

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 33/193 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827628.0

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100497171C

[22] 申请日 2002.12.24 [21] 申请号 02827628.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.26 [33] FR [31] 01/16881

[86] 国际申请 PCT/FR2002/004559 2002.12.24

[87] 国际公布 WO2003/055801 法 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.28

[73] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

[72] 发明人 R·瓦莱罗 Y·舍瓦利耶

[56] 参考文献

CN 1114833A 1996.1.10

审查员 索大鹏

[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 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

低吸水性率二氧化硅

[57] 摘要

本发明涉及制备低吸水性率沉淀二氧化硅的方法，包括以下连续步骤：(a) 生产包括硅酸盐的初始原料，在所述原料中的硅酸盐浓度(以  $\text{SiO}_2$  当量表示)低于  $15\text{g/l}$ ；(b) 通过添加酸化剂，使介质的 pH 达到 7 - 8 的值；(c) 在所得介质中，同时添加硅酸盐和酸化剂，特定地选择硅酸盐和酸化剂的随时间变化的各自添加量，使得在整个添加过程中(i) 反应介质的 pH 保持在 7 - 8，(ii) 在介质中的硅浓度(按  $\text{SO}_2$  当量表示)保持低于或等于  $35\text{g/l}$ ；(d) 将酸化剂加入到由步骤(c)获得的介质中，以便使介质处于 3 - 6.5 的 pH；和(e) 过滤所得二氧化硅水分散体，然后干燥在过滤步骤最后获得的滤饼。本发明还涉及通过所述方法获得的低吸水性率二氧化硅和它们的用途，尤其用于增强硅酮或聚合物或弹性体基质的用途。

1、制备低吸水率沉淀二氧化硅的方法，包括以下连续步骤：

(a) 生产包括碱金属硅酸盐的初始原料，在所述原料中的碱金属硅酸盐浓度以  $\text{SiO}_2$  当量表示低于  $15\text{g/l}$ ；

(b) 通过添加酸化剂，使介质的 pH 达到  $7-8$  的值；

(c) 在所得介质中，同时添加碱金属硅酸盐和酸化剂，特定地选择碱金属硅酸盐和酸化剂的随时间变化的各自添加量，使得在整个添加过程中：

- 反应介质的 pH 保持在  $7-8$ ；

- 在介质中的硅浓度按  $\text{SiO}_2$  当量表示保持低于或等于  $35\text{g/l}$ ；

(d) 将酸化剂加入到由步骤 (c) 获得的介质中，以便使介质处于  $3-6.5$  的 pH；和

(e) 过滤所得二氧化硅水分散体，然后干燥在过滤步骤最后获得的滤饼。

2、根据权利要求 1 的方法，特征在于在步骤 (b)、(c) 和 (d) 中使用的酸化剂选自硫酸，盐酸，硝酸，乙酸，甲酸和碳酸。

3、根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法，特征在于步骤 (a) 的原料以具有按  $\text{SiO}_2$  当量表示的低于或等于  $10\text{g/l}$  的浓度的硅酸盐水溶液的形式存在。

4、根据权利要求 1-3 的任一项的方法，特征在于步骤 (b) 的酸化剂以具有  $0.25-8\text{N}$  的当量浓度的水溶液的形式引入。

5、根据权利要求 1-4 的任一项的方法，特征在于步骤 (b) 的酸化剂是以具有  $10-350\text{g/l}$  的浓度的水溶液的形式引入的硫酸。

6、根据权利要求 1-5 的任一项的方法，特征在于步骤 (c) 的碱金属硅酸盐和酸化剂的同时添加通过下述方式进行：将碱金属硅酸盐连续加入到介质中，pH 在添加过程中通过引入酸化剂来调节，如果介质的 pH 高于  $7-8$  的既定控制值的话。

7、根据权利要求 1-5 的任一项的方法，特征在于步骤 (c) 的碱金

属硅酸盐和酸化剂的同时添加通过下述方式进行：将碱金属硅酸盐连续加入到介质中，pH在添加过程中通过引入碱金属硅酸盐来调节，如果介质的pH低于7-8的试验值的话。

8、根据权利要求1-5的任一项的方法，特征在于步骤(c)的碱金属硅酸盐和酸化剂的同时添加包括连续添加酸化剂和碱金属硅酸盐，其中计算浓度和流速，使得在整个添加过程中介质的pH保持在7-8。

9、根据权利要求1-8的任一项的方法，特征在于在步骤(c)的同时添加过程中引入的碱金属硅酸盐以具有10-360g/l的浓度的水溶液的形式存在。

10、根据权利要求1-9的任一项的方法，特征在于在步骤(c)的同时添加过程中引入的酸化剂以具有0.25-8N的当量浓度的水溶液的形式存在。

11、根据权利要求1-10的任一项的方法，特征在于步骤(c)的添加持续15-300分钟。

12、根据权利要求1-11的任一项的方法，特征在于在步骤(c)的末尾和/或在步骤(c)和步骤(e)之间将铝化合物引入到介质中。

13、根据权利要求1-12的任一项的方法，特征在于使用步骤(d)，以及在于将步骤(d)的酸化剂以具有0.25-8N的当量浓度的水溶液的形式引入到介质中。

14、根据权利要求1-13的任一项的方法，特征在于步骤(a)、(b)、(c)和(d)在90-100℃的温度下进行。

15、根据权利要求1-14的任一项的方法，特征在于在步骤(e)之前，将由步骤(d)获得的二氧化硅水分散体进行熟化步骤。

16、根据权利要求1-15的任一项的方法，特征在于步骤(e)包括分裂沉淀滤饼的工艺。

17、通过权利要求16的分裂方法获得的水性二氧化硅组合物。

18、通过权利要求1-16的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求17的二氧化硅组合物获得的具有低于6%的吸水率的沉淀二氧化硅。

19、通过权利要求 1-16 的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求 17 的二氧化硅组合物获得的沉淀二氧化硅作为硅酮型基质中的增强填料的用途。

20、根据权利要求 19 的用途，其中硅酮型基质通过挤出来成型。

21、通过权利要求 1-16 的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求 17 的二氧化硅组合物获得的沉淀二氧化硅作为以一种或多种弹性体为基础的基质中的增强填料的用途。

22、根据权利要求 20 的用途，特征在于以一种或多种弹性体为基础的所述基质是透明或半透明基质。

23、通过权利要求 1-16 的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求 17 的二氧化硅组合物获得的沉淀二氧化硅作为在有机或水性介质中的增稠剂的用途。

24、通过权利要求 1-16 的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求 17 的二氧化硅组合物获得的沉淀二氧化硅作为食品或化妆品组合物中的载体的用途。

25、通过权利要求 1-16 的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求 17 的二氧化硅组合物获得的沉淀二氧化硅作为药物组合物中的填料、载体和/或赋型剂的用途。

