

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 33/193

C08K 3/36 C08L 21/00

A43B 13/04 A61K 7/16

H01M 2/16



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815891.1

[43] 公开日 2004年10月27日

[11] 公开号 CN 1541186A

[22] 申请日 2002.8.13 [21] 申请号 02815891.1

[30] 优先权

[32] 2001.8.13 [33] FR [31] 01/11001

[86] 国际申请 PCT/FR2002/002872 2002.8.13

[87] 国际公布 WO2003/016215 法 2003.2.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.13

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅-比扬古

[72] 发明人 R·瓦勒罗 J·埃尔南德兹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

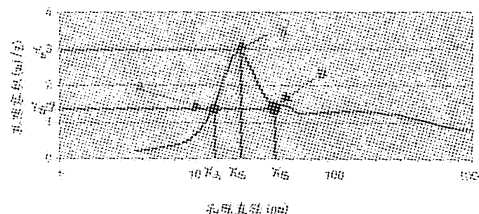
代理人 龙传红

权利要求书6页 说明书38页 附图1页

[54] 发明名称 制备硅石的方法,具有特定孔隙尺寸和/或粒度分布的硅石和它的用途,尤其用于增强聚合物

[57] 摘要

本发明涉及制备硅石的新型方法和涉及具有以下特性的高度结构化硅石: 40 - 525m<sup>2</sup>/g 的比表面积 CTAB (S<sub>CTAB</sub>); 45 - 550m<sup>2</sup>/g 的比表面积 BET (S<sub>BET</sub>); 至少 0.91 的在用超声波解聚之后由 XDC 粒度分析测量的物体粒度分布宽度 L<sub>d</sub>((d<sub>84</sub> - d<sub>16</sub>)/d<sub>50</sub>); 和孔隙大小分布,使得比率 V<sub>(d<sub>5</sub>-d<sub>50</sub>)/V<sub>(d<sub>5</sub>-d<sub>100</sub>)</sub> 是至少 0.66。本发明还涉及该硅石作为聚合物增强填料的用途。</sub>



ISSN 1008-4274

1. 制备硅石的方法，其类型包括硅酸盐与酸化剂的反应由此而获得硅石悬浮液，随后对该悬浮液的分离和干燥，特征在于该硅酸盐与该酸化剂的反应是根据下列逐个步骤来进行的：

(i) 形成了具有在 2 和 5 之间，优选在 2.5 和 5 之间的 pH 的水性物料；

(ii) 硅酸盐和酸化剂同时被添加到该物料中，添加方式要求反应混合物的 pH 维持在 2 和 5 之间，优选在 2.5 和 5 之间；

(iii) 酸化剂的添加被停止，同时继续将硅酸盐加入到反应混合物中直到获得在 7 和 10 之间，优选在 7.5 和 9.5 之间的反应混合物的 pH 值为止；

(iv) 硅酸盐和酸化剂同时被添加到反应混合物中，添加方式要求反应混合物的 pH 维持在 7 和 10 之间，优选在 7.5 和 9.5 之间；和

(v) 硅酸盐的添加被停止，同时继续将酸化剂加入到反应混合物中直到获得低于 6 的反应混合物的 pH 值为止。

2. 根据权利要求 1 的方法，特征在于熟化步骤是在步骤(iii)和步骤(iv)之间进行的。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项的方法，特征在于熟化步骤是在步骤(v)之后进行的。

4. 根据权利要求 1-3 中的一项的方法，特征在于，在步骤(v)中，硅酸盐的添加被停止，同时继续将酸化剂加入到反应混合物中直到获得在 3 和 5.5 之间，例如在 3 和 5 之间的反应混合物的 pH 值为止。

5. 根据权利要求 1 到 4 中的一项的方法，特征在于，在步骤(iii)和步骤(iv)之间，酸化剂被添加到反应混合物中，在添加之后反应混合物的 pH 是在 7 和 9.5 之间，优选在 7.5 和 9.5 之间。

6. 根据权利要求 1 到 5 的一项的方法，特征在于在硅酸盐和酸化剂之间的整个反应是在 70 和 95℃之间，优选在 75 和 90℃之间进行的。

7. 根据权利要求 1 到 6 的一项的方法，特征在于在硅酸盐和酸化剂

之间的整个反应是在恒温下进行的。

8. 根据权利要求1-7中的一项的方法,特征在于步骤(i)包括酸化剂添加到水中,以获得在2和6之间,优选在2.5和5之间,尤其在3.0和4.5之间的如此形成的物料的pH值。

9. 根据权利要求1-7中的一项的方法,特征在于步骤(i)包括酸化剂添加到水+硅酸盐混合物中,以获得在2和6之间,优选在2.5和5之间,尤其在3.0和4.5之间的如此形成的物料的pH值。

10. 根据权利要求1-7中的一项的方法,特征在于步骤(i)包括酸化剂添加到处在大于7的pH下的含有预先形成的硅石颗粒的物料中,以获得在2和6之间,优选在2.5和5之间,尤其在3.0和4.5之间的如此形成的物料的pH值。

11. 根据权利要求1到10中的一项的方法,特征在于该干燥通过喷雾干燥来进行。

12. 根据权利要求1到11中的一项的方法,特征在于,该分离包括利用压滤机进行的过滤。

13. 根据权利要求1到12中的一项的方法,特征在于该干燥利用喷嘴型喷雾干燥器来进行。

14. 根据权利要求1到11中的一项的方法,特征在于,该分离包括利用真空滤器进行的过滤。

15. 根据权利要求1到11和14中的一项的方法,特征在于该干燥利用涡轮型喷雾干燥器来进行。

16. 通过根据权利要求1到15中的一项的方法获得的硅石。

17. 硅石,特征在于它具有:

- 在40和525 m<sup>2</sup>/g之间的CTAB比表面积(S<sub>CTAB</sub>);
- 在45和550 m<sup>2</sup>/g之间的BET比表面积(S<sub>BET</sub>);
- 至少0.91的在超声波崩解之后由XDC粒度分析测量的物体的粒度分布宽度 $L_d((d_{84}-d_{16})/d_{50})$ , 和
- 孔隙容积分布,使得比率 $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ 是至少0.66。

18. 根据权利要求17的硅石,特征在于它具有至少0.94的物体的粒

度分布宽度  $L_d$ 。

19. 根据权利要求 17 和 18 中任何一项的硅石，特征在于它的比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.68。

20. 根据权利要求 17 到 19 中一项的硅石，特征在于它具有：

- 至少 1.04 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的物体的粒度分布宽度  $L_d((d84-d16)/d50)$ ，和

- 孔隙容积分布，使得比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.71。

21. 根据权利要求 17 到 20 中一项的硅石，特征在于它具有，在超声波崩解后，低于  $8.5\mu\text{m}$ ，尤其低于  $6.0\mu\text{m}$  的中值粒径( $\phi_{50S}$ )。

22. 根据权利要求 17 到 21 中一项的硅石，特征在于它具有，在超声波崩解后，低于  $8.5\mu\text{m}$ ，尤其低于  $6.0\mu\text{m}$  的中值粒径( $\Phi_{50M}$ )。

23. 根据权利要求 17 到 22 中一项的硅石，特征在于它具有至少  $0.0035\mu\text{m}^{-1}.\text{min}^{-1}$  的由  $\alpha$  表示的崩解速率，后者是在 600 瓦特探头的 100% 功率下在称作脉冲模式的超声波崩解的所述试验中测量的。

24. 硅石，特征在于它具有：

- 在 40 和  $525\text{ m}^2/\text{g}$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{\text{CTAB}}$ )，

- 在 45 和  $550\text{ m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )；和

- 大于 0.70，尤其大于 0.80 的孔隙分布宽度  $ldp$ 。

25. 根据权利要求 24 的硅石，特征在于它具有至少 0.91，尤其至少 0.94 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的物体的粒度分布宽度  $L_d((d84-d16)/d50)$ 。

26. 根据权利要求 24 和 25 中任一项的硅石，特征在于它具有，在超声波崩解后，低于  $8.5\mu\text{m}$ ，尤其低于  $6.0\mu\text{m}$  的中值粒径( $\phi_{50S}$ )。

27. 根据权利要求 24 到 26 中一项的硅石，特征在于它具有，在超声波崩解后，低于  $8.5\mu\text{m}$ ，尤其低于  $6.0\mu\text{m}$  的中值粒径( $\Phi_{50M}$ )。

28. 根据权利要求 24 到 27 中一项的硅石，特征在于它具有至少  $0.0035\mu\text{m}^{-1}.\text{min}^{-1}$  的由  $\alpha$  表示的崩解速率，后者是在 600 瓦特探头的 100% 功率下在称作脉冲模式的超声波崩解的所述试验中测量的。

29. 硅石，特征在于它具有：

- 在 40 和 525  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{\text{CTAB}}$ );
- 在 45 和 550  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ );
- 至少 0.95 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的小于 500 nm 的物体的粒度分布宽度  $L'_d((d_{84}-d_{16})/d_{50})$ ; 和
- 孔隙容积分布, 使得比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.71。

30. 根据权利要求 19, 20 和 29 中的一项的硅石, 特征在于它的比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.73, 尤其至少 0.74。

31. 硅石, 特征在于它具有:

- 在 40 和 525  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{\text{CTAB}}$ );
- 在 45 和 550  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ );
- 至少 0.90, 尤其至少 0.92 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的小于 500 nm 的物体的粒度分布宽度  $L'_d((d_{84}-d_{16})/d_{50})$ ; 和
- 孔隙容积分布, 使得比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.74。

32. 根据权利要求 20 和 29 到 31 中的一项的硅石, 特征在于它具有至少 1.04 的物体的粒度分布宽度  $L_d$  和至少 0.95 的小于 500 nm 的物体的粒度分布宽度  $L'_d$ 。

33. 根据权利要求 29 到 32 中一项的硅石, 特征在于它具有, 在超声波崩解后, 低于 8.5 $\mu\text{m}$ , 尤其低于 6.0 $\mu\text{m}$  的中值粒径( $\varphi_{50S}$ )。

34. 根据权利要求 29 到 33 中一项的硅石, 特征在于它具有, 在超声波崩解后, 低于 8.5 $\mu\text{m}$ , 尤其低于 6.0 $\mu\text{m}$  的中值粒径( $\Phi_{50M}$ )。

35. 根据权利要求 29 到 34 中一项的硅石, 特征在于它具有至少 0.0035 $\mu\text{m}^{-1}.\text{min}^{-1}$  的由  $\alpha$  表示的崩解速率, 后者是在 600 瓦特探头的 100% 功率下在称作脉冲模式的超声波崩解的所述试验中测量的。

36. 根据权利要求 17 到 35 中一项的硅石, 特征在于它具有低于 60, 优选低于 55 的( $S_{\text{Sears}} \times 1000$ )/(BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ ))比率。

37. 根据权利要求 17 到 36 中一项的硅石, 特征在于它所具有的物体粒度应使得在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的粒度分布的众数满足以下条件:  $XDC \text{ 众数}(\text{nm}) (5320/S_{\text{CTAB}}(\text{m}^2/\text{g})) + 8$ 。

38. 根据权利要求 17 到 37 中的一项的硅石, 特征在于它具有至少

1.35 cm<sup>3</sup>/g 的由 3.7 - 80 nm 直径的孔隙形成的孔隙容积(V<sub>80</sub>)。

39. 根据权利要求 17 到 38 中的一项的硅石, 特征在于它具有:

- 在 60 和 330m<sup>2</sup>/g 之间, 尤其在 80 和 290 m<sup>2</sup>/g 之间的 CTAB 比表面积(S<sub>CTAB</sub>);

- 在 70 和 350m<sup>2</sup>/g 之间, 尤其在 90 和 320 m<sup>2</sup>/g 之间的 BET 比表面积(S<sub>BET</sub>)。

40. 根据权利要求 17 到 39 中的一项的硅石, 特征在于它具有 90 - 230m<sup>2</sup>/g, 尤其 95 - 200m<sup>2</sup>/g 的 CTAB 比表面积(S<sub>CTAB</sub>)。

41. 根据权利要求 17 到 40 中的一项的硅石, 特征在于它具有 110 - 270m<sup>2</sup>/g, 尤其 115 - 250m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积(S<sub>BET</sub>)。

42. 根据权利要求 17 到 41 中的一项的硅石, 特征在于(S<sub>BET</sub>-S<sub>CTAB</sub>) 5 m<sup>2</sup>/g, 尤其 15 m<sup>2</sup>/g。

43. 根据权利要求 17 到 42 中的一项的硅石, 特征在于 (S<sub>BET</sub>-S<sub>CTAB</sub>)<50 m<sup>2</sup>/g, 优选<40 m<sup>2</sup>/g。

44. 根据权利要求 17 到 43 中的一项的硅石, 特征在于它呈现具有至少 80μm 的平均粒径的大致球形珠粒形式。

45. 根据权利要求 17 到 43 中的一项的硅石, 特征在于它呈现具有至少 15μm 的平均粒径的粉末形式。

46. 根据权利要求 17 到 43 中的一项的硅石, 特征在于它呈现具有至少 1mm 的平均粒径的微粒形式。

47. 由根据权利要求 1 - 15 中的一项的方法获得的硅石或根据权利要求 16 到 46 中的一项的硅石用作聚合物的增强填料的用途。

48. 由根据权利要求 1 - 15 中的一项的方法获得的硅石或根据权利要求 16 到 46 中的一项的硅石用作天然橡胶组合物中的增强填料的用途。

49. 由根据权利要求 1 - 15 中的一项的方法获得的硅石或根据权利要求 16 到 46 中的一项的硅石用作鞋底中的增强填料的用途。

50. 由根据权利要求 1 - 15 中的一项的方法获得的硅石或根据权利要求 16 到 46 中的一项的硅石在制造高性能部件的聚合物组合物中用作增强填料的用途。

---

51. 由根据权利要求 1-15 中的一项的方法获得的硅石或根据权利要求 16-46 中的一项的硅石的用途, 用作催化剂载体, 用作活性材料的吸附剂, 用作粘度改性剂、结构改进剂或抗结块剂, 用作蓄电池隔板的元件, 或用作牙粉或纸的添加剂。

制备硅石的方法，具有特定孔隙尺寸和/或  
粒度分布的硅石和它的用途，尤其用于增强聚合物

本发明涉及制备硅石的新方法，涉及具有特定的粒度分布和/或特定的孔隙分布的硅石，尤其呈现粉末、大致球形珠粒或微粒的形式，以及涉及它们的应用，如聚合物的增强。

已知将白色增强填料用于聚合物中，尤其用于弹性体中，例如沉淀硅石。

本发明的目的是提供，特别地，用于聚合物组合物的供选择的填料，它具有典型的特性，而且它们还具备了各种性能的非常令人满意的折中，特别地关于它们的机械和动态性能，不会损害它们的流变性质。

本发明首先提供了制备硅石的新方法，其类型包括硅酸盐与酸化剂的反应由此而获得硅石悬浮液，随后对该悬浮液的分离和干燥，特征在于该硅酸盐与该酸化剂的反应是根据下列逐个步骤来进行的：

- (i) 形成了具有在 2 和 5 之间的 pH 的水性物料；
- (ii) 硅酸盐和酸化剂同时被添加到该物料中，添加方式要求反应混合物的 pH 维持在 2 和 5 之间；
- (iii) 酸化剂的添加被停止，同时继续将硅酸盐加入到反应混合物中直到获得在 7 和 10 之间的反应混合物的 pH 值为止；
- (iv) 硅酸盐和酸化剂同时被添加到反应混合物中，添加方式要求反应混合物的 pH 维持在 7 和 10 之间；和
- (v) 硅酸盐的添加被停止，同时继续将酸化剂加入到反应混合物中直到获得低于 6 的反应混合物的 pH 值为止。

因此，已经发现，各特定的步骤的相继进行，尤其酸化剂和硅酸盐在 2 和 5 之间的 pH 下的酸性介质中的首先同时添加步骤和酸化剂和硅酸盐在 7 和 10 之间的 pH 下的碱性介质中的第二次同时添加步骤



的存在，构成了使所获得的产物具有它们的特性和性能的重要条件。

酸化剂和硅酸盐按照本身公知的方式来选择。

作为酸化剂，一般使用强无机酸，如硫酸，硝酸或盐酸，或有机酸，如乙酸、甲酸或碳酸。

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

特别地，对于酸化剂是硫酸的情况，它的浓度可以在 40 和 180g/L 之间，例如在 60 和 130g/L 之间。

然而，作为硅酸盐，有可能使用任何标准形式的硅酸盐，如硅酸盐，二硅酸盐和，有利地，碱金属硅酸盐，尤其钠或钾硅酸盐。

该硅酸盐可具有在 40 和 330g/l 之间，例如在 60 和 300g/l 之间，特别地在 60 和 260g/l 之间的浓度(表示为  $\text{SiO}_2$  含量)。

通常，硫酸一般用作酸化剂，和硅酸钠用作硅酸盐。

如果使用硅酸钠，它一般以在 2.5 和 4 之间，例如在 3.2 和 3.8 之间的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比存在。

更具体地说对于本发明的制备方法，在硅酸盐和酸化剂之间的反应是根据下面的步骤按非常特定方式来进行。

首先，形成了具有在 2 和 5 之间的 pH 的水性物料。

优选，所形成的物料具有在 2.5 和 5 之间，尤其在 3 和 4.5 之间的 pH；这一 pH 是，例如，在 3.5 和 4.5 之间。

通过将酸化剂添加到水中以获得在 2 和 5 之间，优选在 2.5 和 5 之间，尤其在 3 和 4.5 之间，和例如在 3.5 和 4.5 之间的物料 pH 值，可以制备该初始物料。

也可以通过将酸化剂添加到水+硅酸盐混合物中获得这一 pH 值来制备它。

也可以通过将酸化剂添加到处于低于 7 的 pH 下的含有预先形成的硅石颗粒的物料中获得在 2 和 5 之间，优选在 2.5 和 5 之间，尤其在 3 和 4.5 之间，和例如在 3.5 和 4.5 之间的 pH 值，来制备该物料。

在步骤(i)中形成的物料可以任选包括电解质。然而，优选在制备

过程中，尤其在步骤(i)中不添加电解质。

该术语“电解质”在这里是按照它的通常被接受的意义来理解，就是说它指任何离子或分子物质，当处于溶液中时它分解或离解形成离子或带电粒子。作为电解质，可以提到碱金属和碱土金属盐中的盐，尤其所述初始硅酸盐的金属与酸化剂的盐；例如，对于硅酸钠与盐酸的反应，它是氯化钠，优选地，对于硅酸钠与硫酸的反应，它是硫酸钠。

第二个步骤(步骤(ii))在于酸化剂和硅酸盐的同时添加，其添加方式(尤其对于该流速)应要求反应混合物的 pH 维持在 2 和 5 之间，优选在 2.5 和 5 之间，尤其在 3 和 4.5 之间，例如在 3.5 和 4.5 之间。

这一同时添加有利地按照这样的方式来进行，该方式要求反应混合物的 pH 值总是等于(偏差在 $\pm 0.2$ 之内)在初始步骤(i)的结束时所达到的 pH 值。

接着，在步骤(iii)中，酸化剂的添加被停止，同时继续将硅酸盐加入到反应混合物中直到获得在 7 和 10 之间，优选在 7.5 和 9.5 之间的反应混合物的 pH 值为止。

刚好在这一步骤(iii)之后并因此刚好在硅酸盐的添加已停止之后，该反应混合物理想地进行熟化步骤，尤其在步骤(iii)之后所获得的 pH 下，一般有搅拌；这一熟化步骤，例如，可以持续 2 到 45 分钟，特别地 5 到 25 分钟，优选既不添加酸化剂也不添加硅酸盐。

在步骤(iii)和该任选的熟化步骤后，酸化剂和硅酸盐再次同时以一种方式(尤其对于流速)添加，要求反应混合物的 pH 维持在 7 和 10 之间，优选在 7.5 和 9.5 之间。

这一第二次同时添加(步骤(iv))有利地按照这样的方式来进行，该方式要求反应混合物的 pH 值总是等于(偏差在 $\pm 0.2$ 之内)在前一步骤之后所达到的 pH 值。

应该指出，有可能在步骤(ii)和步骤(iv)之间，例如在 (1) 跟在步骤(iii)之后的该任选的熟化步骤和 (2) 步骤(iv)之间，将酸化剂添加到反应混合物中，在酸化剂的添加之后反应混合物的 pH 然而是在 7 和

9.5 之间，优选在 7.5 和 9.5 之间。

最后，在步骤(v)中，硅酸盐的添加被停止，同时继续将酸化剂加入到反应混合物中直到获得低于 6，优选在 3 和 5.5 之间，尤其在 3 和 5 之间，例如在 3 和 4.5 之间的反应混合物的 pH 值为止。

在这一步骤(v)之后并因此刚好在停止酸化剂的添加之后，该反应混合物理想地进行熟化步骤，尤其在步骤(v)之后所获得的 pH 下，一般有搅拌；这一熟化步骤，例如，可以持续 2 到 45 分钟，特别地 5 到 20 分钟，优选既不添加酸化剂也不添加硅酸盐。

用于进行在硅酸盐和酸化剂之间的整个反应的该反应容器通常装有合适的搅拌设备和合适的加热设备。

在硅酸盐和酸化剂之间的整个反应一般在 70 和 95℃ 之间，尤其在 75 和 90℃ 之间进行。

根据本发明的一个变型，在硅酸盐和酸化剂之间的整个反应是在恒定的温度下，通常在 70 和 95℃ 之间，尤其在 75 和 90℃ 之间进行。

根据本发明的另一个变型，在反应结束时的温度高于在反应开始时的温度：因此，在反应开始时的温度优选维持(例如在步骤(i)到(iii)的过程中)在 70 和 85℃ 之间，然后温度提高，优选提高到在 85 和 95℃ 之间的值，反应维持在该值之下(例如在步骤(iv)和(v)中)直到该反应结束为止。

在刚才描述的那些步骤之后，获得硅石淤浆，它然后被分离(利用液-固分离方法)。

用于根据本发明的制备方法中的该分离通常包括过滤，如果必要的话还有洗涤。该过滤通过使用任何合适方法，例如利用压滤，带式过滤器或真空过滤器来进行。

如此回收的硅石悬浮液(滤饼)然后被干燥。

这一干燥可以使用任何本身已知的方法来进行。

优选，该干燥是喷雾干燥。为此目的，任何合适类型的喷雾干燥器都可以使用，尤其涡轮，喷嘴，液压或双流体类型的喷雾干燥器。通常，当利用压滤机来进行过滤时，使用喷嘴型喷雾干燥器，和当利

