, предпочтительно не более 22 вес.%.

Высушивание может осуществляться любым известным методом, предпочтительно его осуществляют путем распыления.

Для этого можно использовать любой подходящий тип распылителя, в частности центрифужный, сопловый, жидкостной напорный или двухжидкостной.

По одному из способов осуществления изобретения суспензия для дальнейшего высушивания содержит более 15 вес.% сухого вещества, предпочтительно выше 17 вес.% и, например, выше 20 вес.%. Последующее высушивание осуществляется, предпочтительно, с помощью соплового распылителя.

Осажденная двуокись кремния,

получаемая по этому способу осуществления изобретения с использованием, предпочтительно, фильтр-пресса, имеет форму практически сферических шариков со средними размерами, предпочтительно по крайней мере 80 мкм.

Необходимо отметить, что после фильтрации, на следующем этапе осуществления способа, можно также добавить в фильтровальный осадок сухое вещество, например порошок двуокиси кремния.

После высушивания можно осуществить этап измельчения полученного продукта, в частности, продукта, полученного в результате высушивания суспензии с содержанием сухого вещества выше 15 вес.%. Получаемая осажденная двуокись кремния имеет, как правило, форму порошка со средним размером частиц, предпочтительно, по крайней мере, 15 мкм, в частности, от 15 до 60 мкм и, например, от 20 до 45 мкм.

Размельченный продукт с желаемыми гранулометрическими характеристиками может быть отделен от продукта, не соответствующего заданным размерам, например, с помощью вибросита с соответствующими размерами ячеек, а отфильтрованные таким образом несоответствующие частицы возвращаются на стадию размельчения.

По другому способу реализации изобретения, суспензия, предназначенная для высушивания, содержит не более 15 вес.% сухого вещества. Высушивание в этом случае осуществляют, как правило, с помощью центрифужного распылителя. Получаемая таким образом осажденная двуокись кремния по этому способу осуществления изобретения с использованием, предпочтительно, ротационного вакуумного фильтра, имеет, как правило, форму порошка со средним размером частиц по крайней мере 15 мкм, в частности от 30 до 150 мкм, например от 45 до 120 мкм.

Наконец, высушенный (в частности, полученный из суспензии с содержанием сухого вещества не более 15 вес.%) или размельченный продукт может пройти этап агломерации, в соответствии с другим способом реализации изобретения.

Под агломерацией понимают любой способ, позволяющий соединить тонкоразмельченные частицы для получения частиц большего размера с более высокой механической прочностью.

Этими способами, в частности, являются: прямое прессование, гранулирование мокрым путем (т.е. с использованием такого связующего вещества, как вода, суспензия двуокиси кремния и др.) экструзия и, предпочтительно, сухое уплотнение.

При использовании последней технологии, предпочтительно, перед этапом уплотнения осуществить деаэрацию (называемую также "предварительное уплотнение" или "дегазирование") порошкообразных продуктов для удаления из них воздуха и обеспечения, таким образом, более равномерного уплотнения.

Осажденная двуокись кремния, получаемая по этому способу реализации изобретения, имеет предпочтительно форму

гранул размером предпочтительно по крайней мере 1 мм, в частности от 1 до 10 мм.

После осуществления этапа агломерации, продукты, при желании калибруются до желаемых размеров, например просеиванием, затем их доводят до формы, пригодной для дальнейшего использования.

Одним из преимуществ порошка, а также шариков из осажденной двуокиси кремния, полученной по способу изобретения, является возможность получения простым, эффективным и экономичным способом описанных выше гранул, в частности, в результате классических операций формования, например, гранулированием или уплотнением без каких-либо разрушений, которые могут снижать и даже нивелировать присущие им хорошие свойства, как это имеет место в известном уровне техники, в котором используются классические порошки.

Другим предметом изобретения являются новые виды осажденной двуокиси кремния, имеющие высокую способность к диспергированию (и к дезагломерации) и очень хорошие усиливающие свойства, особенно те, которые при использовании их в качестве усиливающего наполнителя в эластомерах придают последним великолепные реологические свойства с одновременно хорошими механическими свойствами.

Таким образом, предлагается новый вид осажденной двуокиси кремния, отличающейся тем, что она имеет удельную поверхность СТАВ 140 - 200 м²/г, предпочтительно 145 - 180 м²/г, удельную поверхность БЕТ 140 - 200 м²/г, предпочтительно 150 - 190 м²/г, способность к поглощению масла ДОР меньше 300 мл/100 г, предпочтительно 200 - 295 мл/100 г, средний диаметр частиц (ϕ_{50}) после ультразвуковой дезагломерации меньше 3 мкм, предпочтительно меньше 2,8 мкм, например меньше 2,5 мкм, коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) выше 10 мл, предпочтительно выше 11 мл, содержание алюминия по крайней мере 0,35 вес.%, предпочтительно по крайней мере 0,45 вес.%.

Коэффициент дезагломерации двуокиси кремния по изобретению составляет по крайней мере 15 мл; он может быть, например, по крайней мере 21 мл.

Двуокись кремния по изобретению содержит, предпочтительно, от 0,50 до 1,50 вес. % алюминия; это содержание может быть, например, от 0,75 до 1,40 вес. %.