26、包括通过权利要求 1-16 的任一项的方法获得的，或通过喷雾干燥根据权利要求 17 的二氧化硅组合物获得的沉淀二氧化硅的药物组合物。

## 低吸水性二氧化硅

本发明涉及制备沉淀二氧化硅，尤其粉料、颗粒或基本球形粒料形式，并且具有低吸水率的沉淀二氧化硅的方法。本发明还涉及所得沉淀二氧化硅及其用途，尤其用于增强硅酮弹性体或硅酮膏状基质的用途。

在硅酮弹性体或硅酮膏状组合物中，热解法二氧化硅，即，通过包括让四氯化硅烷类化合物在高温下与氢和氧反应的方法获得的二氧化硅，如在例如 *Angewandte Chemie*, 第 72 卷, 744 页 (1960) 中所述的那些作为增强填料已经使用了许多年。

然而，由于其获取方法的原因，燃烧二氧化硅一般是昂贵的。为此，很快地在增强硅酮基质的应用中付出了努力，以便至少部分用所谓‘沉淀’二氧化硅来代替这些昂贵的二氧化硅，前者通过由前体，如硅酸盐在适当的 pH 条件下在水性介质中沉淀二氧化硅来获得。这些二氧化硅是廉价的，并且它们可以在硅酮型基质中具有所需的分散特性。

然而，在大多数的普通情况下，常常发现沉淀二氧化硅具有强烈的水亲合力。这至少部分可以从在所述二氧化硅沉淀过程中使用的机理的事实找到依据，该机理常常是复杂的，一般引起了成核、生长和凝固的同时不良控制的现象，通常导致了在所得二氧化硅颗粒表面上形成了吸湿 Si-OH 基团。

一般，二氧化硅对水的亲合力尤其由其所谓的‘吸水率’特征得到反映，这或多或少地显示了水分子吸附在其表面上的显著 (marked) 倾向性。一般，二氧化硅的‘吸水率’通过包括将预先干燥 (通常在非常低的相对湿度和高于 100°C 的温度下) 的二氧化硅样品在既定相对湿度条件下放置预定时间来测定，结果，二氧化硅水合，引起了样品质量从初始值  $m$  (干燥状态) 增加到最终值  $(m+dm)$ 。‘吸水率’对应于基于干燥状态样品的质量的引入到样品中的水量，等于比率  $dm/m$ ，按百分率表示。

二氧化硅的‘吸水率’因此是相对值，这取决于在所进行的吸水率试验中使用的干燥和水合条件。为了在本发明中制定该特征的明确定义，在整个叙述的剩余部分中，术语‘二氧化硅的吸水率’专门用来表示对于在试验过程中经受以下条件的二氧化硅样品所计算的按百分率表示的  $dm/m$  比：

- 预先干燥：8 小时，105℃；
- 水合：24 小时，20℃，在 70% 的相对湿度下。

因此，为了在本发明中测定二氧化硅的‘吸水率’，所用实验程序可以典型地包括：

- 精确地称量质量大约 2g 的所要测试的二氧化硅；
- 将这样称量的硅石在设定于 105℃ 的温度下的恒温箱中干燥 8 小时；
- 测定由该干燥步骤得到的干燥二氧化硅的质量  $m$ ；
- 将所得干燥二氧化硅在含有具有 35/65 的水/甘油质量比的水/甘油混合物的密闭容器（例如干燥器）中在 20℃ 下放置 24 小时，使得密闭介质的相对湿度是 70%；
- 测定由在 70% 相对湿度下达 24 小时的该处理获得的二氧化硅的质量  $(m+dm)$ ，该质量在二氧化硅离开干燥器之后立即测定，以便避免在 70% 的相对湿度下的介质和实验室空气之间的湿度的改变的影响下二氧化硅的质量出现变化。

根据本发明的定义，最普通的沉淀二氧化硅一般具有高于 7%，通常高于 9% 的吸水率。因此，普通沉淀二氧化硅的吸水率一般是大约 8-10%，很少有沉淀二氧化硅具有低于 6.5% 的吸水率。

当二氧化硅用来增强硅酮基质时，这种对水的亲合力常常是令人讨厌的。的确，一般优选的是，用于增强硅酮基质的二氧化硅以尽可能最弱的对水的亲合力为特征。而且，在例如用作电线中的绝缘材料的硅酮弹性体的特定情况下，必要的是，用作填料的二氧化硅含有尽可能少的水，尤其为了不损害该材料的介电性能。

此外，水在用作硅酮基质中的增强填料的二氧化硅中的存在易于引

起气泡在所述基质中形成，当它通过挤出来成型时，这在挤出部件中是不能接受的缺陷。

已知这些因素，所以显而易见的是，想要用作硅酮型基质中的增强填料的沉淀二氧化硅应该不仅具有在所述介质内的高分散性，而且具有最低可能的吸水率值。

然而，现有技术的沉淀二氧化硅几乎没有这些特征。

为了提供满足在硅酮型基质中的分散性和对水的低亲合力的双重要求的二氧化硅，已经考虑对已知的高吸水率沉淀二氧化硅进行处理，以便降低它们对水的亲合力。

在这方面，如在申请 FR 2 356 596 中所述，已经提出了例如使沉淀二氧化硅的表面疏水的方法，尤其通过使用硅烷或硅氧烷类作用剂。这类疏水化处理然而一般具有相对高的成本。

在申请 EP 0 280 623 中所述的用于处理高吸水率沉淀二氧化硅的另一解决办法包括在倾斜旋转炉中在 700-950℃ 下热处理沉淀二氧化硅，优选通过使用粒料形式的初始二氧化硅。虽然该方法成本低于 FR 2 356 596 的方法，然而它仍包括实施两个不同的步骤，即制备和后续处理，这在方法的工业实施领域中增加了成本。

现在，本发明人已经发现，具有尤其适用于增强硅酮型基质的分散性和吸水率特性的沉淀二氧化硅可以通过二氧化硅沉淀方法来生产，不需要后续处理所得沉淀二氧化硅。

更准确地说，本发明人的工作已经揭示，可以生产出显示在硅酮型基质内的良好分散性，并且以低于 6% 的吸水率为特征的沉淀二氧化硅，前提是二氧化硅的沉淀反应在控制条件下进行，尤其通过在稀释介质中进行沉淀反应，和通过在二氧化硅的形成过程中将反应介质的 pH 保持在大约 7.5 的值。

