



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년05월17일  
(11) 등록번호 10-2398812  
(24) 등록일자 2022년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 33/193 (2006.01) C04B 14/06 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01) C09C 1/30 (2006.01)  
B29K 509/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01B 33/193 (2013.01)  
C04B 14/066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7021857  
(22) 출원일자(국제) 2015년02월12일  
심사청구일자 2020년01월09일

(85) 번역문제출일자 2016년08월10일  
(65) 공개번호 10-2016-0122146  
(43) 공개일자 2016년10월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/052916  
(87) 국제공개번호 WO 2015/121329  
국제공개일자 2015년08월20일

(30) 우선권주장  
14305195.1 2014년02월14일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
14305483.1 2014년04월02일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP02296712 A\*  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자  
로디아 오퍼레이션  
프랑스 93300 오베르빌리에 튀 드 라 에 꼬르 52

(72) 발명자  
부아뱅, 세드릭  
프랑스 에프-69250 너빌 쉬르 손 슈망 데 에스까  
르고 1  
기, 로랑  
프랑스 에프-69140 릴리우-라-파프 슈망 데 일 25  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
양영준, 이윤기

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 **침강 실리카의 제조 방법, 침강 실리카, 및 특히 중합체 보강을 위한 이의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은, 실리케이트를 산성화제와 반응시켜 실리카 현탁액을 얻고; 상기 실리카 현탁액을 여과하여 필터 케이크를 얻으며; 상기 필터 케이크에, 선택적으로 알루미늄 화합물의 존재 하에, 액화 작업을 적용하고; 여기서, 액화 작업 동안 또는 그 후에 필터 케이크에 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가하는 것인, 신규한 침강 실리카의 제조 방법에 관한 것이다. 이는 또한 신규한 침강 실리카 및 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/36* (2013.01)  
*C09C 1/30* (2013.01)  
*B29K 2509/02* (2013.01)  
*C01P 2006/12* (2013.01)  
*C01P 2006/20* (2013.01)  
*C01P 2006/90* (2013.01)

(72) 발명자

**페랭, 에릭**

프랑스 에프-69400 빌프랑슈 쉬르 손 뒤 로베르 쉬  
망 241 레지당스 브루이 아파르트망 18

**라미리, 킬라니**

프랑스 에프-69210 라르브레슬 뒤 벨르스타 1

(56) 선행기술조사문헌

JP2008542163 A\*  
JP07242411 A  
JP10504012 A  
JP2004522682 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- 하나 이상의 실리케이트를 하나 이상의 산성화제와 반응시켜, 실리카 현탁액을 제공하는 단계;
- 상기 실리카 현탁액을 여과로 전달하여 필터 케이크를 제공하는 단계;
- 상기 필터 케이크를, 선택적으로 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 액화 단계로 전달하여, 침강 실리카의 현탁액을 얻는 단계; 및
- 선택적으로, 액화 단계 후에 얻어진 침강 실리카를 건조시키는 단계

를 포함하며,

여기서 액화 단계 동안 또는 그 후에 필터 케이크에 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가하고, 상기 폴리카르복실산은 메틸아디프산, 메틸숙신산 및 이들의 상응하는 카르복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 액화 단계가 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 경우, 상기 폴리카르복실산은 임의의 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되지 않는 것인, 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 실리케이트를 하나 이상의 산성화제와 반응시키는 단계는, (i) 용기 내에 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 적어도 일부 및 전해질을 제공하며, 여기서 상기 용기 내에 초기에 존재하는 실리케이트의 농도( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)가 100 g/l 미만이고, 상기 용기 내에 초기에 존재하는 전해질의 농도가 19 g/l 미만인 단계; (ii) 상기 용기에 일정량의 산성화제를 첨가하여 7.0 이상, 또는 7.0 내지 8.5의 반응 매질에 대한 pH 값을 얻는 단계; (iii) 반응 매질에 산성화제를 추가로 첨가하여 실리카 현탁액을 얻는 단계를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액화 단계 동안 알루미늄 화합물을 첨가하는 것인 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리카르복실산 및 알루미늄 화합물을 동시에 첨가하는 것인 방법.

#### 청구항 5

메틸아디프산, 메틸숙신산 및 이들의 상응하는 카르복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리카르복실산을 포함하는 침강 실리카이며, 단 상기 침강 실리카 중의 알루미늄 함량이 0.20 중량% 초과인 경우, 상기 폴리카르복실산은 임의의 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되지 않는 것인 침강 실리카.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 총 탄소로서 나타내어지는, 폴리카르복실산 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 총 함량(C)이 0.15 중량% 이상인 침강 실리카.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 추가로, 45  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , 70  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 370  $\text{m}^2/\text{g}$ , 또는 80  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 300  $\text{m}^2/\text{g}$  의 BET 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 6.0% 이상의 수분 흡수율을 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

**청구항 9**

제5항에 있어서, 43 mJ/m<sup>2</sup> 미만의 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 를 갖는 것을 특징으로 하는 침강 실리카.

**청구항 10**

제5항에 있어서, 제1항 또는 제2항의 방법에 의해 수득가능한 침강 실리카.

**청구항 11**

제5항의 침강 실리카를 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 12**

제11항의 하나 이상의 조성물을 포함하는 물품.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 신발 밑창, 바닥재, 기체 배리어, 난연재, 공중케이블 롤러, 생활가전제품용 밀봉재, 액체 또는 가스 파이프용 밀봉재, 제동 장치 밀봉재, 파이프, 피복재료(sheathing), 케이블, 엔진 지지체, 배터리 분리막, 컨베이어 벨트, 트랜스미션 벨트, 또는 타이어로 이루어진 물품.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 유럽 출원 번호 14305195.1(2014년 2월 14일 출원), 및 14305483.1(2014년 4월 2일 출원)에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본원에 참조로 포함된다.

[0002] **기술분야**

[0003] 본 발명은 개질된 실리카의 제조 방법, 개질된 실리카 및 이의 적용, 예컨대 중합체에서의 보강 충전제 물질에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 카르복실산의 사용을 포함하는 실리카의 개질 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0004] 침강 실리카는 중합체 물질에서, 특히 엘라스토머에서, 백색 보강 충전제로서 오랫동안 사용되어 왔다.

[0005] 일반적 방법에 따르면, 실리케이트, 예컨대 알칼리 금속의 실리케이트, 예를 들어 규산나트륨을 산성화제, 예컨대 황산에 의해 침전시키는 반응, 그 후 생성된 고체의 여과에 의한 분리에 의해, 침강 실리카가 제조된다. 이에 따라 필터 케이크가 얻어지고, 이는 일반적으로 액화 작업으로 전달된 후, 일반적으로 분무화에 의해 건조된다. 실리카의 침전에는 여러 방법이 사용될 수 있으며: 특히, 산성화제의 첨가로부터 실리케이트의 침강, 또는 용기에 이미 존재하는 실리케이트 침강물에 대한 또는 물에 대한 산성화제 및 실리케이트의 일부 또는 전부의 동시 첨가가 사용될 수 있다.

[0006] 침강 실리카의 제조에서의 카르복실산의 사용은 이전에, 예를 들어 **WO 2006/125927**(RHODIA CHIMIE, 2006년 11월 30일 공개)에 개시되었고, 여기에는 필터 케이크의 붕해 단계 전 또는 후의 카르복실산의 사용이 개시되어 있다.

[0007] 이제, 필터 케이크의 봉해 단계 동안 또는 그 후의 특정 폴리카르복실산의 사용은, 중합체 조성물에서 사용되는 경우, 이전에 공지된 침강 실리카에 비해 감소된 점도 및 유사한 또는 향상된 동력학적 및 기계적 특성을 제공하는 침강 실리카를 제공한다는 것이 밝혀졌다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

- [0008] 본 발명의 제1 대상은,
- [0009] - 하나 이상의 실리카이트를 하나 이상의 산성화제와 반응시켜, 실리카 현탁액을 제공하는 단계;
- [0010] - 상기 실리카 현탁액을 여과로 전달하여 필터 케이크를 제공하는 단계;
- [0011] - 상기 필터 케이크를, 선택적으로 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 액화 단계로 전달하여, 침강 실리카의 현탁액을 얻는 단계; 및
- [0012] - 선택적으로, 액화 단계 후에 얻어진 침강 실리카를 건조시키는 단계
- [0013] 를 포함하며,
- [0014] 여기서 액화 단계 동안 또는 그 후에 필터 케이크에 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가하고, 상기 폴리카르복실산은 5 개 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 폴리카르복실산, 및 방향족 폴리카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 액화 단계가 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 경우, 상기 폴리카르복실산은 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되지 않는 것인, 침강 실리카의 제조 방법이다.
- [0015] 본 발명의 방법에 따르면, 필터 케이크는, 상기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 폴리카르복실산을 필터 케이크에 첨가하는 동안 또는 그 후에 액화 단계를 거친다.
- [0016] 액화 단계는 알루미늄 화합물의 필터 케이크에의 첨가를 포함할 수 있다.
- [0017] 본원에서 용어 "액화"는, 고체, 즉 필터 케이크가 유체형 물질로 전환되는 과정을 나타내는 것으로 의도된다. "액화 단계", "액화 작업" 또는 "봉해"라는 표현은, 필터 케이크가 유동성 현탁액으로 변형되고, 이어서 이것이 용이하게 건조될 수 있는 과정을 상호교환가능하게 의미하는 것으로 의도된다. 액화 단계 후, 필터 케이크는 유동성, 유체형 형태로 존재하고, 침강 실리카는 현탁액 중에 존재한다.
- [0018] 액화 단계를 적용하는 필터 케이크는, 각각 침전 단계로부터 얻어진 실리카 현탁액 또는 실리카 현탁액의 일부의 여과로부터 얻어진 하나 초과 필터 케이크의 혼합물일 수 있다. 필터 케이크를 액화 단계 전에 선택적으로 세척하거나 행굴 수 있다.
- [0019] 본 발명의 방법의 제1 구현예에 따르면, 액화 단계 동안 필터 케이크에 알루미늄 화합물을 첨가하지 않는다. 액화 단계는 통상적으로 기계적 처리를 포함하고, 이는 현탁액 중의 실리카의 미립자측정(granulometry)의 감소를 가져온다. 상기 기계적 처리는, 필터 케이크를 콜로이드형 밀 또는 볼 밀로 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 액화 단계 후에 얻어진 혼합물을 이하에서는 "침강 실리카의 현탁액"으로서 지칭한다. 기계적 처리가 수행되는 동안 또는 그 후에 필터 케이크에 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 대안적 구현예에서, 액화 단계는, 필터 케이크에, 바람직하게는 상기에 기재된 바와 같은 기계적 작용과 커플링된, 알루미늄 화합물, 예를 들어 나트륨 알루미늄에이트, 및 하나 이상의 폴리카르복실산(임의의 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물 제외)의 첨가에 의한 화학적 작용을 적용함으로써 수행된다.
- [0021] 상기 대안적 구현예의 제1 양태에서는, 알루미늄 화합물 및 하나 이상의 폴리카르복실산(임의의 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물 제외)을 액화 단계 동안 필터 케이크에 동시에 첨가(공동-첨가)한다.
- [0022] 제2 양태에서는, 액화 단계 동안, 알루미늄 화합물을, 하나 이상의 폴리카르복실산(임의의 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물 제외)의 첨가 전에 필터 케이크에 첨가한다.