По особому способу реализации изобретения одной из характеристик двуокиси кремния является такое распределение пористого объема, которое охватывает поры с диаметром, меньше или равным 400 \AA . Этот

объем соответствует полезному пористому объему наполнителей, используемых для усиления эластомеров. Анализ программ показывает, что двуокись кремния в соответствии с конкретным способом осуществления изобретения имеет такое распределение пор, что пористый объем с диаметром пор от 175 до 275 \AA составляет

50%, например, по крайней мере, 60% пористого объема с диаметром пор, меньше или равным 400 \AA .

По предпочтительному варианту изобретения соотношение удельной поверхности БЕТ и удельной поверхности СТАВ двуокиси кремния составляет от 1,0 до 1,2, т.е. она имеет малую микропористость.

Значение рН двуокиси кремния по изобретению составляет, как правило, от 6,5 до 7,5, например от 6,7 до 7,3.

Двуокиси кремния по изобретению могут иметь форму порошка, сферических шариков или, при необходимости, гранул и характеризуются, в частности, тем, что при относительно больших размерах частиц, они имеют великолепную способность к дисперсии и дезагломерации, а также очень удовлетворительные усиливающие свойства. Они обладают также более высокой способностью к дисперсии и дезагломерации при удельной поверхности и размерах частиц, идентичным или близким к двуокиси кремния известного уровня техники.

Порошки двуокиси кремния по изобретению имеют, предпочтительно, средний размер частиц по крайней мере 15 мкм; например от 15 до 60 мкм (в частности, от 20 до 45 мкм) или от 30 до 150 мкм (в частности, от 45 до 120 мкм).

Они обладают, предпочтительно, способностью к поглощению масла ДОР от 240 до 290 мл/100 г.

Насыпной вес (DRT) вышеуказанных порошков по крайней мере 0,17 м, например от 0,2 до 0,3.

Вышеуказанные порошки имеют, как правило, общий пористый объем по крайней мере 2,5 см³/г, в частности от 3 до 5 см³/г.

Они позволяют, в частности, добиться очень хорошего компромисса между использованием и механическими свойствами в вулканизованном состоянии.

Они являются также предпочтительными предшественниками для получения гранул, описанных ниже.

Средние размеры сферических шариков, в соответствии с изобретением, составляют по крайней мере 80 мкм.

В соответствии с некоторыми вариантами изобретения шарики имеют средний размер по крайней мере 100 мкм, например по крайней мере 150 мкм; как правило, он составляет не более 300 мкм и, предпочтительно, от 100 до 270 мкм. Средний размер определяют по стандарту NF x 11507 (декабрь 1970) путем сухого грохочения, и определением диаметра, соответствующего 50% надрешетного продукта.

Маслопоглощение ДОР этим порошком составляет от 240 до 290 мл/100 г.

Насыпной вес (DRT) вышеуказанных шариков составляет, как правило, по крайней мере, 0,17 и, например, от 0,2 до 0,34.

Шарики имеют, как правило, общий пористый объем, по крайней мере, 2,5 см³/г и, особенно, от 3 до 5 см³/г.

Как указано выше, двуокись кремния в форме сферических шариков, преимущественно, цельных, однородных, малопылящих и с хорошей текучестью, имеют великолепную способность к дезагломерации и диспергированию. Кроме того, они имеют хорошие усиливающие свойства. Такая двуокись кремния является предпочтительным предшественником при получении порошков и гранул согласно изобретению.

Двуокись кремния в форме сферических шариков является предпочтительным вариантом осуществления изобретения.

Размеры гранул согласно изобретению, составляют, по крайней мере, 1 мм, в частности, от 1 до 10 мм, по самой длинной оси (длине).

Эти гранулы имеют предпочтительный показатель маслопоглощения ДОР от 200 до 260 мл/100 г.

Они могут иметь самую различную форму. Например, сферическую, цилиндрическую, параллелепипедную форму, форму пастилок, пластинок, экструдатов с круглым или многодольным сечением.

Насыпной вес (DRT) указанных гранул, по крайней мере, 0,27 и может доходить до 0,37.

Они имеют, как правило, общий пористый объем, по крайней мере, 1 см³/г и, особенно, от 1,5 до 2 см³/г.

Двуокись кремния по изобретению, в частности, в форме порошка, сферических шариков или гранул, получают, предпочтительно, по одному из соответствующих вариантов способа по изобретению, описанных выше.

Двуокись кремния согласно изобретению или полученная по способу изобретения используется с успехом для усиления эластомеров, природных или синтетических. Они придают эластомерам великолепные реологические свойства, одновременно, придавая им хорошие механические свойства и, главным образом, хорошую прочность к истиранию. Кроме того, нагревание этих эластомеров незначительно.

Следующие неограничивающие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1 (сравнительный). В реактор из нержавеющей стали, оснащенный шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 350 л воды, 7,5 кг Na₂SO₄, 580 л водного силиката натрия, имеющего весовое соотношение SiO₂/Na₂O 3,45 и плотность 1,133 при 20°C.