对于吸水率值来说，由本发明人获得的结果是特别令人惊奇的。事实上，目前通过现有技术的沉淀方法获得的最有利的二氧化硅具有至少 6.5-7% 的吸水率值。

根据该发现，本发明的目的之一是提供制备沉淀二氧化硅的新型方

法，该方法使用简单，经济，且可以获得显示良好分散特性，尤其在硅酮型基质内的良好分散性，以及非常低的对水的亲合力的二氧化硅。

更特定的是，本发明的另一个目的是提供可以在硅酮型聚合物基质中，尤其在用于例如在电线的包膜中确保绝缘材料的功能的硅酮型弹性体基质中用作增强剂的沉淀二氧化硅。

因此，根据第一个方面，本发明涉及制备低吸水率沉淀二氧化硅的方法，包括以下连续步骤：

(a) 生产包括硅酸盐的初始原料，在所述原料中的硅酸盐浓度（以  $\text{SiO}_2$  当量表示）低于  $15\text{g/l}$ ；

(b) 通过添加酸化剂，使介质的 pH 达到 7-8 的值，优选 7.2-7.8 的值，有利地 7.3-7.7（典型地，基本等于 7.5 的值）；

(c) 在所得介质中，同时添加硅酸盐和酸化剂，特定地选择硅酸盐和酸化剂的随时间变化的各自添加量，使得在整个添加过程中：

- 反应介质的 pH 保持在 7-8，有利地 7.2-7.8；和

- 在介质中的硅浓度（按  $\text{SiO}_2$  当量表示）保持低于或等于  $35\text{g/l}$ ；

(d) 将酸化剂加入到由步骤 (c) 获得的介质中，以便使介质处于 3-6.5 的 pH；和

(e) 过滤所得二氧化硅水分散体和干燥在过滤步骤最后获得的滤饼，优选预先洗涤；

从而获得了固态的所述低吸水率沉淀二氧化硅。

在本发明的方法的步骤 (a) 和 (c) 中使用的硅酸盐可以选自所有普通形式的硅酸盐，尤其偏硅酸盐或二硅酸盐。理想的是，根据本发明使用的硅酸盐是碱金属硅酸盐，如硅酸钠或硅酸钾。

在特别优选的方式中，步骤 (a) 的硅酸盐是硅酸钠，在步骤 (c) 中添加的也是硅酸钠。在这种情况下，所用硅酸钠一般以 2-4，有利地 3-3.6 的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比为特征，该  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比优选是 3.3-3.5（一般，该比率基本等于 3.4）。

本发明的方法的步骤 (a) 的初始原料通常以硅酸盐水溶液的形式存在，其浓度特征性地低于或等于  $15\text{g/l}$ 。典型地，在步骤 (a) 的原料中的



硅酸盐浓度（以  $\text{SiO}_2$  当量表示）是  $1\text{g/l} - 15\text{g/l}$ 。在步骤(a)的原料中的该硅酸盐浓度（以  $\text{SiO}_2$  当量表示）有利地低于或等于  $10\text{g/l}$ ，优选低于或等于  $9\text{g/l}$ 。

步骤(a)的原料一般具有大约  $9 - 13$  的 pH。本发明的方法的步骤(b)具体地包括通过添加酸化剂降低该 pH 值，以便使该介质的 pH 达到  $7 - 8$ ，本发明人已经证明，二氧化硅沉淀反应在该范围以最佳方式进行。

在本发明的意义上的术语‘酸化剂’是指易于降低原料的 pH 的任何无机或有机酸化化合物。无机酸，如硫酸，盐酸或硝酸，或有机酸，如乙酸，甲酸或碳酸因此可以有利地用作酸化剂。

有利地，在根据本发明的制备方法中尤其在步骤(a)中不添加电解质。术语‘电解质’在这里以其普通意义使用，即该术语是指任何离子或分子物质，当处于溶液中时，分解或裂开，形成离子或带电荷的粒子。电解质的实例是碱金属和碱土金属的盐，例如起始硅酸盐金属和酸化剂的盐，例如氯化钠（在硅酸钠与盐酸反应的情况下），或优先是硫酸钠（在硅酸钠与硫酸的反应的情况下）。

在本发明的方法的步骤(b)中使用的酸化剂优选是硫酸，尤其如果位于初始原料中的硅酸盐是碱金属硅酸盐的话。一般，步骤(b)的酸化剂通常以水溶液的形式引入，优选稀水溶液，一般具有  $0.25\text{N} - 8\text{N}$  的当量浓度。因此，在步骤(b)中，介质的 pH 可以有利地通过添加具有  $10 - 350\text{g/l}$ ，优选  $50 - 250\text{g/l}$  的浓度的硫酸水溶液来降低。

无论步骤(b)的酸化剂的准确性质如何，它必须以使得其添加引起介质的 pH 降低到  $7 - 8$  的的方式来使用。所要使用的酸化剂的量一般在实际中通过测定在添加过程中 pH 的形成来测定，来自步骤(b)的酸化剂的添加持续到 pH 达到所需值为止。

有利地是，在本发明的方法中，在步骤(b)中通过将酸化剂加入到预先达到  $50 - 100^\circ\text{C}$  的温度，优选达到高于或等于  $90^\circ\text{C}$  的温度的原料中来降低 pH。

除此之外，步骤(b)的添加优选逐渐进行，即一般有利地花费  $3 - 60$  分钟，通常至少等于  $5$  分钟，和优选至少等于  $10$  分钟的添加时间。该

添加时间然而有利地少于 30 分钟。

根据可以考虑的步骤 (b) 的一个特定实施方案, 该步骤可以包括熟化过程, 这任选地通过让该介质用通常 5-30 分钟的时间, 优选在 90-100℃ 的温度下培育 (develop) 来进行, 应该理解的是, 在该熟化之后, 如果需要调节反应介质 pH, 尤其通过添加酸化剂, 使得在步骤 (b) 结束时, 介质的 pH 位于 7-8 的 pH 范围, 有利地在上述优选范围内。

在步骤 (b) 之后 (通过该步骤, 使反应介质的 pH 达到 7-8 的优选范围, 更优选达到大约 7.5), 本发明的方法的步骤 (c) 包括继续进行二氧化硅沉淀工艺, 通过引入其它硅酸盐, 以及特定通过将介质的 pH 保持在 7-8, 优选在基本恒定的值下, 该恒定值在这种情况下优选接近 7.5, 即一般为 7.3-7.7。

为此, 步骤 (c) 的硅酸盐与酸化剂一起引入, 后者抵消了如果单独添加硅酸盐所发现的 pH 增加。优选地, 本发明的方法的步骤 (c) 在于步骤 (b) 中获得所需介质 pH 值之后立即进行。

在步骤 (c) 中进行的硅酸盐和酸化剂的 ‘同时添加’ 有利地包括将硅酸盐连续加入到介质中, 同时通过引入酸化剂测定介质的 pH 和调节该 pH 的值, 例如, 一旦介质的 pH 超过 7-8 的试验值, 可以引入酸化剂, 该试验值一般固定在大约 7.5。这样, 在该介质中保持基本恒定的 pH 值, 即有利地在固定值附近变动  $\pm 0.2$  pH 单位 (优选  $\pm 0.1$  pH 单位), 一般 7.3-7.7。