- [0023] 바람직한 제3 양태에서는, 액화 단계를, 필터 케이크에, 바람직하게는 상기에 기재된 바와 같은 기계적 작용과 커플링된, 알루미늄 화합물의 첨가에 의한 화학적 작용을 적용함으로써 수행한다. 이러한 제3 양태에서는, 액화 단계 후에, 침강 실리카의 현탁액에, 즉 분해된 필터 케이크에 하나 이상의 폴리카르복실산(임의의 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물 제외)을 첨가한다.
- [0024] 알루미늄 화합물은 통상적으로 알칼리 금속 알루미늄네이트로부터 선택된다. 특히, 알루미늄 화합물은 나트륨 알루미늄네이트이다.
- [0025] 액화 작업 동안 필터 케이크에 알루미늄 화합물을 첨가하는 경우, 그 양은 일반적으로, 필터 케이크 중에 존재하는, SiO<sub>2</sub>로서 나타내어지는 실리카 양에 대한 알루미늄 화합물의 비율이 0.20 중량% 내지 0.75 중량%, 바람직하게는 0.20 중량% 내지 0.50 중량%, 보다 바람직하게는 0.25 중량% 내지 0.45 중량%가 되도록 하는 양이다.
- [0026] 본 발명의 방법에 따르면, 액화 단계 동안 또는 그 후에 실리카에 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가한다.
- [0027] 본원에서 "폴리카르복실산"이라는 표현은 2 개 이상의 카르복실산 관능기를 포함하는 카르복실산을 지칭하기 위해 사용된다. 본원에서 "카르복실산 관능기"라는 표현은 본원에서 이의 통상적 의미로 -COOH 관능기를 지칭하기 위해 사용된다.
- [0028] 본 발명의 방법에 적합한 폴리카르복실산은 2 개, 3 개, 4 개 또는 심지어 4 개 초과와 카르복실산 관능기를 가질 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 방법에 적합한 폴리카르복실산은 디카르복실산 및 트리카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0029] 본 발명의 방법에 적합한 하나 이상의 폴리카르복실산은, 5 개 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 폴리카르복실산으로부터, 그리고 방향족 폴리카르복실산으로부터 선택되며, 여기서 액화 단계가 알루미늄 화합물의 존재 하에 수행되는 경우, 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물, 특히 아디프산, 숙신산, 에틸숙신산, 글루타르산, 메틸글루타르산, 옥살산 및 시트르산의 혼합물로 이루어진 군은 제외된다.
- [0030] 따라서, 액화 단계가 알루미늄 화합물의 존재 하에 수행되는 경우, 하나 이상의 폴리카르복실산은 임의의 메틸글루타르산 및 임의의 폴리카르복실산의 혼합물, 특히 아디프산, 숙신산, 에틸숙신산, 글루타르산, 메틸글루타르산, 옥살산 및 시트르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 산으로 이루어진 혼합물이 아니다.
- [0031] 하나 이상의 폴리카르복실산과 기타 다른 산, 예를 들어 모노카르복실산의 혼합물은 본 발명으로부터 제외되지 않는다.
- [0032] 본원에서 "메틸글루타르산"이라는 표현은, 2-메틸글루타르산 및 3-메틸글루타르산 둘 다 뿐만 아니라, 임의의 비율의 두 이성질체의 혼합물을 나타내기 위해 사용된다. 본원에서 "2-메틸글루타르산"이라는 표현은 화합물의 (S) 및 (R) 형태 둘 다 뿐만 아니라 이들의 라세미 혼합물을 나타내기 위해 사용된다.
- [0033] 하나 이상의 폴리카르복실산은 선택적으로 히드록시 관능기 및/또는 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 지방족 폴리카르복실산은 선택적으로 주쇄 내의 헤테로원자, 예를 들어 N, S를 포함할 수 있다. 통상적으로, 하나 이상의 폴리카르복실산은 5 개 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 폴리카르복실산, 및 방향족 폴리카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0034] 지방족 폴리카르복실산 중, 5 개 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는, 바람직하게는 5 개 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 폴리카르복실산을 언급할 수 있다. 적합한 폴리카르복실산은 5 개, 6 개, 7 개, 8 개, 9 개, 10 개, 11 개 또는 12 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 적합한 폴리카르복실산은 유리하게 5 개, 6 개, 7 개, 8 개, 9 개 또는 10 개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 개, 6 개, 7 개, 또는 8 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 폴리카르복실산은 5 개 또는 6 개의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0035] 적합한 선형 지방족 폴리카르복실산의 중요한 비제한적 예는, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산이다.
- [0036] 분지형 폴리카르복실산 중, 메틸아디프산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 옥살로숙신산, 디메틸글루타르산을 언급할 수 있다.
- [0037] 불포화 폴리카르복실산 중, 이타콘산, 뮌콘산, 아코니트산, 트라우마트산, 글루타콘산을 언급할 수 있다.
- [0038] 히드록실 관능기를 포함하는 폴리카르복실산 중, 시트르산, 이소시트르산, 타르타르산을 언급할 수 있다.

- [0039] 방향족 폴리카르복실산 중, 프탈산, 즉 프탈산, 오르토프탈산 및 이소프탈산, 트리메산, 트리멜리트산을 언급할 수 있다.
- [0040] 바람직하게, 본 발명의 방법을 위한 하나 이상의 폴리카르복실산은, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 메틸아디프산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 디메틸글루타르산, 시트르산, 이소시트르산, 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0041] 바람직하게, 하나 이상의 폴리카르복실산은 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 메틸아디프산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 메틸글루타르산, 디메틸글루타르산, 이소시트르산, 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0042] 하나 이상의 폴리카르복실산은 아디프산일 수 있다.
- [0043] 하나 이상의 폴리카르복실산은 메틸아디프산, 특히 3-메틸아디프산일 수 있다.
- [0044] 하나 이상의 폴리카르복실산은 메틸숙신산일 수 있다.
- [0045] 하나 이상의 폴리카르복실산은 시트르산 또는 이소시트르산일 수 있다.
- [0046] 하나 이상의 폴리카르복실산 관능기의 일부 또는 전부는 카르복실산 유도체 형태, 즉 무수물, 에스테르, 또는 염, 예를 들어 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨)의 염 또는 암모늄 염의 형태일 수 있다. 용어 "카르복실레이트"는 하기에서 상기에 정의된 바와 같은 카르복실산 관능기의 유도체를 나타내기 위해 사용될 것이다.
- [0047] 본 발명에서 사용되는 하나 이상의 폴리카르복실산은, 본 발명의 방법에서 사용되기 전에, 선택적으로, 예를 들어 염기, 예컨대 NaOH 또는 KOH와의 반응에 의해 중화될 수 있다. 이는 생성된 실리카의 pH 변화를 가능하게 한다.
- [0048] 하나 이상의 폴리카르복실산은 수용액 형태로 방법의 액화 단계 동안 또는 그 후에 필터 케이크에 첨가될 수 있다.
- [0049] 필터 케이크 중의 실리카의 양( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)에 대하여 계산된, 본 발명의 방법에서 필터 케이크에 첨가되는 하나 이상의 폴리카르복실산의 양은, 일반적으로 0.50 wt% 이상, 심지어 0.60 wt% 이상, 바람직하게는 0.70 wt% 이상, 보다 바람직하게는 0.75 wt% 이상이다. 필터 케이크에 첨가되는 하나 이상의 폴리카르복실산의 양은, 필터 케이크 중의 실리카의 양( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)에 대하여, 통상적으로 2.50 wt%, 바람직하게는 2.00 wt%, 보다 바람직하게는 1.75 wt%를 초과하지 않고, 훨씬 더 바람직하게는 이는 1.50 wt%를 초과하지 않는다. 필터 케이크에 첨가되는 하나 이상의 폴리카르복실산의 양은, 필터 케이크 중의 실리카의 양( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)에 대하여, 통상적으로 0.50 wt% 내지 2.00 wt%, 심지어 0.60 wt% 내지 1.75 wt%의 범위일 수 있다.
- [0050] 액화 단계 종료시 얻어진 침강 실리카 현탁액은 통상적으로 건조된다. 건조는 당업계에 공지된 임의의 수단을 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 건조는 분무 건조에 의해 수행된다. 이를 위해, 임의의 적합한 유형의 분무 건조기, 특히 터빈 분무 건조기 또는 노즐 분무 건조기(액체-압력 또는 2-유체 노즐)가 사용될 수 있다. 일반적으로, 여과가 필터 프레스에 의해 수행되는 경우에는 노즐 분무 건조기가 사용되고, 여과가 진공 필터에 의해 수행되는 경우에는 터빈 분무 건조기가 사용된다.
- [0051] 노즐 분무 건조기가 사용되는 경우, 침강 실리카는 통상적으로 대략 구형인 비드 형태이다.
- [0052] 건조 후, 이어서, 회수된 생성물에 대하여 밀링 단계가 수행될 수 있다. 이어서 얻어질 수 있는 침강 실리카는 일반적으로 분말 형태이다.
- [0053] 터빈 분무 건조기가 사용되는 경우, 침강 실리카는 통상적으로 분말 형태이다.
- [0054] 상기에 나타난 바와 같이 건조된 침강 실리카(특히 터빈 분무 건조기에 의함) 또는 밀링된 침강 실리카에 선택적으로 응집 단계를 적용할 수 있다. 상기 응집 단계는, 예를 들어 직접 압축, 습윤 과립화(즉, 결합제, 예컨대 물, 실리카 현탁액 등의 사용에 의함), 압출, 또는 바람직하게는 건조 압착으로 이루어진다. 이어서, 응집 단계 후에 얻어질 수 있는 실리카는 일반적으로 과립 형태이다.
- [0055] 본 발명의 제2 대상은 침강 실리카의 특정 제조 방법이다. 상기 방법은, 실리케이트와 산성화제 사이의 침전 반응에 의해 실리카 현탁액을 얻는 침전 반응, 그 후 이 현탁액의 분리 및 건조의 일반적 단계를 포함한다.