用真空滤器进行过滤时，使用涡轮型喷雾干燥器。

应该指出，滤饼并不总是处于允许喷雾干燥的条件下，尤其因为它的高粘度。按照本身已知的方式，该滤饼然后进行崩解操作。这一操作可以通过让滤饼穿过胶体型磨机或球磨机来以机械方式进行。该崩解一般是在铝化合物尤其铝酸钠存在下，和任选在如上所述的酸化剂存在下来进行(对于后一种情况，该铝化合物和该酸化剂一般被同时添加)。该崩解操作有可能尤其降低随后需要干燥的悬浮液的粘度。

当利用喷嘴型喷雾干燥器来进行干燥时，则然后所获得的硅石通常呈现大致球形珠粒的形式。

在干燥之后，然后对回收产品进行碾磨步骤。然后所获得的该硅石一般呈现粉末形式。

当利用涡轮型喷雾干燥器来进行干燥时，则然后所获得的硅石可以呈现粉末的形式。

最后，该产品，如上所述的那些进行了干燥(尤其利用涡轮喷雾干燥器)或碾磨，任选经历聚结步骤，它包括例如直接压缩、湿法造粒(就是说借助于粘结剂如水，硅石悬浮液等)、挤出或优选干压实。当使用后一技术时，在进行该压实操作之前，证明合适的是让粉状产品进行脱空气(该操作也称作预致密化或脱气)从而除去包含在产品内的空气并确保它们更均匀地压实。

然后利用这一聚结步骤所获得的该硅石一般呈现微粒形式。

由根据本发明的方法获得的硅石粉，像该硅石珠粒，因此提供了以下优点：尤其以简单、有效和经济的方式，特别利用常规成形操作例如造粒或压实操作，获得微粒，但这些操作不会引起倾向于掩盖或甚至损害这些粉末或这些珠粒所具有的良好内在性质的任何瓦解，而该瓦解是当加工普通的粉末时在现有技术中所遇到的情况。

根据本发明的制备方法有可能尤其获得更多沉淀硅石型的硅石，它，一方面，是高度结构化的和非脆性的，另一方面，一般具有在聚合物中高度分散性，使聚合物具备了各种性能的非常令人满意的折中，尤其关于它们的动态和机械性能(尤其良好的增强效果和很好的耐磨

损性), 但不损害它们的流变性质。所获得的硅石优选具有特殊的粒度分布和/或孔隙分布。

由本发明的方法获得的该硅石构成了本发明的各个方面中的一个。

本发明的其它目的在于新型硅石, 更多属于沉淀硅石类型, 它是高度结构化的和具有特定的粒度分布和/或特定的孔隙分布; 此外, 它们一般具有在聚合物中的良好分散性, 使聚合物具备各种性能的非常令人满意的折中, 尤其关于它们的动态性能(尤其应变能量耗散的减少(低的 Payne 效应), 在高温下低的滞后损耗(尤其在 60°C 下  $\tan\delta$  的减少)但不损害它们的流变性质(因此没有损害它们的加工性能/可成形性(例如对于相同比表面积而言的更低粘度))和具有良好的机械性能, 尤其良好的增强效果, 特别对于模量而言, 和很好的耐磨损性, 因此对于以该聚合物为基础的最终制品而有改进的耐磨性。

在下面的叙述中, 通过使用在“*The Journal of the American Chemical Society*”, 60 卷, 309 页, 1938 年 2 月中描述的并对应于国际标准 ISO 5794/1(附件 D)的 Brunauer-Emmet-Teller 方法来测定 BET 比表面积。

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

通过使用邻苯二甲酸二辛酯根据 NF T 30-022(1953 年 3 月)标准来测定 DOP 油吸取量。

根据 ISO 787/9 标准测量 pH(在水中 5% 悬浮液的 pH)。

下面描述使用离心沉降的 XDC 粒度分析方法, 利用它来测量, 一方面, 硅石物体的尺寸分布宽度和, 另一方面, 表述该物体尺寸的 XDC 众数(mode)。

所需要的设备:

- 由 Brookhaven Instrument Corporation 销售的 BI-XDC( Brookhaven Instrument X Disc Centrifuge)离心沉降粒度分析仪;

- 50 ml 长形烧杯;
- 50 ml 刻度量筒;
- 1500 瓦特 Branson 超声波探头, 没有末端, 13mm 直径;
- 去离子水;
- 填充冰的结晶器;
- 磁力搅拌器。

测量条件:

- 该软件的 DOS 1.35 版(由粒度分析仪的制造商提供);
- 固定模式(mode);
- 转速;
- 分析的持续时间: 120 分钟;
- 密度(硅石): 2.1;
- 取样的悬浮液的体积: 15 ml。

样品的制备:

- 添加 3.2 g 的硅石和 40 ml 去离子水到该长形烧杯中;
- 将含有悬浮液的烧杯放置于填充冰的结晶器中;
- 将该超声波探头浸入该烧杯中;
- 使用 1500 瓦特 Branson 探头(在其最大功率的 60%下使用)将悬浮液崩解 16 分钟;

在崩解后, 将烧杯放在磁力搅拌器上。

粒度分析仪的准备:

启动该装置和预热 30 分钟;

用去离子水漂洗该圆盘两次;

将 15 ml 的需要分析的样品引入到该圆盘中并启动搅拌;

在软件中输入上述的测量条件;

进行测量;

当该测量已经结束时:

停止该圆盘旋转;

用去离子水漂洗该圆盘若干次;

停止该装置。

### 结果

在该装置记录器中,记录 16wt%, 50wt%(或中值)和 84 wt%贯通直径的值和众数的值累积粒度曲线的导数得到频数曲线, 后者的最大值的横坐标(主要集群(population)的横坐标)被称作众数)。

在超声波崩解(水中)之后,由 XDC 粒度分析测量的物体的粒度分布宽度  $L_d$  对应于  $(d_{84}-d_{16})/d_{50}$  比率,其中  $d_n$  是某粒度,  $n\%$  的颗粒(按重量计)具有比该粒度更小的粒度(分布宽度  $L_d$  因此是从整个的累积粒度曲线计算的)。

在超声波崩解(水中)之后,由 XDC 粒度分析测量的小于 500 nm 的物体的粒度分布宽度  $L'_d$  对应于  $(d_{84}-d_{16})/d_{50}$  比率,其中  $d_n$  是某粒度,相对于粒度小于 500 nm 的颗粒而言,  $n\%$  的颗粒(按重量计)具有比该粒度更小的粒度(分布宽度  $L'_d$  因此是从在 500 nm 以上被截去的累积粒度曲线计算的)。

另外,通过使用这一离心沉降 XDC 粒度分析方法,有可能在由超声波崩解法分散硅石在水中之后测量颗粒(就是说二级粒子或聚集体)的重均粒度,表示为  $d_w$ 。该方法与上述方法不同之处在于以下事实:所形成的悬浮液(硅石+去离子水)被崩解,一方面,达 8 分钟和,另一方面,通过使用 1500 瓦特 1.9cm VIBRACELL 超声波探头(由 Bioblock 销售)(该探头是在最大功率的 60%下使用)。在分析(沉降了 120 分钟)之后,颗粒粒度的重量分布是通过粒度分析仪的软件计算的。颗粒粒度的重量平均几何平均数(根据软件的命名法而来的  $X_g$ ),表示为  $d_w$ , 是通过该软件从下列方程式计算的:

$$\log d_w = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \log d_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

$m_i$  是属于粒度  $d_i$  级别中的全部物体的质量。

给出的孔隙体积是通过水银孔率法测量的; 各样品制备如下: 各

样品在 200℃ 的烘箱中预先干燥 2 小时, 然后在从烘箱中取出之后放置于试验容器内 5 分钟并真空脱气, 例如使用转动叶片泵; 孔隙直径 (AUTOPORE III 9420 Micromeritics 孔隙率测定仪) 是通过 Washburn 方程式, 对于 140° 的接触角  $\theta$  和 484 达因/cm(或 N/m) 的表面张力  $\gamma$  来计算的。

$V_{(d5-d50)}$  表示直径在  $d5$  和  $d50$  之间的孔隙所形成的孔隙容积和  $V_{(d5-d100)}$  表示由直径在  $d5$  和  $d100$  之间的孔隙形成的孔隙容积,  $dn$  在这里是某孔隙直径, 全部孔隙的总表面积的  $n\%$  是由直径大于该直径的孔隙形成的(孔隙的总表面积 ( $S_0$ ) 可以从汞浸入曲线测定)。

该孔隙分布宽度  $ldp$  是通过在图 1 中给出的孔隙分布曲线, 即孔隙容积(ml/g)对孔隙直径(nm)的曲线所获得的: 记录了与主要集群对应的点  $S$  的坐标, 即直径  $X_S$  的值(nm)和孔隙容积  $Y_S$ (ml/g); 描绘出方程式  $Y = Y_S/2$  的直线; 这一直线在  $X_S$  的两侧的两点  $A$  和  $B$  处分割该孔隙分布曲线,  $A$  和  $B$  两点的横坐标(nm)分别是  $X_A$  和  $X_B$ ; 该孔隙分布宽度  $pdw$  等于比率  $(X_A - X_B)/X_S$ 。

在一些情况下, 根据本发明的硅石的分散性(和崩解性(disintegratability))可利用特定的崩解试验来定量分析。

崩解试验中的一个是根据以下规程来进行:

聚集体的内聚是通过对于预先超声波崩解的硅石的悬浮液所进行的粒度测量(使用激光衍射)来分析; 这样, 测量硅石的崩解性(从 0.1 微米到几十微米的物体崩裂)。该超声波崩解通过使用装有 19 mm 直径探头的 Bioblock Vibracell 超声波仪(600 W)来进行。该粒度测量是通过激光衍射在 SYMPATEC 粒度分析仪上进行。

在药丸盒(高度: 6 cm 和直径: 4 cm)中称量 2 克的硅石, 在其中添加 50 克的去离子水: 因此制备了含有 4% 硅石的水悬浮液, 由磁力搅拌均化 2 分钟。接着, 该超声波崩解如下进行: 探头浸入了 4 cm 的长度, 调节输出功率以获得指示 20% 的功率刻度盘的指针的偏向。该崩解进行 420 秒。

接着, 在将已知体积(以 ml 表示)的均化悬浮液引入到粒度分析仪



的容器中之后进行粒度测量。

所获得的中值粒径  $\Phi_{50S}$ (或 Sympatec 中值粒径)的值越小, 硅石的崩解性(disintegratability)越高。也有可能测定( $10 \times$ 所引入悬浮液的体积(ml))/(由粒度分析仪检测的悬浮液的光学密度)比率(这一光学密度是在 20 左右)。该比率是粒度低于  $0.1\mu\text{m}$  的颗粒的含量的指示, 该颗粒无法由粒度分析仪检测。该比率被称作超声波 Sympatec 崩解因数( $F_{DS}$ )。

另一个崩解试验是根据下列规程来进行:

聚集体的内聚是通过对于预先超声波崩解的硅石的悬浮液所进行的粒度测量(使用激光衍射)来分析; 这样, 测量硅石的崩解性(从 0.1 微米到几十微米的物体崩裂)。该超声波崩解通过使用装有 19 mm 直径探头的在最大功率的 80%下使用的 Bioblock Vibracell 超声波仪(600 W)来进行。该粒度测量是通过激光衍射在 Malvern Mastersizer 2000 粒度分析仪上进行。

将 1 克的硅石称量在药丸盒(高度: 6 cm 和直径: 4 cm)中并添加去离子水使重量达到 50 克: 因此制备了含有 2%硅石的水悬浮液, 由磁力搅拌均化 2 分钟。超声波崩解然后进行 420 秒。接着, 在将全部的均化悬浮液引入到粒度分析仪的容器中之后进行粒度测量。

所获得的中值粒径  $\Phi_{50M}$ (或 Malvern 中值粒径)的值越小, 硅石的崩解性(disintegratability)越高。也有可能测定( $10 \times$ 蓝色激光遮蔽值)/(红色激光遮蔽值)比率。这一比率是粒度小于  $0.1\mu\text{m}$  的颗粒的含量的指示。该比率被称作 Malvern 超声波崩解因数( $F_{DM}$ )。

崩解速度, 表示为  $\alpha$ , 可以利用以脉冲模式(即: 开 1 秒/关 1 秒)操作的在 600 瓦特探头的 100%功率下的另一个超声波崩解试验来测量, 以防止在测量过程中该超声波探头被过分地加热升温。这一已知的试验, 构成了例如专利申请 WO99/28376(也参见申请 WO99/28380, WO00/73372 和 WO00/73373)的主题, 允许根据以下给出的各种指示, 在超声处理过程中连续地测量颗粒聚集体的体积平均粒度的变化。所使用的装置由激光粒度分析仪(MASTERSIZER S 型, 由 Malvern

Instruments 销售：发射在 632.8 nm 波长的红光的氦氖激光源)和它的准备站(preparation station)(Malvern Small Sample Unit MSX1)组成，在两者之间插入了装有超声波探头(600 瓦特 VIBRACELL 型 12.7 mm 超声波仪，由 Bioblock 销售)的连续流通料流处理池(Bioblock M72410)。少量(150 mg)的需要分析的硅石与 160 ml 的水一起被引入到准备站中，循环速度被设定在它的最大值。进行至少三个连续的量以便使用已知的 Fraunhofer 计算方法( Malvern 3SSD 计算矩阵(matrix))来测定聚集体的初始体积平均直径，表示为  $d_v[0]$ 。超声处理(脉冲模式：开 1 秒/关 1 秒)然后在 100%功率(即顶幅度的最大位置的 100%)下施加而且作为时间(t)的函数的体积平均直径  $d_v[t]$ 的变化被检测约 8 分钟，大约每 10 秒取测量值。在诱导期(约 3-4 分钟)之后，观察到体积平均直径的倒数  $1/d_v[t]$ 将随时间 t 线性地或大体上线性地变化(崩解稳态)。该崩解速率  $\alpha$  是由线性回归法，从在崩解稳态区域(一般大约在 4 和 8 分钟之间)中作为时间 t 的函数的  $1/d_v[t]$ 的曲线计算的；它以  $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  表达。

上述专利申请 WO99/28376 详细描述了能够用于进行该超声波崩解试验的测量设备。这一设备由闭路组成，颗粒聚集体在液体中的悬浮液的料流能够在其中循环。这一设备主要包括样品准备站，激光粒度分析仪和处理池。设定至大气压力，在样品准备站和实际的处理池之内，使得有可能连续地除去在超声波处理(即超声波探头的作用)过程中形成的气泡。该样品准备站(Malvern Small Sample Unit MSX1)被设计来接收所要试验的硅石样品(在液体中的悬浮液中)并让它以液体悬浮液的料流形式在预定速度下沿着该回路循环(约 3 l/分钟的电位计(potentiometer)-最高速度)。这一准备站简单地由接收容器组成，它含有需要分析的悬浮液并且该悬浮液流经它。它装有无级变速搅拌马达以防止悬浮液的颗粒聚集体的任何沉降，离心微型泵被设计来使悬浮液在回路中循环；准备站的进口经开口连通到露天，该开口用于接收所要试验的投入试样和/或为该悬浮液所用的液体。连接到准备站的是激光粒度分析仪(MASTERSIZER S)，它的作用是随着料流通过，

在规则的时间间隔中利用测量池(粒度分析仪的记录设备和自动计算设备连接到它)连续地测量,聚集体的体积平均粒度  $d_v$ 。这里简要地提醒,激光粒度分析仪按已知的方式利用固体物在介质(它的折射指数与固体的折射指数不同)中的悬浮液中的光衍射原理。根据 Fraunhofer 理论,在物体的粒度和光的衍射角之间存在相互关系(物体越小,衍射角越大)。在实践中,所有需要的是测量各种衍射角的衍射光的量以便能够测定样品的粒度分布(按体积),对应于这一分布的体积平均粒度  $d_v$ ,  $d_v = \Sigma(n_i d_i^4) / (\Sigma n_i d_i^3)$ , 其中  $n_i$  是粒度或直径  $d_i$  的级别的物体的数量)。最后,装有超声波探头的处理池被插在准备站和激光粒度分析仪之间,该处理池能够以连续或脉冲的模式操作并用于在料流通过时连续地破碎颗粒聚集体。该料流利用被放置在包围该探头的夹套中(在池内部)的冷却回路来恒温控制,该温度例如通过浸于准备站内的液体中的测温探头来控制。

Sears 值是通过使用由 G. W. Sears 在 *Analytical Chemistry*, 28 卷, No.12, 1956 年 12 月 中的标题为“Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide”的文章中描述的方法来测定。

该 Sears 值是为了将在 200 g/l 氯化钠介质中的 10 g/l 硅石悬浮液的 pH 从 4 提高到 9 所需要的 0.1M 氢氧化钠溶液的体积。

为此,用 400 克的氯化钠制备用 1M 盐酸溶液酸化至 pH 3 的 200 g/l 氯化钠溶液。称量利用 Mettler 精密天平来进行。将 150 ml 的这一氯化钠溶液小心地加入到 250 ml 烧杯中,已经预先在烧杯中引入了质量  $M(g)$  的所要分析的样品,相对于 1.5 克的干燥硅石。对所获得的分散体施加超声波 8 分钟(Branson 1500 W 超声波探头; 60%幅度, 13 mm 直径),该烧杯处于填充冰的结晶器中。所获得的溶液通过使用具有 25mm×5mm 尺寸的磁棒,利用磁力搅拌来均化。进行检查,悬浮液的 pH 应该是低于 4,如果需要的话,通过使用 1M 盐酸溶液来调节它。接着,利用预先用 pH 7 和 pH 4 缓冲溶液校正过的 Metrohm 滴定仪 pH 计(672 Titroprocessor, 655 Dosimat),以 2 ml/min 的速率添

加 0.1M 氢氧化钠溶液。(该滴定仪 pH 计如下执行程序: 1)启动“Get pH”程序和 2)输入下列参数: 暂停(在滴定开始之前的等待时间): 3 秒; 反应物流速: 2 ml/min; 预期(滴定速率针对 pH 曲线的斜率的调整): 30; 停止 pH: 9.40; 临界 EP(等效点的检测的敏感性): 3; 报导(打印滴定报告参数): 2, 3 和 5(即, 详细报告、测量点的列表和滴定曲线的生成)。为了分别获得 pH4 和 pH9 所添加的氢氧化钠溶液的准确体积  $V_1$  和  $V_2$  是通过插值法测定的。1.5 克的干燥硅石的 Sears 值等于  $((V_2 - V_1) \times 150) / (SC \times M)$ , 其中:

$V_1$ : 在  $pH_1 = 4$  下 0.1M 氢氧化钠溶液的体积;

$V_2$ : 在  $pH_2 = 9$  下 0.1M 氢氧化钠溶液的体积;

M: 样品的质量(g);

SC: 固体含量(%)。

该孔隙分布宽度也可以由通过水银孔率法测定的参数 W/FI 来说明。该测量是通过使用由 ThermoFinnigan 销售的按以下方式操作的 PASCAL 140 和 PASCAL 440 孔隙率测定仪来进行: 将 50 和 500 mg 之间的用量的样品(在目前的情况下 140 mg)引入测量池中。这一测量池被安装在 PASCAL 140 装置的测量仪器中。该样品然后真空脱气达到为了实现 0.01 kPa 的压力所需要的一段时间(典型地在 10 分钟左右)。该测量池然后用汞填充。汞浸入曲线  $V_p = f(P)$  的第一部分(其中  $V_p$  是汞浸入体积和 P 是施加的压力), 对于低于 400 kPa 的压力, 是通过使用 PASCAL 140 孔隙率测定仪测定的。该测量池然后被装入 PASCAL 440 孔隙率测定仪的测量仪器中, 对于在 100 kPa 和 400 MPa 之间的压力, 汞浸入曲线  $V_p = f(P)$  的第二部分是使用 PASCAL 440 孔隙率测定仪测定的。该孔隙率测定仪以 PASCAL 模式使用, 从而根据浸入容积的变化来永久地调节汞浸入的比率(rate)。在 PASCAL 模式中该比率参数被设定于 5。该孔隙半径  $R_p$  是使用 Washburn 方程式从压力值 P 计算的, 假设该孔隙是圆柱形, 选择  $140^\circ$  的接触角  $\theta$  和 480 达因/cm(或 N/m)的表面张力  $\gamma$ 。孔隙体积  $V_p$  是相对于所引入硅石的质量并以  $\text{cm}^3/\text{g}$  表达。该信号  $V_p = f(R_p)$  是通过将对数过滤参数(“平滑

转出因数(smooth dumping factor)”过滤参数  $F = 0.96$ )和移动平均过滤参数(moving - average filter)(“平均的点数(number of points to average)”过滤参数  $f = 20$ )相结合来弄平滑。孔隙大小分布是通过计算平滑浸入曲线的导数  $dV_p/dR_p$  来获得。细度指数 FI 是对应于孔隙大小分布  $dV_p/dR_p$  的最大值的孔隙半径值(以埃表示)。孔隙大小分布  $dV_p/dR_p$  的中高度宽度是由 W 表示。

每  $\text{nm}^2$  表面积的硅烷醇的数量是通过将甲醇接枝到硅石的表面之上来测定的。首先, 1 克的原始硅石被投入悬浮在 110 ml 高压釜(Top Industrie, 编号 09990009)内的 10 ml 甲醇中。磁棒被引入和该高压釜(密封和绝热的)在磁力搅拌器上被加热至  $200^\circ\text{C}$  (40 巴), 加热 4 小时。高压釜然后在冷水浴中冷却。接枝的硅石通过沉降来回收, 残留甲醇在氮气流中蒸发。最后, 接枝的硅石在  $130^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 小时。通过元素分析仪(CE Instruments 的 NCS 2500 分析仪)对原始硅石和对该接枝硅石测定碳含量。这一定量测定是在干燥结束之后在三天内对于接枝硅石来进行的 - 这是因为空气湿度或加热会引起甲醇接枝的水解。每  $\text{nm}^2$  的硅烷醇的数量通过使用下面公式来计算:

$$N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2} = [(\%C_g - \%C_r) \times 6.023 \times 10^{23}] / [S_{\text{BET}} \times 10^{18} \times 12 \times 100]$$