可供选择的是, 步骤 (c) 的同时添加还可以包括将酸化剂连续加入到介质中, pH 在这种情况下在添加过程中通过引入硅酸盐来调节, 这里还可行的, 例如, 一旦介质的 pH 降低到 7-8, 通常固定在大约 7.5 的控制值以下, 引入硅酸盐。通过该方法, 在介质中保持了基本恒定的 pH, 即有利地在固定值附近变动  $\pm 0.2$  pH 单位 (优选  $\pm 0.1$  pH 单位), 所述值一般是 7.3-7.7。

根据另一个可以设想的实施方案, 步骤 (c) 的同时添加还可以包括连续添加酸化剂和硅酸盐, 并计算其浓度和流速, 使得在整个添加过程中, 介质的 pH 保持在 7-8, 优选 7.2-7.8。在这种情况下, 介质的 pH

一般往往在保持在上述范围内的同时在步骤(c)过程中形成,但在某些情况下,它可以保持基本恒定值,有利地大约 7.5。一般优选的是,在步骤(c)中即时流速对应于所引入的硅酸盐官能(以摩尔当量的 NaOH 表示)的量/秒钟(标记  $d_s$ )和所引入的酸官能的量(mol)/秒钟(标记  $d_a$ ),以及应使得  $d_s/d_a$  比永久保持在 1.01 - 1.09, 优选 1.02 - 1.07。

无论进行步骤(c)的确切方法如何,所用硅酸盐和酸化剂通常与在步骤(a)和(b)中所用的那些相同。来自步骤(c)的硅酸盐因此优选是碱金属硅酸盐,有利地是硅酸钠,而酸化剂优选是无机强酸,通常硫酸。

因为在介质中的硅浓度(以  $\text{SiO}_2$  当量表示)必须在步骤(c)的同时添加过程中特征性地保持低于或等于 35g/l,所以在步骤(c)中引入到反应介质中的硅酸盐一般以稀水溶液,即浓度(以  $\text{SiO}_2$  当量表示)有利地为 10 - 360g/l, 优选低于 300g/l, 有利地低于 270g/l 的溶液的形式存在;当使用碱金属硅酸盐如硅酸钠时,情况尤其如此。类似地,酸化剂通常以稀水溶液的形式存在,它一般具有 0.25-8N, 优选 0.5 - 4N 的当量浓度。因此,在其中所使用的步骤(c)的酸化剂是硫酸水溶液的特定情况下,该溶液的浓度有利地为 25 - 380g/l, 优选 50 - 300g/l。

应该强调的是,如果在用于通过根据本发明的方法沉淀二氧化硅的介质中使用稀浓度,那么尤其与硅酸盐和酸化剂的反应相联系的在该介质中的盐浓度特征性地极低,这导致了在所用沉淀介质内的低离子强度。

不希望以任何方式受特定理论的束缚,似乎有理的是,通过检查根据本发明使用的 pH 和浓度,可以将  $\text{SiOH}$  表面基团的形成减到最少,而在不采取这种检查的现有技术的方法中一般形成了大量的该  $\text{SiOH}$  表面基团。本发明因此可以获得具有极低吸水率的沉淀二氧化硅。

为了甚至更有效地监控二氧化硅的形成,本发明人证实,特别有利的是,用相对低的硅酸盐和酸化剂流速进行步骤(c)的同时添加,即,通常,步骤(c)的添加时间优选为 15 - 300 分钟,更优选 30 - 100 分钟。这种添加时间一般获得了具有极低  $\text{Si-OH}$  表面基团含量的二氧化硅颗粒。

一般，本发明的方法的步骤(c)有利地在搅拌的同时进行，优选在50-100℃的温度下，并且通常在与步骤(b)的添加相同的温度下。进行步骤(c)的温度因此可以有利地为90-100℃，优选是大约95℃。

根据本发明的方法的一个特定变型，在步骤(c)的过程中，优选在该步骤的末尾(即，典型地，在对应于该步骤的最后四分之一的期间，一般在该步骤的最后5-15分钟)可以将铝基化合物，优选酸性的盐，如硫酸铝，或者碱性化合物，如铝酸钠引入到反应介质中。该铝基化合物的添加尤其可以导致所得二氧化硅吸水率特性的改进，以及在使用硫酸作为酸化剂的特定情况下，这可以减少在本发明的方法结束时获得的二氧化硅中的硫酸盐含量。铝化合物的引入量一般使得在反应介质内的Al/SiO<sub>2</sub>比率为0.1-1质量%，该比率优选至多等于0.6%，优选低于或等于0.5%。

无论步骤(c)的确切实施方案如何，在该步骤末尾的反应介质的pH特定是7-8，优选大约7.5。

随用本发明的方法制备的二氧化硅所预期的应用而变，其中介质被酸化至3-6.5的pH范围的步骤(d)可以根据酸化剂的添加量来进行变动。优选地，该介质在步骤(d)结束之前达到了3.5-5.5的pH。

步骤(d)的酸化剂是否与在步骤(b)和(c)中使用的那些酸化剂相同或不同是不重要的。优选地，将步骤(d)的该酸化剂以具有0.25-8N的当量浓度的水溶液的形式引入到介质中。有利的是，它是硫酸水溶液，视情况而定一般具有25-380g/l的浓度。

进行任选的步骤(d)的温度通常是50-100℃，它因此可以与在前一步骤(c)中使用的温度相同。

通常，在整个方法中，如果该方法步骤(a)、(b)、(c)和(d)全部在90-100℃的温度下，有利地在93-97℃的温度下，还更有利地在基本等于95℃的温度下进行的话，那么也是优选的。

根据本发明的方法的一个有利的实施方案，由步骤(c)和(d)得到的二氧化硅水分散体可以进行熟化步骤，适当的话，通常通过让该介质在90-100℃的温度下保持有利地为15-240分钟，优选超过30分钟时

间来进行，优选同时搅拌，在熟化过程中的温度优选是基本恒定的（如果适当的话，有利地基本等于 95℃），或在 90-100℃ 的温度范围内升高（通常在一个或多个阶段中，视需要而定）。

应该强调的是，可以在步骤(c)的最后添加的铝化合物，尤其硫酸铝类化合物还可以在步骤(d)中添加，或者在后续熟化步骤中添加（当进行该步骤时）。铝基化合物因此通常可以加入到步骤(c)和步骤(e)之间的介质中。

本发明的方法的步骤(e)总体上包括从前一步骤得到的分散体中回收固体形式的二氧化硅。

在该步骤(e)中，由步骤(d)和任选的后续熟化步骤中得到的分散体通常用压滤机进行过滤，或使用回转过滤器、带式过滤器或平面过滤器进行真空过滤，该过滤获得了“二氧化硅滤饼”，即具有相对高水含量的二氧化硅浆料。所得二氧化硅滤饼然后通常进行洗涤步骤，一般使用水，以便减少其盐含量，然后进行干燥，尤其使用适合形式的喷雾，例如使用涡轮喷雾分配器，喷嘴喷雾分配器，液压喷雾分配器，或双流体喷雾分配器。