- [0056] 본 발명의 제2 대상인 방법은,
- [0057] (i) 용기 내에 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 적어도 일부 및 전해질을 제공하며, 여기서 상기 용기 내에 초기에 존재하는 실리케이트의 농도( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)는 100 g/l 미만이고, 바람직하게, 상기 용기 내에 초기에 존재하는 전해질의 농도는 19 g/l 미만인 단계;
- [0058] (ii) 상기 용기에 일정량의 산성화제를 첨가하여 7.0 이상, 특히 7.0 내지 8.5의 반응 매질에 대한 pH 값을 얻는 단계;
- [0059] (iii) 반응 매질에 산성화제, 또한 적절한 경우 동시에 나머지 양의 실리케이트를 추가로 첨가하여 실리카 현탁액을 얻는 단계;
- [0060] (iv) 상기 실리카 현탁액을 여과로 전달하여 필터 케이크를 제공하는 단계;
- [0061] (v) 상기 필터 케이크를, 선택적으로 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 액화 단계로 전달하여, 침강 실리카의 현탁액을 얻는 단계; 및
- [0062] (vi) 선택적으로, 액화 단계 후에 얻어진 침강 실리카를 건조시키는 단계
- [0063] 를 포함하며; 여기서, 액화 단계 동안 또는 그 후에 필터 케이크에 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가하고, 상기 폴리카르복실산은 5 개 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 지방족 폴리카르복실산, 및 방향족 폴리카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 액화 단계가 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 경우, 상기 폴리카르복실산은 메틸글루타르산 및 폴리카르복실산의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되지 않는다.
- [0064] 상기에서 논의된 바와 같이, 여과 단계 종료시 얻어진 필터 케이크에 액화 작업을 적용한다. 액화 단계는 필터 케이크에 첨가되는 알루미늄 화합물의 첨가와 함께 수행될 수 있다. 이렇게 얻어진 필터 케이크는, 30 wt% 이하, 바람직하게는 25 wt% 이하의 고형분을 나타낸다.
- [0065] 본 발명의 제1 대상에 따른 방법에 대하여 상기에 제공된 모든 정의 및 바람직한 경우가 제2 대상의 방법에 대해서도 동등하게 적용된다.
- [0066] 산성화제 및 실리케이트의 선택은 당업계에 널리 공지된 방식으로 수행된다. 일반적으로, 산성화제로서, 강한 무기 산, 예컨대 황산, 질산 또는 염산이 사용된다. 대안적으로, 유기 산, 예컨대 아세트산, 포름산 또는 탄산이 또한 방법의 이 단계에서 사용될 수도 있다.
- [0067] 산성화제는 희석 또는 농축된 것일 수 있고; 산 농도는 0.4 N 내지 36.0 N, 예를 들어 0.6 N 내지 1.5 N일 수 있다.
- [0068] 특히, 산성화제가 황산인 경우, 이의 농도는 40 g/l 내지 180 g/l, 예를 들어 60 g/l 내지 130 g/l일 수 있다.
- [0069] 임의의 통상적 형태의 실리케이트, 예컨대 메타실리케이트, 디실리케이트, 또한 유리하게는 알칼리 금속 실리케이트, 특히 규산나트륨 또는 규산칼륨이 방법에서 사용될 수 있다.
- [0070] 용기 내에 초기에 존재하는 실리케이트는 통상적으로 40 g/l 내지 330 g/l, 예를 들어 60 g/l 내지 300 g/l의 농도( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)를 갖는다.
- [0071] 바람직하게, 실리케이트는 규산나트륨이다. 규산나트륨이 사용되는 경우, 이는 일반적으로 중량 기준으로 2.0 내지 4.0, 특히 2.4 내지 3.9, 예를 들어 3.1 내지 3.8의  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  비율을 나타낸다.
- [0072] 스테이지(i) 동안, 실리케이트 및 전해질을 초기에 적절한 반응 용기 내에 충전시킨다. 용기 내에 초기에 존재하는 실리케이트의 양은 유리하게 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 단지 일부를 나타낸다.
- [0073] 본 명세서에서 용어 "전해질"은 통상적으로 수용되는 바와 같이, 즉 이는 용액 중에 있을 때 분해되거나 해리되어 이온 또는 대전된 입자를 형성하는 임의의 이온 또는 분자 물질을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 전해질로서는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 특히 출발 실리케이트 금속 및 산성화제의 염, 예를 들어 규산나트륨과 염산의 반응의 경우에는 염화나트륨, 또는 바람직하게는 규산나트륨과 황산의 반응의 경우에는 황산나트륨을 언급할 수 있다.
- [0074] 이러한 제조 방법의 한 특징에 따르면, 용기 내의 전해질의 초기 농도는, 일반적으로 6 g/l를 초과하지만, 19



g/l 미만, 특히 18 g/l 미만, 특별히 17 g/l 미만, 예를 들어 15 g/l 미만이다.

- [0075] 이 방법의 또 다른 특징에 따르면, 용기 내의 실리케이트의 초기 농도( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)는 100 g/l 미만이다. 바람직하게, 농도는 80 g/l 미만, 특히 70 g/l 미만이다. 특히, 중화에 사용되는 산은 높은 농도, 특히 70% 초과 농도를 갖고, 따라서 80 g/l 미만의 용기 내의 실리케이트의 초기 농도( $\text{SiO}_2$ 로서 나타내어짐)로 작업하는 것이 타당하다.
- [0076] 방법의 스테이지(ii)에서 산성화제의 첨가는 반응 매질의 pH를 강하시킨다. 산성화제의 첨가는, 7.0 이상, 특히 7.0 내지 8.5, 예를 들어 7.5 내지 8.5의 반응 매질의 pH 값에 도달될 때까지 수행된다.
- [0077] 원하는 pH 값에 도달하면, 실리케이트의 총량의 단지 일부가 초기에 용기 내에 존재하는 방법의 경우, 이어서 유리하게는 산성화제 및 나머지 양의 실리케이트의 동시 첨가가 스테이지(iii)에서 수행된다.
- [0078] 이러한 동시 첨가는 일반적으로, 반응 매질의 pH의 값이 스테이지(ii)의 종료시에 도달된 값과 항상 동일한( $\pm 0.1$  이내가 되는) 방식으로 수행된다.
- [0079] 스테이지(iii)의 결과로, 그리고 특히 상기 언급된 산성화제 및 실리케이트의 동시 첨가 후, 스테이지(iii)의 종료시에 얻어지는 것과 동일한 pH에서, 생성된 반응 매질(수성 현탁액)의 숙성이 수행될 수 있다. 이 단계는 일반적으로, 예를 들어 2 분 내지 45 분 동안, 특히 3 분 내지 30 분 동안 현탁액의 교반과 함께 수행된다.
- [0080] 실리케이트의 총량의 단지 일부가 초기에 존재하는 경우, 및 실리케이트의 총량이 존재하는 경우 둘 다, 침전 후에, 선택적 후속 스테이지에서, 반응 매질에 추가량의 산성화제를 첨가할 수 있다. 이러한 첨가는 일반적으로, 3.0 내지 6.5, 바람직하게는 4.0 내지 6.5의 pH값이 얻어질 때까지 수행된다.
- [0081] 반응 매질의 온도는 일반적으로 75°C 내지 97°C, 바람직하게는 80°C 내지 96°C이다.
- [0082] 이 제조 방법의 제1 양태에 따르면, 반응은 75°C 내지 97°C의 일정한 온도에서 수행된다. 이 방법의 대안적 양태에 따르면, 반응 종료시 온도는 반응 개시시 온도보다 더 높다. 따라서, 반응 개시시 온도는 바람직하게 75°C 내지 90°C에서 유지되고; 이어서, 온도는 바람직하게는 90°C 내지 97°C의 값까지 증가하며, 이것이 반응 종료시 까지 유지된다.
- [0083] 상기에 기재된 바와 같은 단계(i) 내지 (iii)의 종료시, 실리카 현탁액이 얻어진다. 이어서, 액체/고체 분리 단계가 수행된다. 방법의 후속 단계는 본 발명의 제1 대상인 방법의 단계와 동일할 수 있다.
- [0084] 분리 단계는 통상적으로 여과, 그 후 필요한 경우, 임의의 적합한 방법에 의해, 예를 들어 벨트 필터, 진공 필터, 또는 바람직하게는 필터 프레스에 의해 수행되는 세척 작업을 포함한다. 여과 단계의 종료시 필터 케이크가 얻어진다.
- [0085] 이어서, 필터 케이크에, 선택적으로 알루미늄 화합물의 첨가를 포함하는 액화 작업을 적용한다. 본 발명에 따르면, 액화 작업 동안 또는 그 후에, 상기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 폴리카르복실산을 첨가한다.
- [0086] 바람직하게, 이 제조 방법에서, 액화 단계 후에 얻어진 침강 실리카의 현탁액은, 이것이 건조되기 직전에, 25 wt% 이하, 특히 24 wt% 이하, 특별히 23 wt% 이하, 예를 들어 22 wt% 이하의 고형분을 나타낸다.
- [0087] 이어서, 봉해된 필터 케이크를 건조시킨다.
- [0088] 건조는 상기에 기재된 바와 같은 당업계에 공지된 임의의 수단에 따라 수행될 수 있다.
- [0089] 건조된 또는 밀링된 생성물에 선택적으로 상기에 기재된 바와 같은 응집 단계를 적용할 수 있다. 응집 단계 후에 얻어진 침강 실리카는 일반적으로 과립 형태로 존재한다.
- [0090] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어진 침강 실리카에 관한 것이다.
- [0091] 일반적으로, 본 발명의 침강 실리카는, 이의 표면에, 하나 이상의 폴리카르복실산 및/또는 방법에 사용된 폴리 카르복실산(들)에 상응하는 카르복실레이트의 분자를 나타낸다.
- [0092] 따라서, 이에 따라 본 발명의 추가의 대상은, 하나 이상의 폴리카르복실산 또는 그의 유도체를 포함하는 침강 실리카이다.
- [0093] 침강 실리카의 제조 방법에 대하여 상기에 정의된 하나 이상의 폴리카르복실산 및 이의 유도체의 성질과 관련된 모든 정의 및 바람직한 경우가 본 발명의 침강 실리카에 대해서도 동등하게 적용된다.