Концентрация силиката, выраженная в SiO₂, в исходной ванне составляет 84 г/л. Смесь доводят до температуры 82 °C при постоянном перемешивании. Затем вводят 395 л разбавленной серной кислоты с плотностью 1,050 при температуре 20°C до получения pH 7,5 (измеряемой при этой температуре) реакционной среды. Температура реакции составляет 82 °C в течение первых 25 минут; затем ее повышают с 82 до 94°C в течение, приблизительно, 15 мин, затем поддерживают при 94°C до конца реакции.

Затем вводят одновременно в реакционную среду 75 л вышеописанного водного силиката натрия и 121 л вышеописанной серной кислоты, при этом одновременное введение двух компонентов осуществляют таким образом, чтобы значение pH реакционной среды во время введения было постоянно равным 7,5 ± 1. После введения всего силиката, продолжают введение разбавленной кислоты в течение 8 минут до получения pH 5,2 реакционной среды. После введения кислоты, перемешивают полученную реакционную пульпу в течение 5 мин.

Общая длительность реакции составляет 117 мин.

Таким образом, получают пульпу или суспензию осажденной двуокиси кремния (так называемую реакционную суспензию S), которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтр-пресса.

5 Полученный осадок обрабатывают затем механически и химически (одновременное добавление серной кислоты и такого количества алюмината натрия, которое соответствует соотношению Al/SiO₂ 0,28%).

10 После этой операции расщипывания, полученная пульпа, с pH 6,5 и потерей при прокаливании 79,0% (содержание сухого вещества 21,0 вес.%) тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

15 Двуокись кремния A₁, полученная в форме сферических шариков, имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ 155 м²/г; удельная поверхность БЕТ 170 м²/г; маслопоглощение ДОР 270 мл/100 г; весовое содержание алюминия 0,25%; пористый объем V₁ с диаметром пор

20 $d \leq 400 \text{ \AA}$ 0,99 см³/г; пористый объем V₂ с диаметром пор $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$ 0,61 см³/г;

25 отношение V₂/V₁ 62%; pH 7,2; средний размер частиц 250 мкм.

Двуокись кремния A₁ подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

30 После ультразвуковой дезагломерации она имеет средний диаметр частиц (ϕ₅₀) 4 мкм и коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) 8 мл.

Пример 2 (сравнительный). В реактор из нержавеющей стали, оснащенный шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 1600 л реакционной суспензии S, полученной по примеру 1.

35 Затем вводят в течение 6 мин и со скоростью 4,8 л/мин раствор сульфата алюминия плотностью 1,2 при 20 °C. По завершении вводят в реакционную среду со скоростью 3,8 л/мин 18%-ный едкий натр до получения pH 8 реакционной среды.

40 Затем прекращают добавление едкого натра и проводят созревание реакционной среды в течение 20 мин при 94°C.

45 Затем вводят со скоростью 4 л/мин серную кислоту, такую, как описано в примере 1, до получения pH 4,5 реакционной среды.

Затем добавление кислоты прекращают и реакционную среду подвергают созреванию в течение 10 мин при 94°C.

50 Длительность реакции (начиная с введения сульфата алюминия) составляет 48 мин.

55 Таким образом, получают пульпу осажденной двуокиси кремния, которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтр-пресса.

60 Полученный осадок затем подвергают только механическому воздействию. После операции расщипывания, полученная пульпа, с pH 6,6 и потерей при прокаливании 80,0% (т.е. содержание сухого вещества 20,0 вес.%), тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

Полученная двуокись кремния A₂ в форме сферических шариков имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ 151 м²/г; удельная поверхность БЕТ 161

м²/г; маслопоглощение ДОР 254 мл/100 г; весовое содержание алюминия 1,04%; пористый объем V₁ с диаметром пор $d \leq 400 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} 1,01 \text{ см}^3/\text{г}$; пористый объем V₂ с диаметром пор $175 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} \leq d \leq 275 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} 0,58 \text{ см}^3/\text{г}$; отношение V₂/V₁ 57%; pH 6,7; средний размер частиц 270 мкм.

Двуокись кремния А₂ подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

После ультразвуковой дезагломерации, она имеет средний диаметр частиц (ϕ_{50}) 5,3 мкм и коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) 5,3 мл.

Пример 3. В реактор из нержавеющей стали, оснащенный шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 1800 л реакционной суспензии S, полученной по примеру 1.

Затем вводят в течение 3 мин 20 с и со скоростью 4,8 л/мин раствор сульфата алюминия плотностью 1,2 при 20 °С. По завершении вводят в реакционную среду со скоростью 3,8 л/мин 18%-ный едкий натр до получения pH 7,7 реакционной среды.

Затем прекращают добавление едкого натра и проводят созревание реакционной среды в течение 10 мин при 94 °С.

Затем вводят со скоростью 4,7 л/мин серную кислоту, такую, как описано в примере 1, до получения pH 4,1 реакционной среды.

Затем добавление кислоты прекращают и реакционную среду подвергают созреванию в течение 5 мин при 94 °С.

Длительность реакции (начиная с введения сульфата алюминия) составляет 34 мин.

Таким образом, получают пульпу осажденной двуокиси кремния, которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтр-пресса.