二氧化硅滤饼一般预先进行分裂，以便形成具有使得可以泵送到喷雾分配器的充分低粘度的二氧化硅浆料。该浆料优选在 1,000℃ 下显示了低于或等于 82 质量% 的熔损。

分裂方法例如可以任选通过将滤饼投入到胶体磨或球磨机类的研磨机内，或通过使用超声碎裂来进行。尤其，如果滤饼通过用压滤机过滤来获得，有利的是在分裂步骤中使用具有高剪切力的搅拌方法，例如逆转型的搅拌方法。可以设想添加铝基化合物，以便有利于分裂工序。

由这种分裂获得的低粘度浆料通常为二氧化硅水分散体形式，它被直接泵送到步骤(e)的喷雾分配器中。然而，步骤(e)还可以考虑以后进行，尤其是在不同的工作场所(active site)。在分裂之后获得的低粘度浆料在大多数情况下是水性二氧化硅组合物，它便于运输和贮存，并且可以在任何时候在充分的机械应力的作用下变为具有足够用于泵送的流体粘度的二氧化硅分散体形式，然后通过喷雾来干燥。本发明尤其

涉及该特定水性二氧化硅组合物。

用本发明的方法获得的沉淀二氧化硅可以以平均直径优选为 80 - 350 $\mu\text{m}$ , 有利地 150 - 280 $\mu\text{m}$  的基本球形粒料形式存在, 尤其如果它通过干燥具有低于 82% 的熔损的分裂滤饼来获得。该粒料的平均粒度根据标准 NF X 11507 (1970 年 12 月) 通过干燥筛分和通过测定对应于 50% 的积累残留物的直径来测定。根据标准 NF T 30 042 测定的这类粒料的填充状态 (DRT) 的填充密度一般是至少 0.2, 典型地是 0.25 - 0.3。而且, 这些粒料通常具有至少 3 $\text{cm}^3/\text{g}$ , 有利地 3.5 - 4.5 $\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔体积, 该孔体积使用水银孔隙仪来测定 (测试样品在 200 $^{\circ}\text{C}$  下在恒温箱中干燥 2 小时, 然后在其离开恒温箱之后的 5 分钟内立即在真空下脱气), 以及孔直径使用 WASHBURN 比, 用等于 140 $^{\circ}$  的接触角  $\theta$  和等于 484 达因/cm 的表面张力  $\gamma$  来计算 (MICROMERITICS 9300 孔率计)。

这类粒料可以进行后续研磨, 以便获得粉料形式的沉淀二氧化硅, 其中颗粒可以具有 3 - 15 微米的平均粒度, 取决于研磨的强度。

更通常, 取决于所进行的干燥的类型, 由步骤 (e) 得到的沉淀二氧化硅可以是各向同性或各向异性颗粒粉料形式, 具有通常为 3 - 350 微米的平均尺度。根据标准 NF T 30 042 测定的这些粉料的填充状态 (DRT) 的填充密度一般是 0.1 - 0.3。而且, 这些粉料通常具有有利地为 3 - 6 $\text{cm}^3/\text{g}$  的如以上对于粒料定义的总孔体积。

在特定用于增强硅酮型基质的二氧化硅的制备中, 所要生产的二氧化硅优选是以平均粒度为 3 - 30 微米, 优选 5 - 15 微米的颗粒形式存在。为了获得这种粒度, 可以使用通过本发明的方法获得的任何类型的二氧化硅, 并且进行任意的研磨步骤; 在所得二氧化硅中发现的不同粒度如果必要然后可以使用例如具有适合筛目大小的振动粗滤器进行分离, 可以回收太大的颗粒并将它们返回到研磨中。

由步骤 (e) 获得的干燥二氧化硅还可以进行附聚步骤, 尤其通过直接压缩, 通过湿法造粒 (即使用粘结剂, 如水), 通过挤出和优选通过干压实。如果使用该最后一种技术, 已经证明, 有利的是, 在开始压实之前将粉状产物除气 (还称为预密化或脱气的工艺), 以便消除其中含

有的空气和提供更均匀的压实。在附聚步骤的最后，可以将产物分级为所需粒度，例如通过筛分，然后准备用于后续应用。可以根据本发明的该特定实施方案获得的压实的沉淀二氧化硅有利地以颗粒形式存在。这些颗粒任选可以具有最大差异的形状。实例包括球形 (polylobe)，圆柱形，平行六面体，菱形，片状和丸粒形，以及具有圆形或多叶形截面的挤出形。这些颗粒的平均尺寸优选是 2 - 20mm。而且，根据标准 NF T30 042 测定的所述颗粒填充状态的填充密度一般是至少 0.15，并且可以高达 0.35，这些颗粒一般具有 2.5 - 4.5cm<sup>3</sup>/g 的总孔体积。

无论形状如何，由本发明的方法获得的沉淀二氧化硅一般具有在本发明意义上的非常低的吸水率，尤其与大的比表面积和低密度，这赋予了它们以高分散性，尤其在硅酮型弹性体基质内，以及这使得它们尤其适合用作硅酮型基质中的增强填料。

因此，本发明的方法通常获得了具有低于 6% 的吸水率的沉淀二氧化硅。应该记住，这里提到的吸水率是根据以上规定的干燥/水合试验测定的本发明意义上的吸水率。在大多数情况下，用本发明的方法获得的二氧化硅的吸水率低于或等于 5.9%，通常低于 5.8%。用本发明的方法获得的二氧化硅的吸水率因此尤其可以有利地低于或等于 5.7%，甚至低于或等于 5.5%。有利的是，它低于或等于 5.4%，乃至低于或等于 5.3%。然而，在大多数普通情况下，它通常高于 4%，更尤其高于 4.5%。

除了该低吸水率以外，用本发明的方法获得的二氧化硅一般应使得，在 105℃ 下热处理 8 小时之后，它们具有一般基于样品的总质量的 2 - 4 质量%，优选低于基于样品的总质量的 3 质量%，有利地低于基于样品总质量的 2.7% 的残留水含量。

而且，用本发明的方法获得的沉淀二氧化硅一般具有高于 100m<sup>2</sup>/g，优选至少等于 120m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积，使用在 the Journal of the American Chemical Society, vol. 60, 309 页 (1938 年 12 月) 中所述的 the BRUNAUER-EMMET-TELLER 方法测定。该 BET 比表面积有利地至少等于 150m<sup>2</sup>/g，但它通常保持低于或等于 200m<sup>2</sup>/g。它因此一般是 120 - 185m<sup>2</sup>/g。