其中  $\%C_g$ : 在接枝硅石上存在的碳的百分质量;

$\%C_r$ : 在原始硅石上存在的碳的百分质量;

$S_{\text{BET}}$ : 硅石的 BET 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )。

根据本发明的第一个变型, 现在提供一种新型硅石, 其特征在于它具有:

- 在 40 和  $525 \text{ m}^2/\text{g}$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{\text{CTAB}}$ );
- 在 45 和  $550 \text{ m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ );
- 至少 0.91, 尤其至少 0.94 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的物体的粒度分布宽度  $L_d((d_{84}-d_{16})/d_{50})$ , 和
- 孔隙容积分布作为孔径的尺寸的函数, 使得比率  $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$  是至少 0.66, 尤其至少 0.68。

根据本发明的这一变型的硅石具有, 例如:

- 至少 1.04 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的物体的粒度分布宽度  $L_d((d84-d16)/d50)$ ; 和
- 孔隙容积分布作为孔径的尺寸的函数, 使得比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.71。

这一硅石可具有至少 0.73, 尤其至少 0.74 的比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ 。这一比率可以是至少 0.78, 尤其至少 0.80 或甚至至少 0.84。

本发明的第二个变型由新型硅石组成, 其特征在于它具有:

- 在 40 和 525  $m^2/g$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{CTAB}$ );
- 在 45 和 550  $m^2/g$  之间的 BET 比表面积( $S_{BET}$ ); 和
- 大于 0.70, 尤其大于 0.80, 尤其大于 0.85 的孔隙分布宽度  $ldp$ 。

这一硅石可具有大于 1.05, 例如大于 1.25 或甚至大于 1.40 的孔隙分布宽度  $ldp$ 。

根据本发明的这一变型的硅石优选具有至少 0.91, 尤其至少 0.94, 例如至少 1.0 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的物体的粒度分布宽度  $L_d((d84-d16)/d50)$ 。

根据本发明的第三个变型, 也提供一种新型硅石, 其特征在于它具有:

- 在 40 和 525  $m^2/g$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{CTAB}$ );
- 在 45 和 550  $m^2/g$  之间的 BET 比表面积( $S_{BET}$ );
- 至少 0.95 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的的小于 500 nm 的物体的粒度分布宽度  $L'_d((d84-d16)/d50)$ ; 和
- 孔隙容积分布作为孔径的尺寸的函数, 使得比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.71。

这一硅石可具有至少 0.73, 尤其至少 0.74 的比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ 。这一比率可以是至少 0.78, 尤其至少 0.80 或甚至至少 0.84。

本发明的第四个变型由新型硅石组成, 其特征在于它具有:

- 在 40 和 525  $m^2/g$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{CTAB}$ );
- 在 45 和 550  $m^2/g$  之间的 BET 比表面积( $S_{BET}$ );

- 至少 0.90, 尤其至少 0.92 的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的小于 500 nm 的物体的粒度分布宽度  $L_d((d_{84}-d_{16})/d_{50})$ ; 和
- 孔隙容积分布作为孔径的尺寸的函数, 使得比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$  是至少 0.74。

这一硅石可具有至少 0.78, 尤其至少 0.80 或甚至至少 0.84 的比率  $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ 。

在根据本发明的硅石(即根据本发明的四个变型中的一个的那些)中, 由最粗的孔隙提供的孔隙容积通常代表最大比例的结构。

该硅石既具有至少 1.04 的物体粒度分布宽度  $L_d$  又具有至少 0.95 的物体粒度(小于 500 nm)分布宽度  $L'_d$ 。

根据本发明的硅石的物体的粒度分布宽度  $L_d$  在某些情况下是至少 1.10, 尤其至少 1.20; 它可以是至少 1.30, 例如至少 1.50 或甚至至少 1.60。

同样地, 根据本发明的硅石的物体粒度(小于 500 nm)分布  $L'_d$  可以是, 例如, 至少 1.0, 尤其至少 1.10 和尤其至少 1.20。

优选地, 根据本发明的硅石具有特殊的表面化学性质, 使得它们具有低于 60, 优选低于 55, 例如低于 50 的  $(\text{Sears 值} \times 1000)/(\text{BET 比表面积}(S_{\text{BET}}))$  比率。

根据本发明的硅石一般具有高的、因此非典型的物体粒度, 使得在超声波崩解(在水中)之后由 XDC 粒度分析测量的它们的粒度分布的众数满足以下条件:  $\text{XDC 众数}(\text{nm}) (5320/S_{\text{CTAB}}(\text{m}^2/\text{g})) + 8$ , 或甚至满足以下条件:  $\text{XDC 众数}(\text{nm}) (5320/S_{\text{CTAB}}(\text{m}^2/\text{g})) + 10$ 。

根据本发明的硅石可以具有, 例如, 至少  $1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 尤其至少  $1.40 \text{ cm}^3/\text{g}$  或甚至至少  $1.50 \text{ cm}^3/\text{g}$  的由具有 3.7 - 80nm 的直径的孔隙所形成的孔隙容积( $V_{80}$ )。

根据本发明的硅石优选具有令人满意的在聚合物中的分散性。

在超声波崩解后, 它们的中值粒径( $\phi_{50S}$ )一般是低于  $8.5 \mu\text{m}$ ; 它可以低于  $6.0 \mu\text{m}$ , 例如低于  $5.5 \mu\text{m}$ 。

同样地, 在超声波崩解后, 它们的中值粒径( $\phi_{50M}$ )一般是低于

8.5 $\mu\text{m}$ ; 它可以低于 6.0 $\mu\text{m}$ , 例如低于 5.5 $\mu\text{m}$ .

它们还具有至少 0.0035 $\mu\text{m}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , 尤其至少 0.0037 $\mu\text{m}^{-1}.\text{min}^{-1}$  的由  $\alpha$  表示的崩解速率, 后者是在 600 瓦特探头的 100% 功率下在前面被提及为脉冲模式的超声波崩解的所述试验中测量的。

根据本发明的硅石可具有大于 3 ml, 尤其大于 3.5 ml, 特别大于 4.5 ml 的超声波崩解因数( $F_{DS}$ ).

它们的超声波崩解因数( $F_{DM}$ )可以是大于 6, 尤其大于 7, 特别大于 11.

根据本发明的硅石可具有在 20 和 300nm 之间, 尤其在 30 和 300nm 之间, 例如在 40 和 160nm 之间的在超声波崩解之后由 XDC 粒度分析测量的重均粒度  $d_w$ .

通常, 根据本发明的硅石也可具有下列三个特性中的至少一个或甚至全部:

- 粒度分布, 使得  $d_w$  (16,500/ $S_{CTAB}$ )-30;
- 孔隙度, 使得  $W/FI$   $-0.0025 S_{CTAB} + 0.85$ ; 和
- 每一单位面积的硅烷醇的数量,  $N_{SiOH/nm^2}$ , 使得  $N_{SiOH/nm^2} - 0.027 S_{CTAB} + 10.5$ .

根据一个实施方案, 根据本发明的硅石一般具有:

- 在 60 和 330 $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 80 和 290  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 CTAB 比表面积( $S_{CTAB}$ );

- 在 70 和 350 $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 90 和 320  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积( $S_{BET}$ ).

它们的 CTAB 比表面积可以在 90 和 230  $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 95 和 200  $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 例如在 120 和 190  $\text{m}^2/\text{g}$  之间。

同样地, 它们的 BET 比表面积可以在 110 和 270  $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 115 和 250  $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 例如在 135 和 235  $\text{m}^2/\text{g}$  之间。

根据另一个实施方案, 根据本发明的硅石一般具有:

- 在 40 和 380 $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 45 和 280  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 CTAB 比表面积; 和



- 在 45 和 400 $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 50 和 300  $\text{m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积。

它们的 CTAB 比表面积可以在 115 和 260  $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 145 和 260  $\text{m}^2/\text{g}$  之间。

同样地, 它们的 BET 比表面积可以在 120 和 280  $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 尤其在 150 和 280  $\text{m}^2/\text{g}$  之间。

根据本发明的硅石可具有一定的微孔隙性; 因此, 根据本发明的硅石通常应使得( $S_{\text{BET}}-S_{\text{CTAB}}$ ) 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , 尤其 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , 例如 25  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

这一微孔隙性通常不会太大:

根据本发明的硅石一般应使得( $S_{\text{BET}}-S_{\text{CTAB}}$ ) < 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , 优选 <40  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明的硅石的 pH 通常是在 6.3 和 7.8 之间, 尤其在 6.6 和 7.5 之间。

它们具有通常在 220 和 330 $\text{ml}/100\text{g}$  之间, 例如在 240 和 300 $\text{ml}/100\text{g}$  之间变化的 DOP 油吸取率。

它们可以呈现具有至少 80 $\mu\text{m}$  的平均粒径的大致球形珠粒形式。

珠粒的该平均粒径可以是至少 100 $\mu\text{m}$ , 例如至少 150 $\mu\text{m}$ ; 它一般是至多 300 $\mu\text{m}$  和优选在 100 和 270 $\mu\text{m}$  之间。这一平均粒径是根据 NF X 11507(1970 年 12 月)标准, 通过干筛选和与 50%筛余物对应的直径的测定来测定。

根据本发明的硅石也可呈现粉末形式, 它具有至少 15 $\mu\text{m}$  的平均粒径; 例如, 它在 15 和 60 $\mu\text{m}$  之间(尤其在 20 和 45 $\mu\text{m}$  之间)或在 30 和 150 $\mu\text{m}$  之间(尤其在 45 和 120 $\mu\text{m}$  之间)。

它们也可以呈现微粒形式, 它们具有沿着其最大尺寸(长度)的轴的粒度为至少 1 mm, 尤其在 1 和 10mm 之间。

根据本发明的硅石优选通过根据本发明的和上面描述的制备方法来制备。

根据本发明的硅石或由根据本发明的方法制备的那些硅石已发现特别可用于天然或合成聚合物的增强。

使用硅石的、尤其用作增强填料的聚合物组合物一般是基于一种或多种聚合物或共聚物，尤其一种或多种弹性体，特别热塑性弹性体，优选具有在-150 和+300℃之间，例如在-150 和+20℃之间的至少一种玻璃化转变温度。

作为可能的聚合物，可提到二烯聚合物，尤其二烯烃弹性体。

例如，有可能使用从包括至少一个不饱和基团的脂族或芳族单体(如尤其乙烯，丙烯，丁二烯，异戊二烯和苯乙烯)衍生的聚合物或共聚物，聚丙烯酸丁基酯，或它们的共混物；也可以提及有机硅弹性体，官能化弹性体(例如被能够与硅石表面反应的官能团所官能化的那些)和卤代聚合物。可以提到聚酰胺。

聚合物(或共聚物)可以是本体聚合物(或共聚物)，聚合物(或共聚物)胶乳，或聚合物(或共聚物)在水中或在任何其它合适分散液体中的溶液。

作为二烯烃弹性体，可以提及，例如，聚丁二烯(BR)，聚异戊二烯(IR)，丁二烯共聚物，异戊二烯共聚物，或它们的共混物，和尤其苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR，尤其乳液苯乙烯-丁二烯共聚物ESBR或溶液苯乙烯-丁二烯共聚物SSBR)，异戊二烯-丁二烯共聚物(BIR)，异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)，苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物(SBIR)和乙烯-丙烯二烯三元共聚物(EPDM)。