- [0094] 본 발명의 침강 실리카는 특히 중합체 조성물에 대한 충전제로서 사용될 수 있고, 이는 유리하게 이들에게 용융 점도 감소를 제공한다. 상기 중합체 조성물의 동력학적 및 기계적 특성은 일반적으로, 선행 기술의 침강 실리카를 포함하는 상응하는 중합체 조성물의 것들보다 개선되지 않는다면, 변경되지 않고 유지된다.
- [0095] 본 발명에 따른 침강 실리카는, 0.15 중량% 이상, 특히 0.20 중량% 이상의, 총 탄소로서 나타내어지는, 하나 이상의 폴리카르복실산 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 총 함량(C)을 나타낸다. 폴리카르복실산(들) 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)은 0.25 중량% 이상, 특히 0.30 중량% 이상, 예를 들어 0.35 중량% 이상, 실로 심지어 0.45 중량% 이상일 수 있다. 총 탄소로서 나타내어지는 폴리카르복실산(들) 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)은 특별히 제한되지 않지만, 이는 통상적으로 10.00 중량%를 초과하지 않고, 특히 이는 5.00 중량%를 초과하지 않는다.
- [0096] 총 탄소로서 나타내어지는, (C)로 표시되는 폴리카르복실산(들) 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 총 함량은, 탄소/황 분석기, 예컨대 Horiba EMIA 320 V2를 사용하여 측정할 수 있다. 탄소/황 분석기의 원리는 유도로(induction furnace)(대략 170 mA로 조정됨)에서의, 그리고 연소 가속화제(대략 2 그램의 텅스텐(특히 Lecocel 763-266) 및 대략 1 그램의 철)의 존재 하에서의 산소 스트림 중 고체 샘플의 연소에 기초한다.
- [0097] 분석 대상 샘플(대략 0.2 g) 내 존재하는 탄소는 산소와 조합하여 CO<sub>2</sub>, CO를 형성한다. 이어서, 이들 기체를 적외선 탐지기로 분석한다.
- [0098] 이러한 산화 반응 동안에 생성된 샘플과 물로부터의 수분은 탈수제(과염소산마그네슘)를 포함한 카트리지가 상에 통과시켜 제거함으로써, 적외선 측정을 방해하지 않도록 한다.
- [0099] 그 결과는 원소형 탄소의 중량%로 표현되어 있다.
- [0100] 본 발명의 침강 실리카의 표면의 하나 이상의 폴리카르복실산 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 존재는, 특히 표면(투과) 적외선 또는 다이아몬드-ATR 적외선에 의해 얻어진 적외선 스펙트럼에서 가시적인, C-O 및 C=O 결합의 특징적 솔더(특히 C-O에 대해 1540 cm<sup>-1</sup> 내지 1590 cm<sup>-1</sup> 및 1380 cm<sup>-1</sup> 내지 1420 cm<sup>-1</sup>, 그리고 C=O에 대해 1700 cm<sup>-1</sup> 내지 1750 cm<sup>-1</sup>)의 존재에 의해 측정될 수 있다.
- [0101] Bruker Equinox 55 분광계에서 순수 생성물의 펠렛에 대한 (투과법에 의한) 표면 적외선 분석을 수행할 수 있다. 이때 통상적으로 있는 그대로의 실리카를 교반 막자사발에서 분쇄시킨 다음 10 초간 2 T/cm<sup>2</sup>에서 펠렛화하여 펠렛을 얻는다. 펠렛의 직경은 일반적으로 17 mm이다. 펠렛의 중량은 10 mg 내지 20 mg이다. 이렇게 얻은 펠렛을 상온에서 1 시간 동안 분광계의 고진공 챔버(10<sup>-7</sup> mbar)에 넣어 둔 다음, 투과법으로 분석하였다. 데이터 취득은 고진공 하에(데이터 취득 조건: 400 cm<sup>-1</sup> 내지 6000 cm<sup>-1</sup>; 스캔 수: 100; 분해능: 2 cm<sup>-1</sup>) 이루어진다.
- [0102] 다이아몬드-ATR 분석은 Bruker Tensor 27 분광계에서 수행될 수 있으며, 교반 막자사발에서 미리 분쇄시킨 실리카의 시약주걱 끝부분을 다이아몬드 위에 배치한 후, 가압하는 것으로 이루어진다. 적외선 스펙트럼을 650 cm<sup>-1</sup> 내지 4000 cm<sup>-1</sup>로 20 스캔으로 분광계에 기록한다. 분해능은 4 cm<sup>-1</sup>이다.
- [0103] 제조 방법에 사용된 실리카이트 출발 물질의 공급원에 따라, 본 발명의 침강 실리카는 추가의 원소, 예를 들어 금속을 함유할 수 있다. 상기 추가의 원소들 중, 알루미늄을 언급할 수 있다.
- [0104] 상기에 논의된 바와 같이, 액화 단계에서 필터 케이크에 알루미늄 화합물을 첨가할 수 있다. 이와 같은 경우, 본 발명에 따른 침강 실리카는 특히 0.20 중량% 이상, 통상적으로 0.30 중량% 이상, 특히 0.33 중량% 이상의 총 알루미늄(Al) 함량을 나타낼 수 있다. 이는 일반적으로 1.00 중량% 미만, 특히 0.50 중량% 이하, 예를 들어 0.45 중량% 이하의 알루미늄(Al) 함량을 나타낸다.
- [0105] 액화 단계 동안 알루미늄 화합물이 사용되는 경우, 침강 실리카 중의 하나 이상의 폴리카르복실산과 알루미늄 사이의 비율을 하기 관계식으로 정의되는 비율(R)에 의해 정의하는 것이 유용할 수 있으며,

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

[0106]

[0107] 상기 식에서:

- [0108] - N은 폴리카르복실산 당 카르복실 관능기의 평균 개수(예를 들어, 모든 폴리카르복실산이 디카르복실산(각각 트리카르복실산)인 경우, N은 2(각각 3)임)이고,
- [0109] - (C) 및 (Al)은 상기에 정의된 바와 같은 함량이며,
- [0110] - C<sub>T</sub>는 폴리카르복실산(들)의 탄소 함량이고,
- [0111] - M<sub>Al</sub>은 알루미늄의 분자량이며,
- [0112] - M<sub>Ac</sub>는 폴리카르복실산(들)의 분자량이다.
- [0113] 비율(R)은 통상적으로 0.4 내지 3.5, 특히 0.4 내지 2.5일 수 있다. 비율(R)은 또한 0.5 내지 3.5, 특히 0.5 내지 2.5, 특별히 0.5 내지 2, 예를 들어 0.8 내지 2, 실로 심지어 0.8 내지 1.8, 또는 0.8 내지 1.6일 수 있다.
- [0114] (Al)로 표시되는 알루미늄의 함량은, 예를 들어 Panalytical 2400 분광계를 사용하여, 또는 바람직하게는, Panalytical MagixPro PW2540 분광계를 사용하여, 과장 분산 X선 형광에 의해 측정될 수 있다. X선 형광에 의한 Al 측정은 통상적으로, 예를 들어 침강 실리카의 과립 분쇄에 의해 얻어진 침강 실리카의 균질 분말 상에서 수행된다. 분말은, 6 μm의 두께를 갖는 폴리프로필렌 필름을 사용한 40 mm의 직경을 갖는 용기 내 상태에서 헬륨 분위기 하에, 37 mm의 광조사 직경에서 분석되며, 분석되는 실리카의 양은 9 cm<sup>3</sup>이다. 알루미늄 함량의 측정은, K<sub>α</sub> 라인(2θ 각 = 145°, PE002 결정, 550 μm 조준기, 기체 유동 검출기, 로듐 튜브, 32 kV 및 125 mA)으로부터 얻어진다. 이 라인의 강도는 알루미늄 함량에 비례한다. ICP-AES(유도 결합 플라즈마 - 원자 발광 분광법)와 같은 또 다른 측정 방법을 사용하여 수행되는 예비보정을 사용할 수 있다.
- [0115] 알루미늄 함량은 또한, 임의의 기타 다른 적합한 방법에 의해, 예를 들어 플루오르화수소산의 존재 하에 물 중에서의 용해 후 ICP-AES에 의해 측정될 수 있다.
- [0116] 추가로, 본 발명에 따른 침강 실리카는, 고체 알루미늄 NMR에 의해 측정된, 알루미늄의 배위수의 특정 분포를 가질 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따른 실리카의 알루미늄 원자의 85 개수% 이하, 특히 80 개수% 이하, 특히 70 개수% 내지 85 개수%, 예를 들어 70 개수% 내지 80 개수%는 사면체 배위수를 나타낼 수 있고, 즉 사면체 자리에 있을 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 실리카의 알루미늄 원자의 15 개수% 내지 30 개수%, 예를 들어 20 개수% 내지 30 개수%는 오면체 또는 팔면체 배위수를 나타낼 수 있고, 즉 오면체 또는 팔면체 자리에 있을 수 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 침강 실리카는 통상적으로 45 m<sup>2</sup>/g 이상, 특히 70 m<sup>2</sup>/g 이상, 바람직하게는 80 m<sup>2</sup>/g 이상의 BET 비표면적을 갖는다. BET 비표면적은 심지어 100 m<sup>2</sup>/g 이상, 바람직하게는 120 m<sup>2</sup>/g 이상, 보다 바람직하게는 130 m<sup>2</sup>/g 이상일 수 있다.
- [0118] BET 비표면적은 일반적으로 550 m<sup>2</sup>/g 이하, 특히 370 m<sup>2</sup>/g 이하, 심지어 300 m<sup>2</sup>/g 이하이다. BET 비표면적은 240 m<sup>2</sup>/g 이하, 특히 190 m<sup>2</sup>/g 이하, 심지어 170 m<sup>2</sup>/g 이하일 수 있다. BET 비표면적은 문헌[The Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, page 309, February 1938]에 기재된 브루나우어-에멧-텔러(Brunauer - Emmett - Teller) 방법, 및 상응하는 표준 NF ISO 5794-1(Appendix D, 2010년 6월)에 따라 측정된다.
- [0119] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명에 따른 침강 실리카는,
- [0120] - 45 m<sup>2</sup>/g 내지 550 m<sup>2</sup>/g, 특히 70 m<sup>2</sup>/g 내지 370 m<sup>2</sup>/g, 특별히 80 m<sup>2</sup>/g 내지 300 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적, 및
- [0121] - 0.15 중량% 이상, 특히 0.20 중량% 이상의, 총 탄소로서 나타내어지는, 폴리카르복실산 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 함량(C)
- [0122] 을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0123] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 침강 실리카는,
- [0124] - 45 m<sup>2</sup>/g 내지 550 m<sup>2</sup>/g, 특히 70 m<sup>2</sup>/g 내지 370 m<sup>2</sup>/g, 특별히 80 m<sup>2</sup>/g 내지 300 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적;

[0125] - 0.15 중량% 이상, 특히 0.20 중량% 이상의, 총 탄소로서 나타내어지는, 폴리카르복실산 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 함량(C); 및

[0126] - 선택적으로, 0.30 중량% 이상의 알루미늄(Al) 함량

[0127] 을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0128] 일반적으로, 본 발명에 따른 침강 실리카는 40 m<sup>2</sup>/g 내지 525 m<sup>2</sup>/g, 특히 70 m<sup>2</sup>/g 내지 350 m<sup>2</sup>/g, 특별히 80 m<sup>2</sup>/g 내지 310 m<sup>2</sup>/g, 예를 들어 100 m<sup>2</sup>/g 내지 240 m<sup>2</sup>/g의 CTAB 비표면적을 갖는다. CTAB 비표면적은 특히 130 m<sup>2</sup>/g 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 예를 들어 140 m<sup>2</sup>/g 내지 190 m<sup>2</sup>/g일 수 있다. CTAB 비표면적은 외부 표면이고, 이는 표준 NF ISO 5794-1(Appendix G, 2010년 6월)에 따라 측정될 수 있다.

[0129] 본 발명에 따른 침강 실리카는 0.9 내지 1.2의 BET 비표면적/CTAB 비표면적 비율을 나타낼 수 있고, 즉 이는 낮은 미세다공도를 나타낸다.

[0130] 바람직하게, 본 발명에 따른 침강 실리카는 43 mJ/m<sup>2</sup> 미만, 특히 42 mJ/m<sup>2</sup> 미만의 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$  를 나타낸다.

[0131] 이는 25 mJ/m<sup>2</sup> 이상 및 43 mJ/m<sup>2</sup> 미만, 특히 27 mJ/m<sup>2</sup> 내지 43 mJ/m<sup>2</sup>, 예를 들어 28 mJ/m<sup>2</sup> 내지 42 mJ/m<sup>2</sup>의 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 를 나타낼 수 있다.

[0132] 바람직하게, 본 발명의 침강 실리카는 40 mJ/m<sup>2</sup> 미만의 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 를 나타낸다. 일부 경우에, 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 는 35 mJ/m<sup>2</sup> 미만일 수 있다.