Полученный осадок затем подвергают механическому и химическому (одновременное добавление серной кислоты и количества алюмината натрия, соответствующего весовому соотношению Al/SiO₂ 0,30%) воздействию. После операции расщипывания, полученная пульпа, с pH 6,6 и потерей при прокаливании 78% (т. е. содержание сухого вещества 22 вес. %), тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

Полученная двуокись кремния Р₁ в форме сферических шариков (в соответствии с изобретением) имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ 161 м²/г; удельная поверхность БЕТ 178 м²/г; маслопоглощение ДОР 266 мл/100 г; весовое содержание алюминия 0,75%; пористый объем V₁ с диаметром пор

$d \leq 400 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} 1,08 \text{ см}^3/\text{г}$; пористый объем V₂ с диаметром пор $175 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} \leq d \leq 275 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} 0,66 \text{ см}^3/\text{г}$; отношение V₂/V₁ 61%; pH 7,2; средний размер частиц 260 мкм.

Двуокись кремния Р₁ подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

После ультразвуковой дезагломерации, она имеет средний диаметр частиц (ϕ_{50}) 2,5

мкм и коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) 21 мл.

Пример 4. В реактор из нержавеющей стали, оснащенный шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 1670 л реакционной суспензии S, полученной по примеру 1.

Затем вводят в течение 5 мин и со скоростью 4,8 л/мин раствор сульфата алюминия плотностью 1,2 при 20 °С. По завершении вводят в реакционную среду со скоростью 3,8 л/мин, 18%-ный едкий натр до получения pH 7,8 реакционной среды.

Затем прекращают добавление едкого натра и проводят созревание реакционной среды в течение 10 мин при 94 °С.

Затем вводят со скоростью 4,7 л/мин серную кислоту, такую, как описано в примере 1, до получения pH 4 реакционной среды.

Затем добавление кислоты прекращают и реакционную среду подвергают созреванию в течение 5 мин при 94 °С.

Длительность реакции (начиная с введения сульфата алюминия) составляет 40 мин.

Таким образом, получают пульпу осажденной двуокиси кремния, которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтр-пресса.

Полученный осадок затем расщипывают механически и химически (одновременное добавление серной кислоты и количества алюмината натрия, соответствующего весовому соотношению Al/SiO₂ 0,25%). После операции расщипывания, полученная пульпа, с pH 6,6 и потерей при прокаливании 78,0% (т.е. содержание сухого вещества 21,0 вес. %), тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

Полученная двуокись кремния Р₂ в форме сферических шариков (в сочетании с изобретением) имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ 156 м²/г; удельная поверхность БЕТ 160 м²/г; маслопоглощение ДОР 274 мл/100 г; весовое содержание алюминия 1,06%; пористый объем V₁ с диаметром пор

$d \leq 400 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} 1,04 \text{ см}^3/\text{г}$; пористый объем V₂ с диаметром пор $175 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} \leq d \leq 275 \overset{\circ}{\underset{\text{А}}{\text{А}}} 0,69 \text{ см}^3/\text{г}$; отношение V₂/V₁ 66%; pH 7; средний размер частиц 250 мкм.

Двуокись кремния Р₂ подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

После ультразвуковой дезагломерации, она имеет средний диаметр частиц (ϕ_{50}) 2,4 мкм и коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) 17 мл.

Пример 5. В реактор из нержавеющей стали, оснащенной шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 350 воды; 7,5 кг Na₂SO₄; 580 л водного силиката натрия, имеющего весовое отношение SiO₂/Na₂O 3,45 и плотность 1,133 при 20 °С.

Концентрация силиката, выраженная в SiO₂, в исходной ванне составляет 84 г/л. Смесь доводят до 82 °С при постоянном перемешивании. Затем вводят 390 л разбавленной серной кислоты с плотностью

1,050 при 20°C до получения pH 7,5 (измеряемой при этой температуре) реакционной среды. Температура реакции составляет 82 °C в течение первых 25 мин; затем ее повышают с 82 до 94 °C в течение приблизительно 15 мин, затем поддерживают при 94°C до конца реакции.

Затем вводят одновременно в реакционную среду 55 л вышеописанного водного силиката натрия и 89 л вышеописанной серной кислоты, осуществляя это одновременное введение таким образом, чтобы pH реакционной среды во время введения было постоянно равно $7,5 \pm 0,1$.

Затем прекращают добавление кислоты и вводят одновременно в реакционную среду в течение 24 мин, 86 литров вышеописанного водного силиката натрия и 33 литров раствора сульфата алюминия плотностью 1,2 при 20°C.

Затем прекращают добавление и проводят созревание реакционной среды в течение 10 мин при 94°C.

Затем вводят в реакционную среду в течение 7 мин вышеописанную серную кислоту до получения pH 5 реакционной среды. После введения кислоты полученную реакционную пульпу в течение 5 мин перемешивают.

Общая длительность реакции составляет 109 мин.

Таким образом, получают пульпу осажденной двуокиси кремния, которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтра-пресса.

Полученный осадок затем расслаивается механически. После этой операции расслаивания полученная пульпа с pH 6,5 и потерей при прокаливании 78,3% (т. е. содержание сухого вещества составляет 21,7 вес.%) тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

Полученная двуокись кремния P₃ в форме сферических шариков (в соответствии с изобретением) имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ - 149 м²/г; удельная поверхность БЕТ - 178 м²/г; маслопоглощение ДОР - 260 мл/100 г; весовое содержание алюминия - 0,96%; пористый объем V₁ с диаметром пор $d \leq 400 \text{ \AA}$ - 1,01 см³/г; пористый объем V₂ с диаметром пор $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$ - 0,54 см³/г, отношение V₂/V₁ - 53%; pH - 7,1; средний размер частиц - 260 мкм.