也可以提到天然橡胶(NR)。

聚合物组合物可以是硫-硫化的(则获得硫化产物)或交联的，尤其被过氧化物所交联。

通常，聚合物组合物此外包括至少一种偶联(硅石/聚合物)剂和/或至少一种遮盖剂；它们也可以包括尤其抗氧化剂。

有可能尤其使用，作为偶联剂，通常所说的“对称的”或“不对称的”多硫化合物型硅烷，这些作为非限制性例子被给出；更具体地说可以提及双((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基甲硅烷基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基多硫化合物(尤其二硫化物，三硫化物或四硫化物)如，例如，双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)多硫化合物或双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)多硫化合物。

也可以提及单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物。

偶联剂可以预先接枝到聚合物之上。

它也能够以游离状态(即没有预接枝的)或接枝到硅石表面上的状态来使用。上述情况也适用于任选的遮盖剂。

根据本发明的硅石或由根据本发明的方法制备的硅石的使用可以使得用于增强聚合物组合物的偶联剂的量显著减少,例如减少大约20%,同时保持了各种性能的大体上相同的折中。

偶联剂可以任选与合适“偶联活化剂”联合使用,即,当与这一偶联剂混合时,提高偶联剂的效率的一种化合物。

硅石在聚合物组合物中的重量比例可以在相当宽的范围中变化。通常它相对于聚合物量的20-80%,例如30-70%。

根据本发明的硅石可以理想地构成了聚合物组合物的全部无机增强填料,和甚至全部增强填料。

然而,至少一种其它增强填料,如尤其商购的高度可分散的硅石,例如,Z1165MP或Z1115MP,处理的沉淀硅石(例如使用阳离子如铝“掺杂”的硅石),或另一种无机增强填料,例如,矾土,或甚至有机增强填料,尤其炭黑(任选被无机层,例如被硅石所覆盖),可以任选地与根据本发明的硅石相结合使用。根据本发明的硅石因此优选构成了全部增强填料的至少50%,或甚至至少80%(按重量计)。

作为非限制性例子,可以提及基于上述聚合物组合物的成品(尤其以上述硫化产物为基础的那些成品),鞋底(优选在偶联(硅石/聚合物)剂存在下),地板覆盖材料,气体阻隔材料,阻燃材料以及工程组件如缆车轮子,家用电器设备的密封件,液体或气体管的密封件,制动系统、鞘或管道的密封件,电缆和传动皮带。

对于鞋底,理想地在偶联(硅石/聚合物)剂存在下,有可能使用以例如天然橡胶(NR),聚异戊二烯(IR),聚丁二烯(BR),苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)和丁二烯-丙烯腈共聚物(NBR)为基础的聚合物组合物。

对于工程组件,有可能,例如在偶联(硅石/聚合物)剂存在下,使

用聚合物组合物，后者基于，例如，天然橡胶(NR)，聚异戊二烯(IR)，聚丁二烯(BR)，苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)，聚氯丁二烯，丁二烯-丙烯腈共聚物(NBR)，氯化或羧基化丁腈橡胶(nitrile rubber)，异丁烯-异戊二烯共聚物(IIR)，卤代(尤其溴化或氯化)丁基橡胶，乙烯-丙烯共聚物(EPM)，乙烯-丙烯二烯三元共聚物(EPDM)，氯化聚乙烯，氯磺酰化聚乙烯，表氯醇橡胶，硅酮，氟碳橡胶和聚丙烯酸酯类。

根据本发明的硅石或由根据本发明的方法制备的硅石也能够用作催化剂载体，用作活性材料的吸附剂(尤其液体的载体，例如用于食品如维生素(维生素 E)，氯化胆碱的载体)，用作粘度改性剂、织构化剂或抗结块剂，用作蓄电池隔板的元件，或用作牙粉(dentrifices)或纸的添加剂。

下列实施例用于说明本发明，然而，不限制本发明的范围。

#### 实施例 1

10 升的净化水被引入到 25 升不锈钢反应器。溶液被加热至 80℃。整个反应在这一温度下进行。在搅拌下引入 80 g/l 的硫酸(350 rpm，螺旋桨式搅拌器)，直到该 pH 达到 4 的值。

经 35 分钟同时被引入该反应器中的是 76g/min 流速的具有 230g/l 浓度的硅酸钠溶液(具有 3.52 的 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸，后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4。在第 30 分钟的添加之后，搅拌速度提高到 450rpm。

在 35 分钟的同时添加完成之后，当 pH 达到 9 时，酸的引入就停止。硅酸盐的流动也停止。混合物然后在 pH 9 下熟化 15 分钟。在熟化结束时，该搅拌速度降低至 350 rpm。

接着，通过引入硫酸将 pH 调节至 pH 8。新的同时添加是用流速为 76g/min 的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸来进行 40 分钟，该硫酸的流速经过调节可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后，反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸调节至 pH 4。混合物然后在 pH 4 下熟化 10 分钟。在熟化的第三分钟之后，

以 1% 引入 250ml 的絮凝剂 FA 10(具有  $5 \times 10^6$  g 的摩尔质量的聚氧化乙烯)。

该淤浆被过滤和在真空下洗涤(16.7% 固体含量)。在稀释之后(13% 固体含量), 所获得的滤饼以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

所获得的硅石 P1 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积:  $221 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

BET 比表面积:  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.74;

宽度  $L_d(\text{XDC})$ : 1.62;

孔隙分布宽度  $l_{dp}$ : 1.42;

宽度  $L'_d(\text{XDC})$ : 1.27;

Sears 值  $\times 1000/\text{BET}$  比表面积: 42.9;

XDC 众数: 39 nm;

孔隙容积  $V_{80}$ :  $1.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;

$\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后):  $4.8 \mu\text{m}$ ;

$F_{DS}$ : 4.6 ml;

$\alpha$ :  $0.00626 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

$dw$ : 79 nm;

W/FI: 0.62;

$N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2}$ : 3.90。

### 实施例 2

9.575 kg 的净化水和 522 g 的具有 235 g/l 浓度的硅酸钠(3.55 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)被引入 25 升不锈钢反应器中。溶液被加热至  $80^\circ\text{C}$ 。整个反应在这一温度下进行。在搅拌下引入 80 g/l 浓度的硫酸(300 rpm, 螺旋桨式搅拌器), 直到该 pH 达到 4 的值(引入了 615 g 酸)。

经 40 分钟同时被引入该反应器中的是 50g/min 流速的具有 235g/l 浓度的硅酸钠溶液(具有 3.55 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸, 后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4。

在 40 分钟的同时添加完成之后, 当 pH 达到 9 时, 酸的引入就停止。硅酸盐的流动也停止。混合物然后在 pH 9 下在 80℃ 下熟化 15 分钟。

接着, 通过经过 2 分钟引入硫酸将 pH 调节至 pH 8。新的同时添加是用流速为 76g/min 的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸来进行 60 分钟, 该硫酸的流速经过调节可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后, 反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸经过 5 分钟调节至 pH 4。混合物然后在 pH 4 下熟化 10 分钟。

该淤浆被过滤和在真空下洗涤(5.5%滤饼固体含量)。在稀释之后(12%固体含量), 所获得的滤饼以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

所获得的硅石 P2 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积: 182 m<sup>2</sup>/g;

BET 比表面积: 197 m<sup>2</sup>/g;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.76;

宽度  $L_d(XDC)$ : 1.12;

孔隙分布宽度  $ldp$ : 1.26;

宽度  $L'_d(XDC)$ : 0.90;

XDC 众数: 57 nm;

孔隙容积  $V_{80}$ : 1.40 cm<sup>3</sup>/g;

$\Phi_{50s}$ (在超声波崩解之后): 4.1μm;

$F_{DS}$ : 4.0 ml.

### 实施例 3

10 升具有 10g/l 浓度的硅酸钠(3.55 的 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 重量比)被引入 25 升不锈钢反应器中。溶液被加热至 80℃。整个反应在这一温度下进行。在搅拌下引入 80 g/l 浓度的硫酸(300 rpm, 螺旋桨式搅拌器), 直到该 pH 达到 4 的值(引入了 615 g 酸)。

经 40 分钟同时被引入该反应器中的是 50g/min 流速的具有 230g/l

浓度的硅酸钠溶液(具有 3.55 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸, 后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4。

在 40 分钟的同时添加完成之后, 当 pH 达到 8 时, 酸的引入就停止。

新的同时添加是用流速 50g/min 的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸来进行 60 分钟, 该硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后, 反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸经过 4 分钟调节至 pH 4。混合物然后在 pH 4 下熟化 10 分钟。

该淤浆被过滤和在真空下洗涤(13.7%滤饼固体含量)。在稀释之后(11.2%固体含量), 所获得的滤饼以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

硅石 P3 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积: 228  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

BET 比表面积: 245  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.76;

宽度  $L_d(\text{XDC})$ : 1.48;

孔隙分布宽度  $l_{dp}$ : 1.98;

宽度  $L'_d(\text{XDC})$ : 1.16;

XDC 众数: 42 nm;

孔隙容积  $V_{80}$ : 1.48  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;

$\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后): 4.4 $\mu\text{m}$ ;

$F_{DS}$ : 4.3 ml.

#### 实施例 4

12 升具有 10g/l 浓度的硅酸钠溶液(3.5 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)被引入 25 升不锈钢反应器中。溶液被加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。整个反应在这一温度下进行。在搅拌下引入 80 g/l 浓度的硫酸(300 rpm, 螺旋桨式搅拌器), 直到该 pH 达到 8.9 的值为止。

经 15 分钟同时被引入该反应器中的是 76g/min 流速的具有 230g/l

浓度的硅酸钠溶液(具有 3.5 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸, 后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 8.9。因此, 获得了几乎没有聚结的颗粒的溶胶。该溶胶被取出并使用有冷水在其中循环的铜螺旋管来快速冷却。该反应器快速地清洗。

4 升的净化水被引入到 25 升不锈钢反应器。具有 80 g/l 浓度的硫酸被引入, 直至 pH 达到 4 为止。以 195g/min 的流速的冷溶胶和具有 80 g/l 浓度的硫酸的同时添加是经过 40 分钟来进行, 硫酸的流速使 pH 设定于 4。进行持续 10 分钟的熟化步骤。

在 40 分钟的同时溶胶/硫酸添加之后, 还有 76g/min 流速的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸的经过 20 分钟的同时添加, 硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 4。在 20 分钟之后, 当 pH 达到 8 时, 酸的流动就停止。

新的同时添加是用流速 76g/min 的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸来进行 60 分钟, 该硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 8。当混合物变得非常粘性时, 搅拌速度提高。

在这一同时添加之后, 反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸经过 5 分钟调节至 pH 4。混合物然后在 pH 4 下熟化 10 分钟。

该淤浆被过滤和在真空下洗涤(15%滤饼固体含量)。在稀释之后, 所获得的滤饼以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

硅石 P4 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积: 230  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

BET 比表面积: 236  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.73;

宽度  $L_d(\text{XDC})$ : 1.38;

孔隙分布宽度  $ldp$ : 0.67;

宽度  $L'_d(\text{XDC})$ : 1.14;



XDC 众数: 34 nm;

孔隙容积  $V_{80}$ : 1.42 cm<sup>3</sup>/g;

$\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后): 3.8 $\mu$ m;

$F_{DS}$ : 4.6 ml.