[0133] 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 는 106 μm 내지 250 μm의 평균 크기를 갖는 과립 상에서의 역 기체 크로마토그래피에 의해 측정된다.

[0134] 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 를 산출하는데 이용되는 기법은 탄소수 6 내지 10의 일련의 알칸(노르말 알칸)을 사용하여 110°C에서 시행되는 역기체 크로마토그래피-무한 희석(IGC-ID)법으로서, 이는 기체 크로마토그래피에 기반하지만 이동상과 고정상(충전)의 역할이 뒤바뀐 기법이다. 상기 예에서, 컬럼 내 고정상은 분석 대상(고체) 물질(상기 예에서는 침강 실리카임)에 의해 대체된다. 이동상과 관련하여, 이동상은 캐리어 기체(헬륨)와, 상호작용 능력에 따라 선택되는 "프로브" 분자들로 구성된다. 각 프로브 분자를 사용하여 연속적으로 측정을 수행한다. 각 측정을 위해, 메탄과의 혼합물 형태로, 각각의 프로브 분자를 극소량(무한 희석)으로 컬럼에 주입한다. 메탄은 컬럼의 불감 시간(dead time)인  $t_0$ 를 정하는데 사용된다.

[0135] 주입된 프로브의 알짜 체류 시간( $t_N$ )은 프로브의 체류 시간으로부터 불감 시간(dead time)  $t_0$ 을 차감함으로써 얻어진다. 물리적으로,  $t_N$ 은, 프로브 분자가 정지 상(분석되는 고체)과 접촉되어 소비되는 평균 시간에 상응한다. 주입된 각각의 프로브 분자에 대하여, 3개의 알짜 체류 시간  $t_N$ 이 측정된다. 평균 값 및 상응하는 표준 편차를 사용하여, 하기 관계식(수학식 1)에 기초하여 비체류 부피( $V_g^0$ )를 구한다.

[0136] [수학식 1]

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N \times 273.15}{M_g \times T}$$

[0137] 비체류 부피  $V_g^0$ 은, 정지 상(평가되는 고체) 1 그램 당 프로브 분자를 용출시키는 데 필요한 캐리어 기체의 부피(0°C에 대한 것임)에 상응한다. 이 표준량은, 캐리어 기체의 유속 및 사용되는 정지 상의 중량이 어떠한, 결과물을 비교하는 것을 가능하게 한다. 수학식 1에서,  $M_g$ 는 컬럼 내의 고체의 중량이고,  $D_c$ 는 캐리어 기체의 유속이며,  $T$ 는 측정 온도이다.

[0139] 이어서, 비체류 부피를 사용하여, 컬럼 내에 존재하는 고체에 대하여 수학적 2(여기서, R은 보편적 이상 기체 상수( $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )임)에 따라 프로브 흡착의 자유 엔탈피의 변동,  $\Delta G_a$ 를 계산한다.

[0140] [수학적 2]

[0141] 
$$\Delta G_a = RT \ln(V_g^0)$$

[0142] 상기  $\Delta G_a$  량은 표면 에너지의 분산 성분( $\gamma_s^d$ )을 구하기 위한 출발점이다. 분산 성분은 아래의 표에 나타낸 바와 같이, n-알칸 프로브의 탄소수  $n_c$ 에 따른 흡착 자유 엔탈피의 차이( $\Delta G_a$ )를 나타내는 직선을 작성하여 얻어진다.

표 1

[0143]

n-알칸 프로브	$n_c$
n-헥산	6
n-헵탄	7
n-옥탄	8
n-노난	9
n-데칸	10

[0144] 그러면 측정 온도 110°C에 대해 얻은, 메틸렌기의 흡착 자유 엔탈피에 해당되는, 노르말 알칸의 직선의 기울기  $\Delta G_a^{CH_2}$ 로부터 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 를 구할 수 있게 된다.

[0145] 표면 에너지의 분산 성분  $\gamma_s^d$ 와 메틸렌기의 흡착 자유 엔탈피  $\Delta G_a^{CH_2}$ 의 관계는 하기 관계식으로 표현되며 (Dorris 및 Gray 방법, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362),

[0146] 
$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4N_A^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}}$$

[0147] 상기 식에서,  $N_A$ 는 아보가드로(Avogadro) 수( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )이고,  $a_{CH_2}$ 는 흡착된 메틸렌 기에 의해 점유된 면적( $0.06 \text{ nm}^2$ )이며,  $\gamma_{CH_2}$ 는 메틸렌 기 단독으로 이루어진 고체의 표면 에너지이고, 폴리에틸렌에 대하여 측정된 것( $20^\circ\text{C}$ 에서  $35.6 \text{ mJ/m}^2$ )이다.

[0148] 본 발명에 따른 침강 실리카는 6.0% 이상, 특히 7.0% 이상, 특별히 7.5% 이상, 예를 들어 8.0% 이상, 실로 심지어 8.5% 이상의 수분 흡수율을 나타낸다. 수분 흡수는 일반적으로 15.0%를 초과하지 않는다.

[0149] 본 발명의 추가의 구현예에서, 본 발명의 침강 실리카는,

[0150] -  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ , 특히  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $370 \text{ m}^2/\text{g}$ , 특별히  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적;

[0151] - 0.15 중량% 이상, 특히 0.20 중량% 이상의, 총 탄소로서 나타내어지는, 폴리카르복실산 및/또는 상응하는 카르복실레이트의 함량(C) ;

[0152] - 선택적으로, 0.30 중량% 이상의 알루미늄(Al) 함량; 및

[0153] - 6.0% 이상의 수분 흡수

[0154] 를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0155] 수분 흡수율을 측정하는데 이용되는 기법은 일반적으로 미리 건조시킨 실리카 샘플을 주어진 상대 습도 조건 하에 기정된 시간 동안 두는 것으로 이루어지며, 그 결과 실리카가 수화되는 샘플의 중량이 초기값  $w$ (건조된 상태)으로부터 최종 값  $w + dw$ 로 변하게 된다. 실리카의 "수분 흡수율"은 특히 계속 이어지는 설명 전체에서, 측정 방법 동안 하기 조건들을 적용하는 실리카 샘플에 대해 산출된, 백분율로 표현되는  $dw/w$  비(즉, 건조 상태

에 있는 샘플의 중량에 대한 샘플 내 혼입된 물의 중량)를 의미한다: 예비 건조: 150℃에서 8 시간; 수화: 20℃, 상대 습도 70% 하에서, 24 시간.

- [0156] 사용되는 실험 프로토콜은, 시험 대상 실리카 약 2 g을 정확히 칭량하는 단계; 상기 칭량된 실리카를 온도 105℃로 조절된 오븐 내에서 8 시간 동안 건조시키는 단계; 상기 건조 조작이 끝났을 때 수득되는 실리카의 중량  $w$ 를 구하는 단계; 건조된 실리카를 물/글리세롤 혼합물이 포함된, 데시케이터와 같은, 밀폐 용기 내에 20℃에서 24 시간 동안 두어 밀폐 매질의 상대 습도를 70%로 만드는 단계; 24 시간 동안 70% 상대 습도에서 실시된 상기 처리에 이어 수득되는 실리카의 중량( $w + dw$ )을 결정하는 단계;를 순차적으로 실시하는 것으로 이루어지며, 이러한 중량 측정은 데시케이터에서 실리카를 제거한 직후에 수행함으로써, 70% 상대 습도에서의 매질과 실험실의 대기 조건 사이에서 습도 측정 변경의 영향 하에 실리카의 중량이 변경되는 것을 방지한다.
- [0157] 일반적으로, 본 발명에 따른 침강 실리카는 높은 분산(특히 엘라스토머에서) 및 응집 분해 능력을 나타낸다.
- [0158] 본 발명에 따른 침강 실리카는, 초음파에 의한 응집 분해 후, 5  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 4  $\mu\text{m}$  이하, 특히 3.5  $\mu\text{m}$  내지 2.5  $\mu\text{m}$ 의 직경  $\Phi_{50M}$ 을 나타낸다.
- [0159] 본 발명에 따른 침강 실리카는 5.5 ml 초과, 특히 7.5 ml 초과, 예를 들어 12 ml 초과,의 초음파 응집 분해 인자  $F_{DM}$ 을 나타낼 수 있다.
- [0160] 일반적으로, 실리카의 분산 및 응집 분해 능력은 하기에 기재되는 특정 응집 분해 시험에 의해 정량화될 수 있다.
- [0161] 입자 크기 측정은 초음파처리에 의해 미리 응집 분해된 실리카의 현탁액에 대하여 (레이저 산란에 의해) 수행되고; 이에 따라 실리카의 응집 분해(물체의 0.1 마이크로미터 내지 수십 마이크로미터의 절단) 능력이 측정된다. 초음파 하에서의 응집 분해는, 19 mm의 직경을 갖는 프로브가 장착된 Vibracell Bioblock(600 W) 음파파쇄기를 사용하여 수행된다. 입자 크기 측정은, 프라운호퍼(Fraunhofer) 이론을 사용하여, 말번(MALVERN)(Mastersizer 2000) 입자 정립기를 사용하여 레이저 회절에 의해 수행된다. 1 그램(+/- 0.1 그램)의 실리카를 50 ml 비커(높이: 7.5 cm 및 직경: 4.5 cm) 내에 도입하고, 49 그램(+/- 0.1 그램)의 탈이온수를 첨가하여 중량을 50 그램으로 구성한다. 이에 따라 2% 수성 실리카 현탁액이 얻어진다. 이에 따라, 수성 실리카 현탁액을 초음파 처리에 의해 7 분 동안 응집 분해한다. 이어서, 얻어진 현탁액 모두를 입자 정립기의 용기 내로 도입함으로써 입자 크기 측정을 수행한다.
- [0162] 초음파를 사용한 응집 분해 조작 이후의 중간 직경  $\Phi_{50M}$ 은(또는 말번 중간 직경(median diameter Malvern)) 입자들의 50 부피%가  $\Phi_{50M}$  미만의 크기를 가지며, 50 부피%는  $\Phi_{50M}$ 을 초과하는 크기를 갖는 상태에 해당하는 직경이다. 수득되는 중간 직경  $\Phi_{50M}$ 의 값은 실리카의 응집 분해 능력 증가에 비례하여 감소된다.
- [0163] 청색 레이저 차광의 10 x 값/적색 레이저 차광의 값의 비율을 측정할 수도 있고, 여기서 상기 광학 밀도는 실리카의 도입 동안 입자 정립기에 의해 검출된 참값에 상응한다. 상기 비(말번 응집 분해 계수  $F_{DM}$ )는 입자 정립기에 의해 검출되지 않은, 0.1  $\mu\text{m}$  미만 크기의 입자들의 함량을 표시한다. 이 비는 실리카의 응집 분해 능력 증가에 비례하여 높아진다.
- [0164] 본 발명에 따른 침강 실리카의 또 다른 매개변수는 기공 부피의 분포, 특히 직경이 400 Å이하인 기공들에 의해 발생하는 기공 부피의 분포일 수 있다. 후자 경우의 부피는 엘라스토머의 보강에 이용되는 충전재의 유효 기공 부피에 상응한다. 일반적으로, 프로그램의 분석에 의하면, 실질적으로 구형인 비드(마이크로비드), 분말 또는 과립 형태로 균일한 본 실리카는, 바람직하게 직경 175 Å 내지 275 Å의 기공에 의해 생성되는 기공 부피(V2)가 직경 400 Å 이하의 기공에 의해 생성되는 기공 부피(V1)의 50 % 이상, 특히 55% 이상, 특별히 55% 내지 65%, 예를 들어 55% 내지 60%를 나타내는 기공 분포를 가진다. 본 발명에 따른 침강 실리카가 과립 형태로 제공될 때, 상기 침강 실리카는, 선택적으로, 직경 175 Å 내지 275 Å의 기공에 의해 생성되는 기공 부피(V2)가 직경 400 Å 이하의 기공에 의해 생성되는 기공 부피(V1)의 60 % 이상을 나타내는 기공 분포를 가질 수 있다.
- [0165] 기공 부피 및 기공 직경은 통상적으로, Micromeritics Autopore 9520 다공도측정계를 사용한 수은(Hg) 다공도측정에 의해 수행되고, 130° 인 접촉각 세타 및 484 다인/cm인 표면 장력 감마와의 워시번(Washburn) 관계식에 의해 계산된다(표준 DIN 66133). 각각의 샘플을 오븐 내에서 200℃에서 2 시간 동안 예비건조시킨 후 측정을 수행한다.
- [0166] 본 발명에 따른 침강 실리카는 바람직하게 3.5 내지 7.5, 보다 바람직하게는 또한 4.0 내지 7.0의 pH를 나타낸

다.