用本发明的方法获得的二氧化硅还可以用所谓的 CTAB 比表面积来表征, 它通过根据标准 NFT 45007 (1987 年 11 月) 的溴化鲸蜡基三甲基铵 (pH=9) 的吸附来测定。一般, 用本发明的方法获得的二氧化硅的 CTAB 比表面积是  $100 - 200\text{m}^2/\text{g}$ , 它有利地至少等于  $110\text{m}^2/\text{g}$ , 优选至少等于  $130\text{m}^2/\text{g}$ 。它因此可以典型地是  $120 - 185\text{m}^2/\text{g}$ 。

此外, 用本发明的方法获得的二氧化硅一般以  $150\text{ml}/100\text{g} - 300\text{ml}/100\text{g}$ , 优选高于  $200\text{ml}/100\text{g}$  的 DOP 吸油量为特征, 使用邻苯二甲酸二辛酯按照标准 NF T 30-022 (1953 年 3 月) 测定。

由本发明的方法获得的沉淀二氧化硅一般含有至少痕量的通过所用酸化剂对所用硅酸盐的作用而形成的盐。因此, 如果本发明的方法特定地使用碱金属硅酸盐作为二氧化硅的前体, 以及使用硫酸作为酸化剂, 那么沉淀二氧化硅含有碱金属硫酸盐。一般, 在所得二氧化硅中的碱金属硫酸盐含量是相对低的, 通常使得所存在的硫酸根离子的质量一般为至多 0.5 质量%, 基于干物质的总质量 (典型地 0.1 - 0.5 质量%, 基于干物质的总质量)。该硫酸根离子含量还可以通过在该方法的步骤 (e) 的过程中在二氧化硅滤饼加压洗涤之后进行过滤来减少。在这种情况下, 所存在的硫酸根离子的质量一般为 0.05 - 4 质量%, 基于干物质的总质量, 以及有利地低于 0.3 质量%, 优选低于 0.2 质量%, 还更有利地低于 0.1 质量%, 基于干物质的总质量。

如果在本发明的方法中使用硅酸钠作为二氧化硅的前体, 无论使用什么类型的酸化剂, 由该方法获得的二氧化硅特定地含有钠离子。一般, 在所得二氧化硅内的残留钠含量是 300 - 1,500ppm, 该含量可以低于或等于 1,000ppm, 有利地低于或等于 800ppm。该钠含量通过溶解在氢氟酸中的具有测定质量的二氧化硅样品的火焰光谱发射来测量。

而且, 本发明的二氧化硅以一般 4.5 - 7, 优选 4.8 - 6 的 pH 为特征, 根据标准 ISO 787/9 来测定 (二氧化硅在水中的 5 质量% 悬浮液的 pH)。

用本发明的方法获得的沉淀二氧化硅显示了非常良好的分散能力, 它们尤其适合于用作硅酮型基质中的增强填料, 它们赋予了该基质以非常良好的流变学性能, 同时为该基质提供了非常令人满意的机械性能。



本发明尤其还涉及由本发明的方法得到的二氧化硅的用途。

用根据本发明的方法制备的二氧化硅因此可特别有利地应用于增强硅酮型弹性体基质，例如可以冷硫化或热硫化的弹性体基质。

用本发明的方法获得的二氧化硅尤其适合用作有机硅组合物的填料。

可以用通过本发明的方法获得的二氧化硅增强的有机硅组合物的类型不是重要的。一般，这些有机硅组合物可以是弹性体型或膏型。

在弹性体组合物的情况下，一般使用可硫化有机硅聚合物，使得基团 R 的总数和硅原子总数的比率是 0.5 - 3，其中 R 表示键接于硅原子的烃类基团。在有机硅聚合物的组合物中，硅的其它可利用的化合价键接于杂原子如氧或氮，或多价烃基。

优选地，用通过本发明的方法获得的二氧化硅填充的有机硅组合物是有机基聚硅氧烷组合物，其中有机基聚硅氧烷可以是线性或支化的，并且任选还包括烃基或活性基团，例如羟基，可水解基团，链烯基或氢原子。

更准确地说，这些组合物的主成分有机基聚硅氧烷包括具有以下通式的硅氧烷单元：



与任选的具有以下通式的硅氧烷单元：



在这些通式中，各种符号具有以下含义：

- R 表示非水解性烃类基团，其中该基团可以是：
- 具有 1 - 5 个碳原子和含有 1 - 6 个氯和/或氟原子的烷基或卤代烷基；
- 具有 3 - 8 个碳原子和含有 1 - 4 个氯和/或氟原子的环烷基或卤

代环烷基；

- 具有 6-8 个碳原子和含有 1-4 个氯和/或氟原子的芳基和卤代芳基；

- 具有 3-4 个碳原子的氟基烷基；

- Z 表示氧原子，链烯基，羟基，可水解原子，和可水解基团；

- n 表示等于 0, 1, 2 或 3 的整数；

- x 表示等于 0, 1, 2 或 3 的整数；

- y 表示小于或等于 2 的整数。

直接键接于硅原子的有机基团 R 的实例包括以下基团：甲基；乙基；丙基；异丙基；丁基；异丁基； $\alpha$ -戊基；叔丁基；氟甲基；二氟甲基； $\alpha$ -氟乙基； $\alpha, \beta$ -二氟乙基，氟甲基；二氟甲基； $\alpha, \beta$ -二氟乙基；三氟-3, 3, 3-丙基；三氟环丙基；环丙基；三氟-4, 4, 4-丁基；七氟-3, 3, 4, 4, 5, 5-戊基； $\beta$ -氟基乙基； $\gamma$ -氟基丙基；苯基；对氟苯基；间氟苯基；二氟-3, 5-苯基；三氟苯基；四氟苯基；邻、对或间甲苯基； $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟甲苯基；二甲苯如二甲基-2, 3-苯基；二甲基-3, 4-苯基。

优选地，键接于硅原子的有机基团是甲基，苯基或乙烯基，其中这些基团可以任地被卤化，或是氟基烷基。

Z 符号有利地表示氧或氟原子，乙烯基，羟基或可水解基团，如氨基，酰胺基，氨基氧基，肟，烷氧基，烷氧基烷氧基，链烯基氧基酰氧基。

有机基聚硅氧烷的类型和因此硅氧烷单元 (I) 与 (II) 的比率以及所述单元的分布一般根据目的应用和根据对组合物进行的硫化处理来选择。

它们因此可以是在有机过氧化物，如过氧化二氯-2, 4-苯甲酰，过氧化苯甲酰，过苯甲酸叔丁酯，过氧化枯基和二叔丁基过氧化物的作用下在升温下可硫化的组分。

包括在这类组合物中的有机基聚硅氧烷因此基本上包括硅氧烷单元 (I)，不含有任何可水解的基团或原子。

以三甲基甲硅烷基终端的聚甲基聚硅氧烷代表了工业上这种类型

的特别重要的实例。

硫化还可以在环境温度或适中温度下通过产生在乙烯基甲硅烷基和氢化甲硅烷基之间的交联键来进行，该氢化硅烷化反应在催化剂如铂衍生物的存在下进行。所用有机基聚硅氧烷那么不含有可水解的原子或基团。