### 实施例 5

10 升具有 5g/l 浓度的硅酸钠溶液(3.48 的 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 重量比)被引入 25 升不锈钢反应器中。溶液被加热至 80℃。在搅拌下引入 80 g/l 浓度的硫酸(300 rpm, 螺旋桨式搅拌器), 直到该 pH 达到 4.2 的值为止。

经 30 分钟同时被引入该反应器中的是 75g/min 流速的具有 230g/l 浓度的硅酸钠溶液(具有 3.48 的 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸, 后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4.2。

在 30 分钟的同时添加之后, 当 pH 达到 9 时, 酸的引入就停止。硅酸盐的流动也停止。熟化步骤在 pH 9 下进行 15 分钟, 同时将温度(经过 15 分钟)逐渐从 80℃ 提高至 90℃, 在该温度下进行反应的剩余部分。

接着, 通过引入 80 g/l 浓度的硫酸, 将 pH 调节至 pH 8。然后是用 76g/min 流速的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和 80 g/l 浓度的硫酸的经过 50 分钟所进行的新的同时添加, 该硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后, 反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸调节至 pH 4。混合物然后在 pH 4 下熟化 10 分钟。

该淤浆被过滤和在真空下洗涤(19.6%滤饼固体含量)。在稀释之后(10%固体含量), 所获得的滤饼以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

所获得的硅石 P5 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积: 135 m<sup>2</sup>/g;

BET 比表面积: 144 m<sup>2</sup>/g;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.76;

宽度  $L_d$ (XDC): 1.52;

孔隙分布宽度  $l_{dp}$ : 2.65;  
 宽度  $L'_d(XDC)$ : 0.92;  
 Sears 值 $\times 1000$ /BET 比表面积: 49.3;  
 XDC 众数: 57 nm;  
 孔隙容积  $V_{80}$ :  $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  
 $\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后):  $5.9 \mu\text{m}$ ;  
 $dw$ : 159 nm;  
 $W/FI$ : 1.47;  
 $N_{SiOH/nm^2}$ : 5.20.

### 实施例 6

制备三种聚合物组合物:

- 一种含有由 Rhodia 销售的具有  $2.1 \text{ g/cm}^3$  密度的高度可分散的沉淀硅石 Z1165MP, 和偶联剂 (参考组合物 R1);
- 另两种各自含有在实施例 4 中制备的硅石和偶联剂(组合物 C1 和 C2).

硅石 Z1165MP 具有下列特性:

CTAB 比表面积:  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  
 宽度  $L_d(XDC)$ : 0.56;  
 孔隙分布宽度  $l_{dp}$ : 0.50;  
 宽度  $L'_d(XDC)$ : 0.56;  
 XDC 众数: 41 nm;  
 孔隙容积  $V_{80}$ :  $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  
 $\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后) $< 6 \mu\text{m}$ ;  
 $\alpha$ :  $0.0049 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  
 $dw$ : 59 nm;  
 $W/FI$ : 0.39;  
 $N_{SiOH/nm^2}$ : 8.10.

### 表 1

(组合物, 重量份)

	组合物 R1	组合物 C1	组合物 C2
SBR <sup>(1)</sup>	100	100	100
硅石 Z1165MP	50	0	0
实施例 4 的硅石	0	50	50
硅烷 Si69 <sup>(2)</sup>	4	4	6.25
二苯基胍	1.45	1.45	1.45
硬脂酸	1.1	1.1	1.1
氧化锌	1.82	1.82	1.82
抗氧化剂 <sup>(3)</sup>	1.45	1.45	1.45
次磺酰胺 <sup>(4)</sup>	1.3	1.3	1.3
硫	1.1	1.1	1.1

(1) 溶液法合成的苯乙烯-丁二烯共聚物(BUNA VSL 5525-0型), 没有填充油;

(2) 填料/聚合物偶联剂(由 Degussa 销售);

(3) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺;

(4) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)。

组合物 C1 含有与参看组合物 R1 相同量的偶联剂。组合物 C2 含有最佳量的偶联剂, 对于所用硅石的比表面积而言(实施例 4)。

通过在两个步骤中以 50 转/分钟的平均叶片速度在 75 cm<sup>3</sup> 容积的密炼机( Brabender 型)中来热-机械处理该弹性体, 直至获得 120℃ 的温度为止, 在这些步骤之后是在外部混合器上进行完工步骤, 来制备这些组合物。

该硫化温度被选择是 170℃。组合物的硫化条件对于相应化合物的硫化速度来专门选择。

组合物的各种性能在下面给出, 根据下列标准和/或方法(对硫化的组合物)进行测量:

硫化性能(流变性质)

(初始性能-流变测定法, 在 170℃, t=30 分钟)

NF T 43015 标准。

Monsanto 100 S 流变仪特别可用于最少扭矩( $C_{\min}$ )和最大扭矩( $C_{\max}$ )的测量。

Ts2 对应于一段时间，经过该时间有可能监测混合物；在 Ts2 之后聚合物混合物固化(硫化的开始)。

T90 对应于一段时间，它是混合物经历 90%硫化所花费的时间。

(在 170°C 下硫化的组合物的)机械性能

拉伸性能(模量): NF T 46002 标准

x%模量对应于在 x%的拉伸应变下测量的应力。

表 2

	组合物 R1	组合物 C1	组合物 C2
硫化			
Cmin (in.lb)	10	21	14
Ts2 (min)	3.1	2.1	3.1
T90 (min)	29.4	42.0	36.4
Cmax (in.lb)	91	97.5	103
机械性能			
10% 模量(MPa)	0.95	1.3	1.05
100% 模量(MPa)	3.6	4.0	4.6
200% 模量(MPa)	9.5	9.8	12.2

可以看出，与参看组合物 R1 对比，含有根据本发明的硅石的组合物 C1 和 C2 显示出了各种性能的有用的折中。

尽管是非最佳的硫化条件，与参考组合物 R1 相比，组合物 C1 导致了就模量而言更突出的增强作用。

对于组合物 C2 所作的偶联剂含量的调节会导致与参考组合物 R1 相当的硫化速度；另外，组合物 C2 具有比用参考组合物 R1 所获得的模量高得多的模量(尤其，100%和 200%模量)。

#### 实施例 7

10 升具有 5g/l 浓度的硅酸钠溶液(3.53 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)被引入 25 升不锈钢反应器中。溶液被加热至 80°C。在搅拌下引入 80 g/l

浓度的硫酸(300 rpm, 螺旋桨式搅拌器), 直到该 pH 达到 4.2 的值为止。

经 35 分钟同时被引入该反应器中的是 50g/min 流速的具有 230g/l 浓度的硅酸钠溶液(具有 3.53 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸, 后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4.2。

在 35 分钟的同时添加之后, 当 pH 达到 9 时, 酸的引入就停止。硅酸盐的流动也停止。熟化步骤在 pH 9 下进行 15 分钟, 同时将温度(经过 15 分钟)逐渐从 80℃ 提高至 90℃, 在该温度下进行反应的剩余部分。

接着, 通过引入 80 g/l 浓度的硫酸, 将 pH 调节至 pH 8。然后是用 50g/min 流速的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸的经过 50 分钟所进行的新的同时添加, 该硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后, 反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸调节至 pH 4。混合物然后在 pH 4 下熟化 10 分钟。

该淤浆被过滤和在真空下洗涤(16.8%滤饼固体含量)。在稀释之后(10%固体含量), 所获得的滤饼以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

所获得的硅石 P6 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积: 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

BET 比表面积: 174  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.78;

宽度  $L_d(\text{XDC})$ : 3.1;

孔隙分布宽度  $l_{dp}$ : 1.42;

宽度  $L'_d(\text{XDC})$ : 2.27;

Sears 值 $\times 1000$ /BET 比表面积: 50.6;

XDC 众数: 41 nm;

孔隙容积  $V_{80}$ : 1.38  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;

$\Phi_{50s}$ (在超声波崩解之后): 4.3 $\mu\text{m}$ ;

$F_{DS}$ : 3.7 ml;

$\alpha$ :  $0.00883\mu\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

dw: 98 nm;

W/FI: 0.78;

$N_{\text{SiOH/nm}^2}$ : 4.40.

### 实施例 8

被引入 2000 升反应器中的是 700 升的工业用水。这一溶液通过蒸汽的直接注入加热方法被加热至  $80^\circ\text{C}$ 。在搅拌(95 rpm)下引入 80 g/l 浓度的硫酸，直到该 pH 达到 4 的值为止。

经 35 分钟同时被引入该反应器中的是 190 升/小时流速的具有 230g/l 浓度的硅酸钠溶液(具有 3.52 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸，后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4。

在 35 分钟的同时添加之后，当 pH 达到 8 时，酸的引入就停止。然后是用 190 升/小时流速的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和一定流速的 80 g/l 浓度的硫酸的经过 40 分钟所进行的新的同时添加，该硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后，反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸调节至 pH 5.2。混合物然后在 pH 5.2 下熟化 5 分钟。

该淤浆被过滤和在压滤机中洗涤(22%滤饼固体含量)。所获得的滤饼通过添加与 0.3%的  $\text{Al}/\text{SiO}_2$  重量比对应的那一用量的铝酸钠来破碎。所获得的淤浆利用喷嘴型喷雾干燥器来喷雾干燥。

呈现大致球形珠粒形式的所获得的硅石 P7 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积:  $200\text{ m}^2/\text{g}$ ;

BET 比表面积:  $222\text{ m}^2/\text{g}$ ;

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.71;

宽度  $L_d(\text{XDC})$ : 1.0;

孔隙分布宽度  $l_{dp}$ : 1.51;

宽度  $L'_d(\text{XDC})$ : 0.93;

Sears 值 $\times 1000$ /BET 比表面积: 31.5;

XDC 众数: 34 nm;

孔隙容积  $V_{80}$ :  $1.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  
平均粒度:  $>150 \mu\text{m}$ ;  
 $\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后):  $4.8 \mu\text{m}$ ;  
 $F_{DS}$ :  $5.4 \text{ ml}$ ;  
 $\Phi_{50M}$ (在超声波崩解之后):  $5.0 \mu\text{m}$ ;  
 $F_{DM}$ :  $11.5$ ;  
 $\alpha$ :  $0.00566 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  
 $dw$ :  $68 \text{ nm}$ ;  
 $W/FI$ :  $0.70$ ;  
 $N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2}$ :  $4.50$ .