- [0167] pH는 하기와 같이 표준 ISO 787/9(물 중 5% 현탁액의 pH)의 변형에 따라 측정되며: 5 그램의 실리카를 약 0.01 그램 내에서 200 ml 비커 내에 칭량 투입한다. 이어서, 눈금이 매겨진 눈금 실린더로부터 측정된 95 ml의 물을 실리카 분말에 첨가한다. 이렇게 얻어진 현탁액을 10 분 동안 격렬히 교반(자기 교반)한다. 이어서, pH 측정을 수행한다.
- [0168] 본 발명에 따른 침강 실리카는 임의의 물리적 상태로 제공될 수 있으며, 즉 침강 실리카는 실질적으로 구형인 비드(마이크로비드), 분말 또는 과립 형태로 제공될 수 있다.
- [0169] 따라서, 침강 실리카는 평균 크기가 80  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 150  $\mu\text{m}$  이상, 특히 150  $\mu\text{m}$  내지 270  $\mu\text{m}$ 인 실질적으로 구형인 비드 형태로 제공될 수 있으며; 상기 평균 크기는 표준 NF X 11507(1970년 12월)에 따라 건식 체질에 의해 정해지며, 누적 오버사이즈 50%에 해당하는 크기가 직경으로 결정된다.
- [0170] 침강 실리카는 또한 평균 크기가 3  $\mu\text{m}$  이상, 특히 10  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  이상인 분말 형태로 제공될 수 있다.
- [0171] 침강 실리카는 또한 특히 최장 길이 축을 따라 1 mm 이상, 예를 들어 1 mm 내지 10 mm의 크기를 갖는 과립 형태로 제공될 수 있다.
- [0172] 본 발명에 따른 실리카는 바람직하게 상기에 기재된 방법에 의해, 특히 본 발명의 제2 대상인 방법에 의해 얻어진다.
- [0173] 유리하게는, 본 발명에 따른 또는 상기에 기재된 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어진 침강 실리카는, 이들이 도입되는 중합체(엘라스토머) 조성물에게, 매우 만족스런 특성 절충, 특히 이들의 점도 감소를 부여한다. 바람직하게, 이들은 중합체, 바람직하게는 엘라스토머 조성물에서 우수한 분산 및 응집 분해 능력을 나타낸다.
- [0174] 본 발명에 따른 침강 실리카 또는 본 발명에 따른 상기 기재된 방법에 의해 (수득가능한) 수득되는 침강 실리카는 수많은 분야에서 사용될 수 있다.
- [0175] 예를 들어, 본 발명의 침강 실리카는 촉매 지지체로서, 중합체, 특히 엘라스토머, 조성물에서 활성 물질에 대한 흡수제(구체적으로는 특별히 식품에 사용되는 액체용 지지체, 예컨대 비타민류(비타민 E) 또는 염화콜린)로서, 점도증진제, 질감부여제 또는 고결방지제(anticaking agent)로서, 배터리 분리막 구성요소로서, 또는 치약, 콘크리트 또는 종이용 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [0176] 그러나, 본 발명의 침강 실리카는 천연 또는 합성 중합체의 보강에 있어서 특히 유리하게 적용된다는 것이 밝혀졌다.
- [0177] 침강 실리카가 특히 보강용 충전재로 사용될 수 있는 중합체 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 유리전이온도가  $-150^{\circ}\text{C}$  내지  $+300^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어  $-150^{\circ}\text{C}$  내지  $+20^{\circ}\text{C}$ 인, 하나 이상의 중합체 또는 공중합체, 특히 하나 이상의 엘라스토머에 보통 기반한다.
- [0178] 본원에서 "공중합체"라는 표현은, 상이한 성질을 갖는 둘 이상의 단량체 단위로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 중합체를 지칭하기 위해 사용된다.
- [0179] 가능한 중합체로서, 구체적으로 디엔 중합체, 특히 디엔 엘라스토머를 언급할 수 있다.
- [0180] 예를 들어, 하나 이상의 불포화 화합물(예컨대, 특히, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 이소부틸렌 또는 비닐 아세테이트), 폴리부틸 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 지방족 또는 방향족 단량체로부터 유래된 중합체 또는 공중합체를 사용할 수 있고; 또한, 관능화된 엘라스토머, 즉 거대분자 사슬을 따라 및/또는 이의 말단 중 하나 이상에 위치하는 화학적 기로(예를 들어, 실리카의 표면과 반응할 수 있는 관능기로) 관능화된 엘라스토머, 및 할로겐화 중합체를 언급할 수 있다. 폴리아미드, 에틸렌 단독- 및 공중합체, 프로필렌 단독- 및 공중합체를 언급할 수 있다.
- [0181] 중합체는 임의의 형태로 존재할 수 있다. 이는 벌크 중합체, 중합체 라텍스 또는 물 중의 또는 임의의 기타 다른 적절한 분산 액체 중의 중합체의 용액일 수 있다.
- [0182] 디엔 엘라스토머 중, 예를 들어, 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체, 또는 이들의 혼합물, 특히 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR, 특히 ESB(에멀전) 또는 SSB(용액)), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR), 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR), 에틸렌/프로

필렌/디엔 삼원공중합체(EPDM), 및 또한 회합 관능화된 중합체(예를 들어, 실리카와 상호작용할 수 있는 펜던트 극성 기 또는 사슬 말단의 극성 기를 나타냄)를 언급할 수 있다.

- [0183] 또한 천연 고무(NR) 및 에폭시화 천연 고무(ENR)를 언급할 수 있다.
- [0184] 이들 중합체 조성물은 황으로 가황되거나(가황물이 수득됨), 또는 특히 과산화물이나 기타 다른 가교 시스템(예를 들어, 디아민 또는 페놀성 수지)를 통해 가교될 수 있다.
- [0185] 일반적으로 중합체 조성물은 하나 이상의 (실리카/중합체) 커플링제 및/또는 하나 이상의 피복제를 추가로 포함하며; 또한, 특히, 항산화제를 포함할 수 있다.
- [0186] 커플링제의 비제한적 예로, 특히, "대칭" 또는 "비대칭" 실란 폴리설파이드를 사용할 수 있고; 더 구체적으로, 비스((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알콕실(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬실릴(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬) 폴리설파이드(특히, 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드), 예컨대 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필) 폴리설파이드 또는 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필) 폴리설파이드, 예컨대 트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드를 언급할 수 있다. 또한, 모노에톡시디메틸실릴프로필 테트라설파이드를 언급할 수 있다. 또한, 마스크되거나 유리 상태(free)의 티올 관능기를 포함한 실란을 언급할 수 있다.
- [0187] 커플링제는 중합체에 미리 그래프트될 수 있다. 유리 상태(즉, 미리 그래프트되지 않은)로 있거나 또는 실리카의 표면에 그래프트된 커플링제를 사용할 수도 있다. 선택적 피복제에 대해서도 마찬가지이다.
- [0188] 커플링제는 선택적으로 적절한 "커플링 활성화제", 즉 커플링제와 혼합되어 커플링제의 효과를 증가시키는 화합물과 조합될 수 있다.
- [0189] 중합체 조성물 내 본 발명의 실리카의 중량비는 폭넓은 범위 내에서 다양할 수 있다. 보통, 중합체(들)의 양을 기준으로 10% 내지 200%, 특히 20% 내지 150%, 특별히 20% 내지 80%(예를 들어, 30% 내지 70%) 또는 80% 내지 120%(예를 들어, 90% 내지 110%)를 나타낸다.
- [0190] 유리하게, 본 발명에 따른 실리카는 모든 보강용 무기 충전제 및 심지어는 본 중합체 조성물의 모든 보강용 충전제를 구성할 수 있다.
- [0191] 그러나, 본 발명에 따른 상기 실리카는, 선택적으로, 하나 이상의 기타 다른 보강용 충전제, 예컨대, 특히 상용 고분산성 실리카(예컨대, 가령, Zeosil<sup>®</sup> Z1165MP 또는 Zeosil<sup>®</sup> Z1115MP(Solvay로부터 상업적으로 입수가능함)), 또는 처리된 침강 실리카(예를 들어, 알루미늄과 같은 양이온을 사용하여 "도핑된" 침강 실리카); 또 다른 보강용 무기 충전제, 예컨대 알루미늄, 실제로 심지어는 보강용 유기 충전제, 특히 카본 블랙(예를 들어 실리카와 같은 무기충으로 선택적으로 피복됨)과 조합될 수 있다. 본 발명에 따른 상기 실리카는 바람직하게, 보강용 충전제의 총량의 바람직하게는 50 중량% 이상, 실로 심지어 80 중량% 이상을 구성한다.
- [0192] 본 발명의 침강 실리카를 포함하는 조성물은 많은 물품의 제조에 사용될 수 있다. 상기에 기재된(특히, 상기 언급된 가황물을 기재로 한) 중합체 조성물 중 하나 이상을 포함하는(특히, 이를 기재로 하는) 완성품의 비-제한적 예는, 예를 들어 신발 밑창(바람직하게는 (실리카/중합체) 커플링제, 예를 들어 트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드의 존재 하에), 바닥재, 기체 배리어, 난연재 및 또한 공학 부품, 예컨대 공중케이블 롤러, 생활가전 제품용 밀봉재, 액체 또는 기체 파이프용 밀봉재, 제동 장치 밀봉재, 파이프(가요성), 피복재료(sheathing)(특히 케이블 피복재료), 케이블, 엔진 지지체, 배터리 분리막, 컨베이어 벨트, 트랜스미션 벨트, 또는 바람직하게는 타이어, 특히 타이어 트레드(특히, 경량 차량 또는 중량 화물 차량(예를 들어, 트럭)용)이다.
- [0193] 본원에 참조로 포함되는 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시 내용이, 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 기재와 상충되는 경우, 본 출원 기재가 우선시 될 것이다.
- [0194] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조로 하여 보다 상세히 설명할 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시적인 것이고 본 발명의 범주를 제한하는 것은 아니다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0195] 실시예
- [0196] 실시예 1
- [0197] EP520862A1의 실시예 12에 기재된 방법에 따라 실리카 현탁액을 제조하였다.