Двуокись кремния A₂ подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

После ультразвуковой дезагломерации она имеет средний диаметр частиц (\varnothing_{50}) 2,7 мкм и коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) 17 мл.

Пример 6. В реактор из нержавеющей стали, оснащенный шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 350 л воды, 7,5 кг Na₂SO₄, 580 л водного силиката натрия, имеющего весовое отношение SiO₂/Na₂O 3,45 и плотность 1,133 при 20°C.

Концентрация силиката, выраженная в SiO₂ в исходной ванне, составляет 84 г/л.

Смесь доводят до 82 °C при постоянном перемешивании. Затем вводят 390 л разбавленной серной кислоты с плотностью 1,050 при 20°C до получения pH 7,5 (измеряемой при этой температуре) реакционной среды. Температура реакции составляет 82 °C в течение первых 25 мин; затем ее повышают с 82 до 94 °C в течение приблизительно 15 мин, затем поддерживают при 94°C до конца реакции.

Затем вводят одновременно в реакционную среду 55 л вышеописанного водного силиката натрия и 89 л вышеописанной серной кислоты, причем это введение осуществляют таким образом, чтобы pH реакционной среды во время введения оставалось равным $7,5 \pm 0,1$.

Затем прекращают добавление кислоты и вводят одновременно в реакционную среду в течение 21 мин 50 л вышеописанного водного силиката натрия и 28,5 раствора сульфата алюминия плотностью 1,2 при 20°C.

Затем прекращают добавление и проводят созревание реакционной среды в течение 10 мин при 94°C.

Затем вводят в реакционную среду в течение 7 мин вышеописанную серную кислоту до получения pH 5 реакционной среды. После введения кислоты полученную реакционную пульпу в течение 5 мин перемешивают.

Общая длительность реакции составляет 109 мин.

Таким образом, получают пульпу осажденной двуокиси кремния, которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтра-пресса.

Полученный осадок затем расслаивают механически и химически (одновременное добавление серной кислоты и количества алюмината натрия, соответствующего весовому соотношению Al/SiO₂ 0,40%). После этой операции расслаивания, полученная пульпа, с pH 6,5 и потерей при прокаливании 78,3% (т. е. содержание сухого вещества составляет 21,7 вес.%) тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

Полученная двуокись кремния R₄ в форме сферических шариков (в соответствии с изобретением) имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ - 158 м²/г; удельная поверхность БЕТ - 185 м²/г; маслопоглощение ДОР - 258 мл/100 г; весовое содержание алюминия - 1,15%; пористый объем V₁ с диаметром пор

$d \leq 400 \text{ \AA}$ - 1,05 см³/г; пористый объем V₂ с диаметром пор $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$ - 0,59 см³/г; отношение V₂/V₁ - 56%; pH 7,1; средний размер частиц 260 мкм.

Двуокись кремния P₄ подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

После ультразвуковой дезагломерации, она имеет средний диаметр частиц (\varnothing_{50}) 2,7 мкм и коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_D) 16 мл.

Пример 7. В реактор из нержавеющей стали, оснащенный шнековой системой перемешивания и нагревателем с двойным кожухом, вводят 350 л воды; 7,5 кг Na₂SO₄, 580 л водного силиката натрия, имеющего

весовое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,45 и плотность 1,133 при 20°C.

Концентрация силиката, выраженная в SiO_2 , в исходной ванне составляет 84 г/л. Смесь доводят до 82 °C при постоянном перемешивании. Затем вводят 390 л разбавленной серной кислоты с плотностью 1,050 при 20°C до получения pH 7,5 (измеряемой при этой температуре) реакционной среды. Температура реакции составляет 82 °C в течение первых 25 мин; затем ее повышают с 82 до 94°C в течение приблизительно 15 мин, затем поддерживают при 94°C до конца реакции.

Затем вводят одновременно в реакционную среду 55 л вышеописанного водного силиката натрия и 89 л вышеописанной серной кислоты, причем это введение осуществляют таким образом, чтобы pH реакционной среды во время введения, оставалось равным $7,5 \pm 0,1$.

Затем прекращают добавление кислоты и вводят одновременно в реакционную среду в течение 15 мин, 54 л вышеописанного водного силиката натрия и 20,5 л раствора сульфата алюминия плотностью 1,2 при 20°C.

Затем прекращают добавление и проводят созревание реакционной среды в течение 10 мин при 94°C.

Затем вводят в реакционную среду в течение 7 мин вышеописанную серную кислоту до получения pH 5 реакционной среды. После введения кислоты полученную реакционную пульпу в течение 5 мин перемешивают.

Общая длительность реакции составляет 104 мин.

Таким образом, получают пульпу осажденной двуокиси кремния, которую затем отфильтровывают и промывают с помощью фильтр-пресса.