硫化可以在湿气的作用下进行。在这类组合物中含有的有机基聚硅氧烷含有可水解的原子或基团，如以上定义的那些。含有这类基团的硅氧烷单元(II)占所用有机基聚硅氧烷总质量的至多15wt%。这类有机基聚硅氧烷组合物一般含有催化剂，如锡盐。

硫化可以最后在交联剂的存在下进行。包括在这些组合物中的有机基聚硅氧烷一般是包括单元(I)和(II)的线性、支化或交联聚硅氧烷，其中Z是羟基和x至少等于1。该交联剂可以是多官能硅烷，如甲基三乙酰氧基硅烷，异丙基三乙酰氧基硅烷，乙烯基三乙酰氧基硅烷，或甲基三(二乙基氨基氧基)硅烷。各种其它化合物，如硅酸盐可以用作交联剂。

根据本发明的有机硅组合物含有5-50%，优选10-40%的如以上定义的任选处理的沉淀二氧化硅。在硅酮膏剂的情况下，本发明的二氧化硅的比例一般是3-20%。

除了聚硅氧烷，任选处理的沉淀二氧化硅，交联剂和交联催化剂以外，此外，该组合物可以含有普通填料，如石英粉，硅藻土，滑石，炭黑，或碳酸盐。该组合物还可以含有各种普通助剂，如防结构化剂，热稳定剂，触变剂，颜料和腐蚀抑制剂。

防结构化剂还被称为增塑剂，一般是有机硅性质的，并且以0-20份/100份的有机硅胶的比例引入。它们防止了该组合物在储存过程中硬化。防结构化剂的实例包括具有可水解基团的硅烷，或具有低分子量的羟基化或烷氧基化二有机基聚硅氧烷。这类组合物例如描述在法国专利FR-A-1,111,969中。

本领域技术人员公知的热稳定剂的实例包括铁、铈或锰的盐，氧化物和氢氧化物。可以单独或混合使用的这些添加剂一般以基于所用有机

基聚硅氧烷胶的重量的 0.01 - 5% 的比例引入。

有机基聚硅氧烷组合物通过将如上所述的该组合物的各种组分混合来制备。混合可以在环境温度下进行，或在加热下进行。

在交联之前，硅酮型基质可以通过挤出来成型。根据本发明获得的二氧化硅已经证明，可特别有效地作为通过挤出成型的该硅酮型基质中的增强填料，它们的低水含量限制了气泡的形成。

除了其作为硅酮型基质中的填料的应用以外，本发明的低吸水性二氧化硅还可以有利地用作有机聚合物型基质中的增强填料，特别是以一种或多种弹性体（可以是天然或合成的）为基础的基质，尤其橡胶型基质，更尤其以天然或合成橡胶为基础的基质，还更尤其 SBR 或丁基橡胶类基质中的增强填料。通过本发明的方法获得的二氧化硅显示了在聚合物和弹性体基质内的良好分散性和增强特性，其中它们尤其可以增加耐磨性，这能够在气动组合物中证明是有利的。

在弹性体基质增强的意义上，本发明人已经证明，用本发明的方法获得的二氧化硅尤其适合于增强透明或半透明基质，如尤其用于制备透明或半透明橡胶鞋部件（例如鞋跟）的那些基质，其中它们对于透明性或半透明性特性的影响比大多数其它目前已知的在这方面使用的二氧化硅要小得多。

本发明的低吸水性二氧化硅还可以有利地用作有机或水性介质中，优选水性介质，尤其牙膏中的增稠剂。

此外，按照本发明获得的二氧化硅还在沉淀二氧化硅的许多其它普通应用领域中证明是有用的，例如用于生产漆料或纸。它们已经证明可特别有利地用作食品或化妆品组合物中的载体。

因为它们的盐含量低，所以用本发明的方法获得的二氧化硅还特别适合于草药药物领域。本发明的二氧化硅因此特别适合作为药物组合物中的填料、载体和/或赋型剂。本发明尤其还涉及本发明的二氧化硅在该方面的应用，以及由此获得的药物组合物。

通过以下阐述的多个实施例可以更加清楚本发明的主题和优点。

#### 实施例 1

将 14,000g 水和 630g 的硅酸钠水溶液 (236g/l, 按  $\text{SiO}_2$  当量计) 引入到装有控制温度和 pH 的系统以及具有三叶螺旋桨的搅拌系统的反应器中, 所用硅酸钠的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比 (wr) 是 3.46。

在开始搅拌 (250rpm) 之后, 将这样形成的原料加热到 95℃, 以及通过添加 80g/l 的硫酸的水溶液 (61g/min 的平均流速) 在 11 分钟将 pH 调至 7.5。

一旦达到 7.5 的 pH, 以 48g/min 的恒定流速连续添加 4,320g 的按  $\text{SiO}_2$  当量计 236g/l 的硅酸钠水溶液 (wr=3.46) (添加持续时间: 90 分钟), 通过将 80g/l 的硫酸水溶液加入到该介质中将该介质的 pH 保持在等于 7.5 的值 (不超出 0.1pH 单位), 其中流速根据所测得的介质的 pH 的变化来监控。总共, 将 4,770g 硫酸溶液加入到介质中, 这对应于 53g 的所添加的硫酸溶液/分钟的平均流速。

在 90 分钟的添加之后, 不再添加硅酸盐, 以及添加酸, 直到反应介质的 pH 稳定在 3.4。然后让该溶液在搅拌的同时熟化 5 分钟。

所得浆料然后用平面过滤器过滤, 所得滤饼在等于 5 的 pH 下机械分裂, 然后通过喷雾来干燥。

所得干燥的二氧化硅显示了以下物理化学特性:

粉料的 pH: 5.5

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  含量: 0.2 质量% (基于干态物质的总质量)

CTAB 比表面积:  $160\text{m}^2/\text{g}$

BET 比表面积:  $160\text{m}^2/\text{g}$

在 1,000℃ 下的熔损: 4.9%

在 1,000℃ 下处理 2 小时之后的残留水含量: 2.6%

吸水率 (根据本发明的定义): 5.5%

## 实施例 2

将 14,000g 水和 450g 的硅酸钠水溶液 (236g/l, 按  $\text{SiO}_2$  当量计) 引入到装有控制温度和 pH 的系统以及具有三叶螺旋桨的搅拌系统的反应器中, 所用硅酸钠的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比 (wr) 是 3.46。

在开始搅拌(250rpm)之后,将这样形成的原料加热到98℃,以及通过添加80g/l的硫酸的水溶液(61g/min的平均流速)在11分钟内将pH调至7.5。

一旦达到7.5的pH,以35g/min的恒定流速连续添加3,150g的按SiO<sub>2</sub>当量计236g/l的硅酸钠水溶液(wr=3.46)(添加持续时间:90分钟),通过将80g/l的硫酸水溶液加入到该介质中将该介质的pH保持在等于7.5的值(不超出0.1pH单位),其中流速根据所测得的介质的pH的变化来监控。总共,将3,510g硫酸溶液加入到介质中,这对应于39g所添加的硫酸溶液/分钟的平均流速。