[0198] 실리카 현탁액을 여과하고, 필터 프레스 상에서 세척하였으며, 이어서 여기에 동일한 필터 상에서 5.5 bar의 압력에서 압착을 적용하였다.

[0199] 필터 케이크를 나트륨 알루미늄에이트의 케이크(0.30 wt%의 Al/SiO<sub>2</sub> 비율)에 첨가하면서 여기에 연속적인 격렬히 교반되는 반응기 내에서의 액화 작업을 적용하였다. 이 스테이지 후, 액화된 필터 케이크에 알루미늄 시트레이트 용액을 첨가하였다. 알루미늄 시트레이트 용액은, 나트륨 알루미늄에이트 용액(표적: Al/SiO<sub>2</sub> 비율: 0.30 wt%)에 시트르산 용액(100 g/l - 표적: 시트르산/SiO<sub>2</sub> 비율: 2.00%)을 첨가함으로써 제조하였다. 필터 케이크에 첨가된 Al 및 시트르산의 총량은 하기와 같았다: 약 0.60 wt%의 Al/SiO<sub>2</sub> 비율 및 약 2.0 wt%의 시트르산/SiO<sub>2</sub> 비율.

[0200] 이어서, 이 봉쇄된 케이크(19.6 중량%의 고형분을 가짐)를 하기 평균 유속 및 온도 조건 하에 25 bar의 압력으로 1.5 mm 노즐을 통해 분무함으로써 노즐 분무기를 사용하여 건조시켰다:

[0201] 평균 유입구 온도: 485°C

[0202] 평균 유출구 온도: 153°C

[0203] 평균 유속: 166 l/h.

[0204] 얻어진 본 발명의 실리카 S1(실질적으로 구형 비드 형태)의 특징은 하기와 같았다:

폴리카르복실산 + 카르복실레이트의 함량 (C) (%)	0.74
알루미늄 (Al) 함량 (%)	0.65
BET (m <sup>2</sup> /g)	148
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	165
수분 흡수 (%)	> 6%
초음파를 이용한 응집 분해 후의 $\Phi_{50M}$ (μm)	3.8
pH	7.0

[0205]

실시예 2 및 비교예 1

[0206]

하기 물질을 SBR-기재의 엘라스토머 조성물의 제조에 사용하였다:

[0207]

[0208] SBR: Lanxess로부터의 SBR Buna VSL5025-2; 50 +/- 4%의 비닐 단위; 25 +/- 2%의 스티렌 단위; -20°C 부근의 Tg; 37.5 +/- 2.8 중량%의 오일로 증량된 100 phr의 SBR/

[0208]

[0209] BR: Lanxess로부터의 오일 Buna CB 24

[0209]

[0210] Solvay로부터 상업적으로 입수가 가능한 실리카 Z1165 MP

[0210]

[0211] S1: 실시예 1에 따라 제조된 본 발명에 따른 침강 실리카

[0211]

[0212] 커플링제: Lehvoss France sarl로부터의 Luvomaxx TESPT

[0212]

[0213] 가소제: Nynas로부터의 Nyltex 4700 나프텐계 가소제

[0213]

[0214] 산화방지제: N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민; Flexsys로부터의 Santoflex 6-PPD

[0214]

[0215] DPG: 디페닐구아니딘; RheinChemie로부터의 Rhenogran DPG-80

[0215]

[0216] CBS: N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드; RheinChemie로부터의 Rhenogran CBS-80

[0216]

[0217] 엘라스토머 100 부 당 중량부(phr)로서 나타내어진 엘라스토머 블렌드의 조성을 하기 표 I에 나타내었고, 이는 하기 절차에 따라 Brabender 유형의 내부 혼합기(380 ml)에서 제조하였다.

[0217]

[0218] **고무 조성물의 제조 절차**

[0218]

[0219] 조성물을 2 개의 연속적 시기: 고온 열-기계적 작업으로 이루어진 제1 단계, 그 후 110°C 미만의 온도에서의 기계적 작업인 제2 단계에서 제조하였다. 제2 단계는 가황 시스템의 도입을 가능하게 한다.

[0219]

[0220] 상기 제1 단계는 제품명 Brabender 내부 믹서 유형(380 ml 용량)의 혼합 장치를 사용하여 수행하였다. 충전 계수는 0.6이었다. 로터의 초기 온도 및 로터의 속도는 혼합물 강하(dropping) 온도가 대략 140°C 내지 160°C가

[0220]

되도록 각 경우에 따라 설정하였다.

[0221] 제1 단계 동안, 첫번째 패스에서, 엘라스토머와 그 다음으로 보강용 충전재(몇 차례로 나누어 도입)를 커플링제 및 스테아르산과 혼입시키는 것이 가능하였다. 이 패스의 경우, 지속 시간은 4 분 내지 10 분이였다.

[0222] 혼합물의 냉각(100℃ 미만의 온도까지) 후, 제2 통과에 의해 산화아연 및 보호제/산화방지제의 혼입을 가능하게 하였다. 이 통과 지속기간은 2 분 내지 5 분이였다.

[0223] 혼합물의 냉각(100℃ 미만의 온도까지) 후, 혼합물에 가황 시스템(황 및 가속화제, 예컨대 CBS)을 첨가하였다. 제2 단계를 50℃까지 예열된 개방 밀에서 수행하였다. 이 단계의 지속기간은 2 분 내지 6 분이였다.

[0224] 이어서, 각각의 최종 혼합물을 2 mm 내지 3 mm의 두께를 갖는 플라크 형태로 캘린더링하였다.

[0225] [표 I]

조성물	실시예 2	비교예 1
SBR	103.0	103.0
BR	25.0	25.0
S1	80.0	
Z1165MP		80.0
커플링제	6.4	6.4
가소제	7.0	7.0
카본 블랙(N330)	3.0	3.0
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2.0	2.0
산화방지제	1.9	1.9
DPG	1.5	1.5
CBS	2.0	2.0
황	1.1	1.1

[0226]

[0227] 이어서, 경화 최적조건(T98)에서 가황처리된 혼합물의 기계적 및 동력학적 특성을 하기 방법에 따라 측정하였다.

[0228] **유동학적 특성**

[0229] **미가공 혼합물들의 점도**

[0230] MV 2000 레오미터를 사용하여 100℃에서 미가공 상태의 조성물에 대하여 무니(Mooney) 점도를 측정하였다. 무니 응력-완화 속도는 표준 NF ISO 289에 따랐다.

[0231] 1 분 동안 예열 후 4 분 종료시 관독된 토크 값(무니 라지(Mooney Large)(1+4) - 100℃에서)은 표 II에 나타내어져 있다. 23 +/- 3℃의 온도에서 12 일 동안 에이징 후 미가공 혼합물에 대하여 시험을 수행하였다.

[0232] [표 II]

조성물		실시예 2	비교예 1
ML(1+4) - 100℃	초기	89	93
무니 완화	초기	0.331	0.304
ML(1+4) - 100℃	12 일 후 (23 +/- 3℃)	103	109
무니 완화	12 일 후 (23 +/- 3℃)	0.272	0.260

[0233]

[0234] 본 발명의 침강 실리카 S1을 포함하는 조성물(실시예 1)은 선행 기술의 침강 실리카를 포함하는 조성물에 비해 감소된 초기 미가공 점도를 갖는 것으로 나타났다. 참조 조성물에 비해 본 발명의 침강 실리카 S1을 포함하는 조성물의 감소된 점도는 에이징 후에도 유지된다. 또한 시간에 따른 만족스런 무니 완화가 나타난다.

[0235] **레오메트리 시험**

[0236] 미가공 상태의 조성물에 대하여 측정을 수행하였다. 표준 NF ISO 3417에 따라 Monsanto ODR 레오미터를 사용하여 160℃에서 레올로지 시험을 수행하였다. 이 시험에 따라, 시험 조성물을 30 분 동안 160℃의 온도에서 조절된 시험 챔버 내에 배치하였고(챔버 완전 충전), 시험 챔버 내에 포함된 쌍원뿔형 로터의 저-진폭(3°) 진동에 대하여 조성물에 반대되는 저항 토크를 측정하였다.

[0237] 시간에 따른 토크의 변화 곡선으로부터 하기 매개변수를 구하였다:

[0238] - 최소 토크(Tmin), 고려되는 온도에서의 조성물의 점도를 나타냄;

[0239] - 최대 토크(Tmax);

[0240] - 델타 토크( $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ ), 가교 시스템 및 필요한 경우, 커플링제의 작용에 의해 발생하는 가교도를 나타냄;

[0241] - 시간 T98, 완전 가황의 98%에 상응하는 가황도를 얻기 위해 필요한 시간(이 시간은 가황 최적조건으로서 고려됨); 및

[0242] - 스코치(scorch) 시간 TS2, 고려되는 온도(160°C)에서 최소 토크 초과로 2 포인트의 토크 증가에 필요한, 그리고 가황을 개시하지 않고 이 온도에서 미가공 혼합물이 가공될 수 있는 기간을 나타냄.

[0243] 실시예 2 및 비교예 1의 조성물에 대하여 얻어진 결과는 표 III에 나타내어져 있다.

[0244] [표 III]

	실시예 2	비교예 1
Tmin (dN.m)	20.7	22.6
Tmax (dN.m)	75.0	68.6
델타 토크 (dN.m)	54.3	46.0
TS2 (분)	4.3	4.1
T98 (분)	24.7	25.6

[0245]

[0246] 본 발명에 따른 조성물(실시예2)은 만족스런 레올로지 특성의 조합을 나타내는 것으로 나타났다.

[0247] 특히, 이는, 감소된 미가공 점도를 가지면서, 참조 조성물의 것들에 비해 보다 낮은 최소 토크 값 및 보다 높은 최대 토크 값을 나타내었으며, 이는 조성물의 보다 큰 가공성을 반영한다.

[0248] 따라서, 본 발명의 실리카 S1(실시예 2)의 사용은, 가황 거동의 손상 없이, 참조 조성물에 비해 최소 점도를 감소시키는 것(미가공 점도 향상의 징후인, 보다 낮은 최소 토크 Tmin)을 가능하게 한다.

[0249] **가황물의 기계적 특성:**

[0250] 온도 160°C에서 얻어진 최적 가황화된 조성물(T98)에 대해 측정을 수행하였다.

[0251] Instron 5564 장치 상에서 500 mm/분의 속도로 H2 유형의 시험편을 사용하여 표준 NF ISO 37에 따라 단축 인장 시험을 수행하였다. x%의 인장 변형률에서 측정된 응력이 상응하는, x% 모듈러스를 MPa 단위로 나타내었다.