Полученный осадок затем расслаивают механически и химически (одновременное добавление серной кислоты и количество алюмината натрия, соответствующего весовому соотношению Al/SiO_2 0,35%). После этой операции расслаивания, полученная пульпа, с pH 6,5 и потерей при прокаливании 78,43% (таким образом, содержание сухого вещества составляет 21,7 вес.%), тонко измельчается с помощью соплового атомизатора.

Полученная двуокись кремния P_5 в форме сферических шариков (в соответствии с изобретением) имеет следующие характеристики: удельная поверхность СТАВ - $166 \text{ м}^2/\text{г}$; удельная поверхность БЕТ - $178 \text{ м}^2/\text{г}$; маслопоглощение ДОР - $260 \text{ мл}/100 \text{ г}$; весовое содержание алюминия - 0,93%; пористый объем V_1 с диаметром пор $d \leq 400 \text{ \AA}$ - $1,02 \text{ см}^3/\text{г}$; пористый объем V_2 с диаметром пор $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$ - $0,61 \text{ см}^3/\text{г}$; соотношение V_2/V_1 - 60%; pH - 6,9; средний размер частиц - 260 мкм.

Двуокись кремния P_5 подвергают тестированию на дезагломерацию, как указано выше в описании.

После ультразвуковой дезагломерации, она имеет средний диаметр частиц (\varnothing_{50}) 2,7 мкм и коэффициент ультразвуковой

дезагломерации (F_D) 15 мл.

Ниже в сводной таблицы 1 приведены характеристики двуокисей кремния, полученных в примерах 1 - 7, а также коммерчески доступной двуокиси кремния, в форме порошка фирмы DEGUSSA, в данном случае речь идет о порошке ULTRASIL VR® (колонка A3).

Пример 8. Этот пример иллюстрирует использование и технологические свойства двуокисей кремния по изобретению и двуокисей, не соответствующих изобретению, в рецептуре промышленного каучука.

Используют следующую рецептуру (в весовых частях):

Каучук Tufdene 2330⁽¹⁾ - 50

Каучук В. R. 1220⁽²⁾ - 25

Природный каучук - 25

Двуокись кремния - 51

ZnO активный⁽³⁾ - 1,81

Стеариновая кислота - 0,35

6PPD⁽⁴⁾ - 1,45

CBS⁽⁵⁾ - 1,1

DPG⁽⁶⁾ - 1,45

Едкий натр⁽⁷⁾ - 0,9

Силан X50S - 8,13

(1) Сополимер стиролбутадиеновый, тип Tufdene 2330.

(2) Полимер бутадиен, тип 1220.

(3) Оксид цинка каучукового качества.

(4)

N-(1,3-Диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиа мин.

(5)

N-циклогексил-2-бензотиазилсульфениламид.

(6) Дифенил гуанидин.

(7) Агент вулканизации.

(8) Агент для сшивки двуокиси кремния/каучук (продукт, выпускаемый фирмой DEGUSSA).

В закрытый резиносмеситель (тип BANBURY) вводят в следующем порядке в течение времени и при температуре смеси, указанных в скобках:

- Tufdene 2330, В. R. 1220 и природный каучук (t_0) (60°C)

- X50S и 2/3 двуокиси кремния ($t_0 + 1$ мин) (80°C)

- ZnO, стеариновая кислота, 6PPD и 1/3 двуокиси кремния ($t_0 + 2$ мин) (100°C)

Разгрузку резиносмесителя (выпуск смеси) осуществляют, когда температура камеры достигает 165°C (т.е. около $t_0 + 5$ мин 15 с). Смесь вводят в валковый смеситель, выдерживают при 30°C для дальнейшего каландрирования. В эту смесь вводят CBS, DPG и серу.

После гомогенизирования и трех пропусков "на тонкую" через вальцы, конечную смесь каландрируют в листы 2,5 мм толщиной.

1. Реологические свойства.

Измерения осуществлялись на необработанном продукте по указанной рецептуре.

Результаты вносятся в приведенную ниже таблицу 2. Указана также аппаратура, с помощью которой произведены измерения.

(1) Вискозиметр MOONEY MY 2000E (измерение Mooney Large (1 + 4) при 100°C);

(2) Реометр MONSANTO 100S.

Продукты, полученные из двуокиси кремния согласно изобретению, приводят к

наиболее низким значениям.

Это выражается в том, что смеси, полученные из двуокиси кремния по изобретению, более просты в применении, в частности на уровне операций экструзии и каландрирования, которые наиболее часто используются при производстве эластомерных композиций (меньший расход энергии при применении смеси, легкость инъекции при перемешивании, минимальное вспучивание (разбухание) в фильтре при экструзии, меньшая усадка при каландрировании...).

2. Механические свойства.

Измерения осуществлялись на вулканизированных смесях.

Вулканизация осуществляется путем доведения смесей до 150 °С в течение 40 минут.

Измерения осуществлялись по следующим стандартам:

(I) испытание на растяжение (модули, прочность на разрыв, удлинение при разрыве): NFT 46 - 002 или ISO 37 - 1977

(II) испытание на прочность к истиранию: DIN 53 - 516

Полученные результаты собраны в таблицу 3, приведенную ниже.

Последние результаты показывают хороший усиливающий эффект, придаваемый двуокисью кремния по изобретению.