### 实施例 9

被引入 2000 升反应器中的是 700 升的工业用水。这一溶液通过直接蒸汽喷射加热被加热至  $78^\circ\text{C}$ 。在搅拌(95 rpm)下引入 80 g/l 浓度的硫酸, 直到该 pH 达到 4 的值为止。

经 35 分钟同时被引入该反应器中的是 190 升/小时流速的具有 230g/l 浓度的硅酸钠溶液(具有 3.52 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比)和具有 80g/l 浓度的硫酸, 后者的流速经过设定后可以维持反应混合物的 pH 在 4。

在 35 分钟的同时添加之后, 当 pH 达到 8 时, 酸的引入就停止。然后是用 190 升/小时流速的硅酸钠(与第一次同时添加的情况相同的硅酸钠)和 80 g/l 浓度的硫酸的经过 40 分钟所进行的新的同时添加, 该硫酸的流速经过设定可以保持反应混合物的 pH 在 8。

在这一同时添加之后, 反应混合物用具有 80 g/l 浓度的硫酸调节至 pH 5.2。混合物然后在 pH 5.2 下熟化 5 分钟。

该淤浆被过滤和在真空滤器中洗涤(18%滤饼固体含量)。所获得的滤饼通过添加与 0.3%的  $\text{Al}/\text{SiO}_2$  重量比对应的那一用量的铝酸钠来使用工业用水(10%的所添加的水, 相对于滤饼)以机械方式破碎。所获得的淤浆利用涡轮喷雾干燥器来喷雾干燥。

所获得的硅石 P8 的特性是下列这些:

CTAB 比表面积:  $194 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

**BET 比表面积: 212 m<sup>2</sup>/g;**  
 **$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ : 0.75;**  
**宽度  $L_d$ (XDC): 1.11;**  
**孔隙分布宽度  $ldp$ : 0.83;**  
**宽度  $L'_d$ (XDC): 4.29;**  
**Sears 值×1000/BET 比表面积: 34.9;**  
**XDC 众数: 47 nm;**  
**孔隙容积  $V_{80}$ : 1.37 cm<sup>3</sup>/g;**  
 **$\Phi_{50S}$ (在超声波崩解之后): 5.9 $\mu$ m;**  
 **$\alpha$ : 0.00396 $\mu$ m<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.**

### 实施例 10

制备两种聚合物组合物:

- 一种含有由 Rhodia 销售的高度可分散的沉淀硅石 Z1165MP(它的特性已在实施例 6 中提及), 和偶联剂 (参考组合物 R2);
- 另一种含有在实施例 8 中制备的硅石和偶联剂(组合物 C3).

### 表 3

(组合物, 重量份)

	组合物 R2	组合物 C3
BR <sup>(1)</sup>	70	70
SBR <sup>(2)</sup>	15	15
NBR <sup>(3)</sup>	15	15
硅石 Z1165MP	50	0
实施例 8 的硅石	0	50
SILQUEST A1891 <sup>(4)</sup>	1	1
液体石蜡 <sup>(5)</sup>	10	10
硬脂酸	1.5	1.5
氧化锌	3	3
聚乙二醇 <sup>(6)</sup>	3	3
TBBS <sup>(7)</sup>	1	1
TBzTD <sup>(8)</sup>	0.6	0.6
硫	1.5	1.5

(1) 聚丁二烯 (KOSYN KBR01 型);



- (2) 溶液法合成的苯乙烯-丁二烯共聚物(BUNA VSL 5025 型), 没有填充油;
- (3) 丁二烯-丙烯腈共聚物(KRYNAC 34-50 型);
- (4)  $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷填料/聚合物偶联剂(由 Crompton 销售);
- (5) PLASTOL 352 (由 Exxon 销售);
- (6) PEG 4000 型(由 Hüls 销售);
- (7) N-叔丁基苯并噻唑次磺酰胺;
- (8) 四苄基秋兰姆二硫化物。

通过在 1200 cm<sup>3</sup> 容积的密炼机(Banbury 型)中热-机械处理该弹性体来制备组合物。初始温度和转子的速度经过设定, 以实现约 120°C 的化合物的降温。在这一步骤之后是在低于 110°C 的温度下在外部混合器上进行的完工步骤。这一阶段允许引入硫化体系。

该硫化温度被选择是 160°C。组合物的硫化条件对于相应混合物的硫化速度来专门选择。

组合物的各种性能在下面给出, 根据下列标准和/或方法进行测量:

硫化性能(流变性质)

(初始性能-流变测定法, 在 160°C, t=30 分钟)

NF T 43015 标准。

Monsanto 100 S 流变仪特别可用于最小扭矩(Cmin)和最大扭矩(Cmax)的测量。

Ts2 对应于一段时间, 经过该时间有可能监测混合物; 在 Ts2 之后聚合物混合物固化(硫化的开始)。

T90 对应于一段时间, 它是混合物经历 90%硫化所花费的时间。

(在 160°C 下硫化的组合物的)机械性能

拉伸性能(模量, 拉伸强度和断裂伸长率): NF T 46002 标准

x%模量对应于在 x%的拉伸应变下测量的应力。

- 撕裂强度: NF T 46007 (方法 B)标准。

- 肖氏 A 硬度: ASTM D2240 标准; 所述值是在施加力之后经过 15 秒来测量。

- 耐磨损性: DIN 53516 标准; 该测量值是磨耗损失: 该损耗越低, 耐磨损性越好。

**表 4**

	组合物 R2	组合物 C3
硫化		
Cmin (in.lb)	22	28
Ts2 (min)	0.8	1.4
T90 (min)	3.3	2.8
Cmax (in.lb)	96	95
机械性能		
10% 模量(MPa)	0.8	0.8
100% 模量(MPa)	2.8	3.1
300% 模量(MPa)	9.0	8.9
拉伸强度 (MPa)	11.9	12.8
断裂伸长率 (%)	377	418
撕裂强度(No. 10 缺口) (kN/m)	68	73
肖氏 A 硬度 (pts)	68	70
磨耗损失(mm <sup>3</sup> )	36	29

可以看出, 与参看组合物 R2 对比, 含有根据本发明的硅石的组合物 C3 显示出了各种性能的特别有益的折中。

尽管仍然具有与参考组合物 R2 的硫化速度相当的硫化速度和与参考组合物 R2 的模量类似的模量, 但组合物 C3 具有比参考组合物 R2 更优异的拉伸强度, 断裂伸长率, 撕裂强度和肖氏硬度。尤其是, 组合物 C3 具有比参考组合物 R2 高得多的耐磨损性; 磨耗损失因此减少了几近 20%。

#### 实施例 13

制备三种聚合物组合物:

- 一种含有由 Rhodia 销售的高度可分散的沉淀硅石 Z1165MP(它的特性已在实施例 6 中提及), 和偶联剂 (参考组合物 R3);

- 另两种含有在实施例 8 中制备的硅石和偶联剂(组合物 C4), 或含有在实施例 9 中制备的硅石和偶联剂(组合物 C5)。

**表 5**

(组合物, 重量份)

	组合物 R3	组合物 C4	组合物 C5
SBR <sup>(1)</sup>	103	103	103
BR <sup>(2)</sup>	25	25	25
硅石 Z1165MP	80	0	0
实施例 8 的硅石	0	80	0
实施例 9 的硅石	0	0	80
TESPT <sup>(3)</sup>	6.4	8.0	7.7
硬脂酸	2.0	2.0	2.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5
抗氧化剂 <sup>(4)</sup>	1.9	1.9	1.9
DPG <sup>(5)</sup>	1.5	1.8	1.8
CBS <sup>(6)</sup>	2.0	2.0	2.0
硫	1.1	1.1	1.1

(1) 溶液法合成的苯乙烯-丁二烯共聚物(BUNA VSL 5025-1 型), 填充油(37.5wt%);

(2) 聚丁二烯(BUNA CB24 型, 由 Bayer 销售);

(3) 填料/聚合物偶联剂: 双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基四硫化物 (由 Degussa 以商品名 Si69 销售);

(4) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基-对-苯二胺(SANTOFLEX 6-PPD, 由 Flexsys 销售);

(5) 二苯基胍(VULKACIT D, 由 Bayer 销售);

(6) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(SANTOCURE, 由 Flexsys 销售)。

在三个连续的阶段中制备了三种组合物中的每一种。在密炼机中进行的开头两个阶段中允许在高温下进行热-机械处理，直至获得约 150℃ 的最高温度为止。在它们之后是在低于 110℃ 的温度下在混合圆筒上进行的第三机械加工阶段。后一阶段允许引入硫化体系。

用于开头两个阶段的混合器是 Brabender 型的密炼机，具有 70cm<sup>3</sup> 的容量。初始温度和转子的速度每次经过设定，以实现接近 150℃ 的化合物的降温。

第一步骤使得有可能将弹性体(在  $t_0$  时)，硅石(分批引入，先 2/3 然后 1/3)与偶联剂(在  $t_0 + 2$  min)一起引入，然后引入二苯基胍(在  $t_0 + 4$  min)和最后引入硬脂酸(在  $t_0 + 6$  min)。在从混合器中排出(在  $t_0 + 7$  min 时化合物下降(drop))之后，接着是化合物冷却(温度低于 100℃)和再次(在  $t'_0$  时)引入到密炼机中(该温度然后逐渐地上升)，在该混合器中的第二个步骤有可能通过热-机械处理来改进硅石和它的偶联剂在弹性体基质中的分散。在这一步骤中，氧化锌和抗氧化剂被引入(在  $t'_0 + 1$  min)。

在从混合器中排出之后(在  $t'_0 + 4$  min 时的化合物下降(drop))，接着是化合物的冷却(温度低于 100℃)，第三阶段有可能引入该硫化体系(硫和 CBS)。它是在已预热至 50℃ 的圆筒混合机上进行。这一阶段的持续时间是 5 和 20 分钟。

在均化和完工阶段之后，各最终化合物以 2-3mm 厚度片的形式压延。

该硫化温度被选择是 160℃。组合物的硫化条件对于相应化合物的硫化速度来专门选择。

组合物的各种性能在下面给出，根据在实施例 10 中指示的标准和/或方法进行测量：

(在 160℃ 硫化的组合物的)动态性能，如在 60℃ 的  $\tan\delta$ ，是根据 ASTM D5992 标准，以 4% 预应变和 10 Hz 的频率(正弦波)，在 METRAVIB VA3000 粘弹仪(viscoelasticimeter)上进行测定。

## 表 6

	组合物 R3	组合物 C4	组合物 C5
硫化			
Cmin (dN.m)	25	33	27
Ts2 (min)	3.9	3.8	4.1
T90 (min)	14.2	16.3	15.2
Cmax (dN.m)	71	76	75
机械性能			
10% 模量(Mpa)	0.6	0.7	0.6
100% 模量(Mpa)	2.4	2.8	2.9
200% 模量(Mpa)	6.4	7.4	7.2
肖氏 A 硬度(pts)	62	67	67
磨耗损失(mm <sup>3</sup> )	72	56	58
动态性能			
tanδ (60℃)	0.121	0.113	0.100

可以看出，与参看组合物 R3 对比，各自含有根据本发明的硅石的组合物 C4 和 C5 显示出了各种性能的特别有益的折中。

尽管仍然具有与参考组合物 R3 的硫化速度相当的硫化速度，组合物 C4 和组合物 C5 具有比参考组合物 R3 的模量和肖氏硬度高得多的模量和肖氏硬度。尤其是，组合物 C4 和 C5 显示比参考组合物 R3 高得多的耐磨损性；磨耗损失因此减少了约 20%。最后，组合物 C4 和组合物 C5 具有比参考组合物 R3 更低的在 60℃ 下的 tanδ，它也证明对于以组合物 C4 或 C5 为基础的成品的各种性能来说是特别有益的。

图1