[0252] 100% 변형률에서의 모듈러스에 대한 300% 변형률에서의 모듈러스의 비율과 같은 보강 지수(RI)를 측정하였다.

[0253] 15 초의 측정 시간을 사용하여, 표준 ASTM D 2240에 따라 가황물에 대한 쇼어(Shore) A 경도 측정을 수행하였다.

[0254] 특성은 표 IV에 기록되어 있다.

[0255] [표 IV]

조성물	실시예 2	비교예 1
10% 모듈러스 (MPa)	0.8	0.7
100% 모듈러스 (MPa)	3.0	2.8
300% 모듈러스 (MPa)	15.3	16.8
RI	5.2	6.0
쇼어 A 경도 - 15 s(pts)	61	61

[0256]

[0257] 본 발명의 침강 실리카(실시예 2)의 사용은, 대조군 혼합물에 비해, 만족스런 수준의 보강을 얻을 수 있게 한다.

[0258] **가황물의 동력학적 특성 측정**

[0259] 표준 ASTM D5992에 따라, 점도 분석기(Metravib VA3000) 상에서 동적 특성을 측정하였다.

[0260] 가황처리된 샘플(95 mm<sup>2</sup>의 단면적 및 14 mm의 높이를 갖는 실린더형 시험편)에 대하여 손실 계수(tan δ)에 대

한 값을 기록하였다. 샘플에, 개시시 10% 예비-변형을, 또한 이어서 플러스 또는 마이너스 2%의 교호 압축으로 사인곡선형 변형을 적용하였다. 측정을 60°C에서 10 Hz의 주파수로 수행하였다.

[0261] 가황처리된 샘플(8 mm<sup>2</sup>의 단면적 및 7 mm의 높이를 갖는 평행육면체형 시험편)에 대하여 동력학적 전단 탄성 모듈러스의 진폭에 대한 값( $\Delta G'$ )을 기록하였다. 샘플에 40°C의 온도에서 10 Hz의 주파수로 이중 교호 사인곡선형 전단 변형을 적용하였다. 0.1%로부터 50%까지 외부로 진행시키고 50%로부터 0.1%까지 복귀시키는, 왕복 사이클에 따라 변형률 진폭 스위핑 사이클을 수행하였다.

[0262] 실시예 2 및 비교예 2의 조성물에 대하여 얻어진 데이터는 표 V에 기록되어 있다. 이들은 복귀 변형률 진폭 스위핑 데이터를 나타내고, 이들은 손실 계수의 최대 값( $\tan \delta$  max 복귀, 40°C, 10 Hz) 및 0.1% 및 50% 변형률에서의 값들 사이의 탄성 모듈러스( $\Delta G'$ , 40°C, 10 Hz)와 관련된다(페인(Payne) 효과).

[0263] [표 V]

조성물	실시예 2	비교예 1
Tan $\delta$ , 60°C, 10 Hz	0.124	0.124
$\Delta G'$ , 40°C, 10 Hz (MPa)	2.19	1.59
Tan $\delta$ max 복귀, 40°C, 10 Hz	0.195	0.200

[0264] 본 발명의 실리카 S1(실시예 2)의 사용은, 대조군 혼합물에 비해, 탄성 모듈러스의 진폭(또는 페인 효과) 및  $\tan \delta$  max 복귀의 향상을 가능하게 한다.

[0265] 표 II 내지 V의 데이터는, 본 발명의 침강 실리카가, 특히 표준 참조물에 비해 시간에 따라 저장시 보다 안정적으로 유지되는 미가공 점도 이득과 함께, 참조 조성물에 비해 가공, 보강 및 히스테리시스(hysteresis) 특성 사이의 우수한 절충을 특징으로 한다는 것을 나타낸다.

[0266] 실시예 3 및 4

[0267] EP520862A1의 실시예 12에 기재된 방법에 따라 실리카 현탁액을 제조하였다.

[0268] 필터 케이크의 제1 부분을 물 중 3-메틸숙신산의 용액(8 wt%; 1.0 wt%의 산/SiO<sub>2</sub> 비율) 175 그램 및 나트륨 알루미늄 용액(0.30 wt%의 Al/SiO<sub>2</sub> 중량비) 36 g의 케이크에 동시 첨가하면서 여기에 연속적인 격렬히 교반되는 반응기 내에서의 액화 작업을 적용하였다.

[0269] 이어서, 이 봉쇄된 케이크를 하기 평균 유속 및 온도 조건 하에 1 bar의 압력으로 2.5 mm 노즐을 통해 봉쇄된 케이크를 분무함으로써 노즐 분무기를 사용하여 건조시켰다:

[0270] 평균 유입구 온도: 250°C

[0271] 평균 유출구 온도: 135°C

[0272] 평균 유속: 15 l/h.

[0273] 이에 따라 실리카 S2를 얻었다.

[0274] 필터 케이크의 제2 부분을 물 중 3-메틸아디프산의 용액(6 wt%; 1.0 wt%의 산/SiO<sub>2</sub> 비율) 243 그램 및 나트륨 알루미늄 용액(0.30 wt%의 Al/SiO<sub>2</sub> 비율) 36 g의 케이크에 동시 첨가하면서 여기에 연속적인 격렬히 교반되는 반응기 내에서의 액화 작업을 적용하였다.

[0275] 이어서, 이 봉쇄된 케이크를 상기에 기재된 것과 동일한 조건 하에 건조시켜 실리카 S3을 얻었다.

[0277] 얻어진 본 발명의 실리카 S2 및 S3(실질적으로 구형 비드 형태)의 특징은 하기와 같았다:

	S2	S3
폴리카르복실산 + 카르복실레이트의 함량 (C) (%)	0.32	0.48
알루미늄 (Al) 함량 (%)	0.35	0.34
BET (m <sup>2</sup> /g)	148	142
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	151	152
수분 흡수 (%)	9.0	9.1
$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	38.2	36.0
V2/V1	54	54
pH	6.0	6.9

[0278]

[0279] 실시예 5 및 6 및 비교예 2

[0279]

[0280] 실시예 2 및 비교예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 따라, 표 VI에 정의된 조성물을 제조하였고, 여기서

[0280]

[0281] BR은 Lanxess로부터의 오일 Buna CB 25이다.

[0281]

[0282] 실리카 Z1165 MP는 Solvay로부터 상업적으로 입수가능한 침강 실리카이다.

[0282]

[0283] S2 및 S3은 실시예 3 및 4에 따라 제조된 본 발명에 따른 침강 실리카이다.

[0283]

[0284] [표 VI]

[0284]

조성물	실시예 5	실시예 6	비교예 2
SBR	103.0	103.0	103.0
BR	25.0	25.0	25.0
S2	80.0		
S3		80.0	
Z1165MP			80.0
커플링제	6.4	6.4	6.4
가소제	7.0	7.0	7.0
카본 블랙 (N330)	3.0	3.0	3.0
ZnO	2.5	2.5	2.5
스테아르산	2.0	2.0	2.0
산화방지제	1.9	1.9	1.9
DPG	1.5	1.5	1.5
CBS	2.0	2.0	2.0
황	1.1	1.1	1.1

[0285]

[0286] 이어서, 경화 최적조건(T98)에서 가황처리된 혼합물의 레올로지, 기계적 및 동력학적 특성을 상기에 기재된 방법에 따라 측정하였다. 결과는 표 VII 내지 XI에 기록되어 있다.

[0286]

[0287] [표 VII]

[0287]

조성물		실시예 5	실시예 6	비교예 2
ML(1+4) - 100°C	초기	75	75	83
무니 완화	초기	0.332	0.340	0.314
ML(1+4) - 100°C	7일 후 (23 +/- 3°C)	79	78	89
무니 완화	7일 후 (23 +/- 3°C)	0.325	0.331	0.274

[0288]

[0289] 본 발명의 침강 실리카 S2 및 S3을 포함하는 조성물(실시예 5 및 6)은 선행 기술의 침강 실리카를 포함하는 조성물에 비해 감소된 초기 미가공 점도를 갖는 것으로 나타났다. 참조 조성물에 비해 본 발명의 침강 실리카를 포함하는 조성물의 감소된 점도는 에이징 후에도 유지된다. 또한 시간에 따른 만족스런 무니 완화가 나타난다.

[0289]

[0290] 본 발명의 조성물에 대해 얻어진 레오메트리 시험 결과는 표 VIII에 나타내어져 있다.

[0290]

[0291] [표 VIII]

	실시예 5	실시예 6	비교예 2
T <sub>min</sub> (dN.m)	17.1	17.1	20.1
T <sub>max</sub> (dN.m)	67.4	70.5	60.7
델타 토크 (dN.m)	50.3	53.4	40.7
TS2 (분)	5.4	5.8	3.9
T98 (분)	26.0	24.8	26.7
T98-T2 (분)	20.6	19.0	22.8

[0292]

[0293] 본 발명에 따른 조성물은 만족스런 레올로지 특성의 조합을 나타낸다. 특히, 이는, 감소된 미가공 점도를 가지면서, 스코치 시간 및 가황 속도가 참조 조성물의 것들에 비해 향상되었다.

[0294] 160°C의 온도에서 얻어진 최적으로 가황처리된 조성물(T98)에 대하여 조성물의 기계적 특성을 측정하였다. 결과는 표 IX에 기록되어 있다.

[0295] [표 IX]

조성물	실시예 5	실시예 6	비교예 2
10% 모듈러스 (MPa)	0.5	0.5	0.5
100% 모듈러스 (MPa)	2.0	2.1	2.0
300% 모듈러스 (MPa)	11.4	12.5	11.1
RI	5.8	5.9	5.5
쇼어 A 경도 - 15 s(pts)	57	57	57

[0296]

[0297] 본 발명의 침강 실리카(실시예 5 및 6)의 사용은, 대조군 혼합물에 비해, 만족스런 수준의 보강을 얻을 수 있게 한다.

[0298] 가황처리된 조성물의 동력학적 특성은 표 X에 기록되어 있다.

[0299] 가황처리된 샘플(95 mm<sup>2</sup>의 단면적 및 14 mm의 높이를 갖는 실린더형 시험편)에 대하여 손실 계수(tan δ) 및 복소 모듈러스(E\*)에 대한 값을 기록하였다. 샘플에, 개시시 10% 예비-변형을, 또한 이어서 플러스 또는 마이너스 2%의 교호 압축으로 사인곡선형 변형을 적용하였다. 측정을 60°C에서 10 Hz의 주파수로 수행하였다.

[0300] [표 X]

조성물	실시예 5	실시예 6	비교예 2
Tan δ, 60°C, 10 Hz	0.127	0.117	0.137
E*, 60°C, 10 Hz	6.5	6.3	7.3

[0301]

[0302] 표 VII 내지 X의 데이터는, 본 발명의 침강 실리카를 포함하는 조성물이, 가황 거동 뿐만 아니라, 특히 표준 참조물에 비해 시간에 따라 저장시 보다 안정적으로 유지되는 미가공 점도 이득과 함께, 참조 조성물에 비해 가공, 보강 및 히스테리시스 특성 사이의 우수한 절충을 특징으로 한다는 것을 나타낸다.