Таким образом, придавая, без сомнения, лучшие реологические свойства, двуокиси кремния по изобретению придают также механические свойства, по крайней мере, идентичные, а иногда и лучшие, по сравнению с двуокисями кремния известного уровня техники.

С одной стороны, двуокиси кремния по изобретению приводят к соотношениям "модуль 10% / модуль 100%" меньшим, чем при использовании двуокисей кремния известного уровня техники, что является доказательством лучшей диспергируемости двуокиси кремния в матрице каучука.

С другой стороны, высокий усиливающий эффект двуокисей кремния по изобретению подтверждается высокими значениями прочности на разрыв и удлинения при разрыве.

И наконец, что касается прочности к истиранию, нужно отметить, что потери при истирании значительно меньше (5 - 20%) по сравнению с двуокисью кремния уровня техники.

3. Динамические свойства

Измерения осуществлялись на вулканизированных продуктах.

Вулканизация осуществлялась путем доведения продуктов до 150 °С в течение 40 мин. Результаты (иллюстрирующие тенденцию к разогреванию) собраны в таблицу 4, приведенную ниже (чем ниже значения, тем меньше тенденция к разогреванию). В таблице также приведена аппаратура, используемая при измерении.

Тенденция к разогреванию продуктов, полученных из двуокисей кремния согласно изобретению, довольно низкая.

Формула изобретения:

1. Способ получения осажденной двуокиси кремния, включающий взаимодействие силиката с подкисляющим веществом с получением суспензии осажденной двуокиси кремния, затем разделение и высушивание

полученной суспензии, при этом взаимодействие осуществляют следующим образом: (I) образуют исходную ванну, содержащую силикат и электролит, причем концентрация силиката в расчете на SiO₂ в указанной ванне ниже 100 г/л, а концентрация электролита ниже 17 г/л, (II) в указанную ванну вводят подкисляющее вещество до получения значения pH реакционной среды по меньшей мере 7, (III) в реакционную среду одновременно добавляют подкисляющее вещество и силикат, на операцию высушивания направляют суспензию с содержанием сухого вещества не более 24 вес.%, отличающийся тем, что после стадии (III) осуществляют одну из двух следующих стадий (а) или (б); (а) вводят в реакционную среду по меньшей мере одно первое соединение алюминия, выбранное из группы, включающей органическую или неорганическую соль алюминия, затем вещество основного характера, а разделение суспензии проводят путем операций, включающих фильтрацию и раслаивание осадка, полученного в результате фильтрации, при этом раслаивание осуществляют в присутствии по меньшей мере одного второго неорганического соединения алюминия, отличного от первого неорганического соединения алюминия, (б) вводят в реакционную среду одновременно силикат и по меньшей мере одно первое соединение алюминия, выбранное из группы, включающей органическую или неорганическую соль алюминия, а разделение суспензии проводят путем операций, включающих фильтрацию и раслаивание осадка, полученного в результате фильтрации, при этом раслаивание осуществляют в присутствии по меньшей мере одного второго неорганического соединения алюминия, отличного от первого неорганического соединения алюминия.

2. Способ по п.1., отличающийся тем, что в качестве первого соединения алюминия используют органическую соль алюминия, выбранную из солей карбоновых или поликарбоновых кислот.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве первого соединения алюминия используют неорганическую соль алюминия, выбранную из галогенидов, оксигалогенидов, нитратов, фосфатов, сульфатов и окисульфатов.

4. Способ по п.1 или 3, отличающийся тем, что в качестве первого соединения алюминия используют сульфат алюминия.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве второго неорганического соединения алюминия используют алюминат щелочного металла.

6. Способ по п.1 или 5, отличающийся тем, что в качестве второго неорганического соединения алюминия используют алюминат натрия.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии (а) в реакционную среду вводят вещество основного характера до pH реакционной среды от 6,5 до 10,0 в частности от 7,2 до 8,6, и добавляют в реакционную среду подкисляющее вещество до pH реакционной среды от 3 до 5, в частности от 3,4 до 4,5.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что

между стадией (III) и стадией (а) добавляют в реакционную среду подкисляющее вещество до получения рН реакционной среды от 3 до 6,5.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии (б) после введения подкисляющего агента и одного первого соединения алюминия в реакционную среду вводят подкисляющее вещество до получения значения рН от 3 до 6,5.

10. Способ по одному из пп.1, 7 - 9, отличающийся тем, что используют соединения алюминия в таком количестве, чтобы в осажденной двуокиси кремния содержалось по меньшей мере 0,35 вес.% алюминия.

11. Способ по любому из пп.1 - 10, отличающийся тем, что процесс разделения включает фильтрацию с помощью фильтр-пресса.

12. Способ по любому из пп.1 - 11, отличающийся тем, что высушивание осуществляется путем распыления.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что высушивают суспензию с содержанием сухого вещества выше 15 вес.%, предпочтительно выше 17 вес.%.

14. Способ по любому из пп.1 - 13, отличающийся тем, что высушивание осуществляется с помощью соплового атоизатора.

15. Способ по любому из пп.1 - 14, отличающийся тем, что высушенный продукт размельчают.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что размельченный продукт агломерируют.

17. Способ по п.12, отличающийся тем, что высушивают суспензию с содержанием сухого вещества не более 15 вес.%.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что высушенный продукт агломерируют.