在90分钟的添加之后,不再添加硅酸盐,以及添加酸,直到反应介质的pH稳定在3.4。然后让该溶液在搅拌的同时熟化5分钟。

所得浆料然后用平面过滤器过滤,所得滤饼在等于5的pH下机械分裂,然后通过喷雾来干燥。

所得干燥的二氧化硅显示了以下物理化学特性:

粉料的pH: 5.2

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量: 0.3质量%(基于干态物质的总质量)

CTAB比表面积: 164m<sup>2</sup>/g

BET比表面积: 165m<sup>2</sup>/g

在1,000℃下的煅损: 4.8%

在1,000℃下处理2小时之后的残留水含量: 2.6%

吸水率(根据本发明的定义): 5.5%

### 实施例3

将11,000g水和630g的硅酸钠水溶液(236g/l,按SiO<sub>2</sub>当量计)引入到装有控制温度和pH的系统以及具有三叶螺旋桨的搅拌系统的反应器中,所用硅酸钠的SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O重量比(wr)是3.46。

在开始搅拌(250rpm)之后,将这样形成的原料加热到95℃,以及通过添加80g/l的硫酸的水溶液(61g/min的平均流速)在11分钟将pH调至7.5。

一旦达到 7.5 的 pH，以 48g/min 的恒定流速连续添加 4,320g 的按  $\text{SiO}_2$  当量计 236g/l 的硅酸钠水溶液 ( $w_r=3.46$ ) (添加持续时间: 90 分钟)，通过将 80g/l 的硫酸水溶液加入到该介质中将该介质的 pH 保持在等于 7.5 的值 (不超出 0.1pH 单位)，其中流速根据所测得的介质的 pH 的变化来监控。总共，将 4,770g 硫酸溶液加入到介质中，这对应于 53g 的所添加的硫酸溶液/分钟的平均流速。

在 90 分钟的添加之后，不再添加硅酸盐，以及添加酸，直到反应介质的 pH 稳定在 3.4。然后让该溶液在搅拌的同时熟化 5 分钟。

所得浆料然后用平面过滤器过滤，所得滤饼在等于 5 的 pH 下机械分裂，然后通过喷雾来干燥。

所得干燥二氧化硅显示了以下物理化学特性：

粉料的 pH: 5.4

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  含量: 0.2 质量% (基于干态物质的总质量)

CTAB 比表面积:  $110\text{m}^2/\text{g}$

BET 比表面积:  $126\text{m}^2/\text{g}$

在  $1,000^\circ\text{C}$  下的熔损: 5.1%

在  $1,000^\circ\text{C}$  下处理 2 小时之后的残留水含量: 2.7%

吸水率 (根据本发明的定义): 5.2%

#### 实施例 4

将 14,000g 水和 450g 的硅酸钠水溶液 (236g/l, 按  $\text{SiO}_2$  当量计) 引入到装有控制温度和 pH 的系统以及具有三叶螺旋桨的搅拌系统的反应器中，所用硅酸钠的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比 ( $w_r$ ) 是 3.46。

在开始搅拌 (250rpm) 之后，将这样形成的原料加热到  $95^\circ\text{C}$ ，以及通过添加 80g/l 的硫酸的水溶液 (61g/min 的平均流速) 在 11 分钟将 pH 调至 7.5。

一旦达到 7.5 的 pH，以 35g/min 的恒定流速连续添加 3,150g 的按  $\text{SiO}_2$  当量计 236g/l 的硅酸钠水溶液 ( $w_r=3.46$ ) (添加持续时间: 90 分钟)，通过将 80g/l 的硫酸水溶液加入到该介质中将该介质的 pH 保

持在等于 7.5 的值（不超出 0.1pH 单位），其中流速根据所测得的介质的 pH 的变化来监控。总共，将 3,500g 硫酸溶液加入到介质中，这对应于 40g 所添加的硫酸溶液/分钟的平均流速。

在 90 分钟的添加之后，不再添加硅酸盐，以及添加酸，直到反应介质的 pH 稳定在 3.4。然后让该溶液在搅拌的同时熟化 5 分钟。

所得浆料然后用平面过滤器过滤，所得滤饼在等于 5 的 pH 下机械分裂，然后通过喷雾来干燥。

所得干燥的二氧化硅显示了以下物理化学特性：

粉料的 pH: 5.4

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量: 0.2 质量%（基于干态物质的总质量）

CTAB 比表面积: 121m<sup>2</sup>/g

BET 比表面积: 131m<sup>2</sup>/g

在 1,000°C 下的煅损: 5.4%

在 1,000°C 下处理 2 小时之后的残留水含量: 2.7%

吸水率（根据本发明的定义）: 5.2%

#### 实施例 5

将 950L 水和 33L 硅酸钠水溶液（236g/l，按 SiO<sub>2</sub> 当量计）引入到装有控制温度和 pH 的系统以及具有三叶螺旋桨的搅拌系统的反应器中，所用硅酸钠的 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 重量比（wr）是 3.46。

在开始搅拌（250rpm）之后，将这样形成的原料加热到 95°C，以及通过添加 80g/l 的硫酸的水溶液（219L/h 的平均流速）在 11 分钟内将 pH 调至 7.5。

一旦达到 7.5 的 pH，以 205L/h 的恒定流速连续添加 290L 的按 SiO<sub>2</sub> 当量计 236g/l 的硅酸钠水溶液（wr=3.46）（添加持续时间：85 分钟），通过将 80g/l 的硫酸水溶液加入到该介质中将该介质的 pH 保持在等于 7.5 的值（不超出 0.2pH 单位），其中流速根据所测得的介质的 pH 的变化来监控。总共，将 375L 硫酸溶液加入到介质中，这对应于 265L 的所添加的硫酸溶液/分钟的平均流速。



在 85 分钟的添加之后，不再添加硅酸盐，以及添加酸，直到反应介质的 pH 稳定在 3.4。然后让该溶液在搅拌的同时熟化 5 分钟。

所得浆料然后用平面过滤器过滤，所得滤饼在等于 5 的 pH 下机械分裂，然后通过喷雾来干燥。

所得干燥的二氧化硅显示了以下物理化学特性：

粉料的 pH: 5.1

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量: 0.28 质量% (基于干态物质的总质量)

CTAB 比表面积: 157m<sup>2</sup>/g

BET 比表面积: 165m<sup>2</sup>/g

在 1,000℃ 下的熔损: 5.4%

在 1,000℃ 下处理 2 小时之后的残留水含量: 3.1%

吸水率 (根据本发明的定义): 5.7%