19. Осажденная двуокись кремния, отличающаяся тем, что имеет удельную поверхность СТАВ 140 - 200 м²/г, удельную поверхность БЕТ 140 - 200 м²/г, маслопоглощение ДОР составляет меньше 300 мл/100 г, средний диаметр частиц (ϕ_{50}) после ультразвуковой дезагломерации меньше 3 мкм, коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_d) выше 10 мл, содержание алюминия по меньшей мере 0,35 вес.%.

20. Двуокись кремния по п.19,

отличающаяся тем, что содержание алюминия в ней составляет по меньшей мере 0,45 вес.%.

21. Двуокись кремния по п.19 или 20, отличающаяся тем, что содержание алюминия в ней составляет 0,50 - 1,50 вес.%, в частности 0,75 - 1,40 вес.%.

22. Двуокись кремния по одному из пп.19 - 21, отличающаяся тем, что она имеет средний диаметр частиц (ϕ_{50}) после ультразвуковой дезагломерации меньше 2,8 мкм.

23. Двуокись кремния по одному из пп.19 - 22, отличающаяся тем, что имеет коэффициент ультразвуковой дезагломерации (F_d) выше 11 мл, в частности по меньшей мере 15 мл.

24. Двуокись кремния по любому из пп.19 - 23, отличающаяся тем, что имеет способность к поглощению масла ДОР 200 - 295 мл/100 г.

25. Двуокись кремния по любому из пп.19 - 24, отличающаяся тем, что она имеет такое распределение пор, что пористый объем с диаметром пор 175 - 275 Å составляет 50% от пористого объема с диаметром пор не более 400 Å .

26. Двуокись кремния по любому из пп.19 - 25, отличающаяся тем, что она имеет форму сферических частиц со средним размером по меньшей мере 80 мкм.

27. Двуокись кремния по п.26, отличающаяся тем, что средний размер ее частиц составляет по меньшей мере 100 мкм, в частности по меньшей мере 150 мкм.

28. Двуокись кремния по любому из пп.19 - 25, отличающаяся тем, что имеет форму порошка со средним размером частиц по меньшей мере 15 мкм.

29. Двуокись кремния по любому из пп.26 - 28, отличающаяся тем, что имеет способность к поглощению масла ДОР 240 - 290 мл/100 г.

30. Двуокись кремния по любому из пп.19 - 25, отличающаяся тем, что имеет форму гранул размером по меньшей мере 1 мм.

31. Двуокись кремния по п.30, отличающаяся тем, что она имеет способность к поглощению масла ДОР 200 - 260 мл/100 г.

32. Двуокись кремния по любому из пп.18 - 31, отличающаяся тем, что она используется в качестве усилителя в эластомерах.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Таблица 1

	A1	A2	A3	P1	P2	P3	P4	P5
S _{СТАВ} (M ² /г)	155	151	155	161	156	149	158	166
S _{БЕТ} (M ² /г)	170	161	170	178	160	178	185	178
DOP (мл/100г)	270	254	260	266	274	260	258	260
AI (%)	0,25	1,04	0,05	0,75	1,06	0,96	1,15	0,93
V ₁ (см ³ /г)	0,99	1,01	0,93	1,08	1,04	1,01	1,05	1,02
V ₂ (см ³ /г)	0,61	0,58	0,43	0,66	0,69	0,54	0,59	0,61
V ₂ V ₁ (%)	62	57	46	61	66	53	56	60
pH	7,2	6,7	6,5	7,2	7,07,1	7,1	7,1	6,9
Средний размер частиц (мкм)	250	270	17	260	250	260	260	260
Ø ₅₀ (мкм)	4,0	5,3	9,9	2,5	2,4	2,7	2,7	2,7
F _D (мл)	8	5,3	2,3	21	17	17	16	15

Таблица 2

	A1	A3	P1	P2	P3	P4	P5
Вязкость по Муни (1)	163	177	142	133	127	143	138
Миним. крутящий момент (In.1b) (2)	37	42,5	34,6	32,7	30,8	34,1	33,8

(1) Вискозиметр MOONEY M_У 2000E (измерение Моупеу Large (1 + 4) при 100°C);

(2) Реометр MONSANTO 100S.

Таблица 3

	A1	A3	P1	P2	P3	P4	P5
10%модуль /100% модуль	0,33	0,32	0,30	0,28	0,27	0,29	0,30
Прочность на разрыв (МПа)	20,6	17,7	20,8	20,6	20,2	20,6	21,1
Удлинение при разрыве (%)	470	430	510	510	485	495	495
Прочность к истиранию (мм ³) ⁽¹⁾	55	58	48	48	52	47	42

(1) измеренное значение означает потери при истирании: чем меньше это значение, тем выше прочность к истиранию.

Таблица 4

	! A1	! A3	! P1	! P2	! P3	! P4	! P5
Внутреннее разогревание (°C) (1)	102	101	95	101	95	98	90
Тангенс угла дельта 70°C (2)	0,139	0,130	0,128	0,138	0,127	0,130	0,124

(1) Флексометр GOODRICH,

(2) Прибор для измерения вязкости и упругости INSTRON,

RU 2129985 C1

RU 2129985 C1