



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195138.1

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1115295C

[22] 申请日 1997.4.24 [21] 申请号 97195138.1

[30] 优先权

[32] 1996.5.31 [33] US [31] 08/657,730

[86] 国际申请 PCT/US97/06561 1997.4.24

[87] 国际公布 WO97/45365 英 1997.12.4

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.30

[71] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 J·L·伯伊尔 T·G·克里瓦克

R·C·王 L·E·琼斯

审查员 阎 娜

[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 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 非晶形沉淀氧化硅

[57] 摘要

可以用于形成蓄电池隔板的具有非常低的电阻率的非晶形沉淀氧化硅，其特征在于：(a) 其 CTAB 表面积为 140 - 185 平方米/克；(b) 其 DBP 吸油率为 210 - 310 立方厘米/100 克；(c) 其平均终颗粒尺寸为 10 - 18 纳米；(d) 其总浸入体积为 2.6 - 4 立方厘米/克；以及(e) 对于直径为 20 - 100 纳米的孔隙，其浸入体积为 0.9 - 2 立方厘米/克。

ISSN 1008-4274

- 1.非晶形沉淀氧化硅，其特征在于：
 - (a) 其 CTAB 表面积为 140 - 185 平方米/克；
 - (b) 其 DBP 吸油率为 210 - 310 立方厘米/100 克；
 - (c) 其平均终颗粒尺寸为 10 - 18 纳米；
 - (d) 其总浸入体积为 2.6 - 4 立方厘米/克； 以及
 - (e) 对于直径为 20 - 100 纳米的孔隙，其浸入体积为 0.9 - 2 立方厘米/克。
- 2.权利要求 1 所说的非晶形沉淀氧化硅，其特征在于其 SR_{10} 小于 $0.025 \Omega \cdot m$ 。
- 3.权利要求 1 所说的非晶形沉淀氧化硅，其特征在于其 SR_{20} 小于 $0.037 \Omega \cdot m$ 。
- 4.权利要求 1 所说的非晶形沉淀氧化硅，其特征在于：
 - (a) 其 DBP 吸油率为 230 - 310 立方厘米/100 克；
 - (b) 其平均终颗粒尺寸为 12 - 17 纳米；
 - (c) 其总浸入体积为 2.9 - 4 立方厘米/克；
 - (d) 其 SR_{10} 小于 $0.023 \Omega \cdot m$ ；
 - (e) 其 SR_{20} 小于 $0.036 \Omega \cdot m$ 。
- 5.权利要求 1 所说的非晶形沉淀氧化硅，其特征在于：
 - (a) 其 CTAB 表面积为 160 - 185 平方米/克；
 - (b) 其 DBP 吸油率为 250 - 310 立方厘米/100 克；
 - (c) 其平均终颗粒尺寸为 13 - 16 纳米；
 - (d) 其总浸入体积为 2.9 - 3.8 立方厘米/克；
 - (e) 对于直径为 20 - 100 纳米的孔隙，其浸入体积为 0.9 - 1.5 立方厘米/克；
 - (f) 其 SR_{10} 小于 $0.021 \Omega \cdot m$ ； 以及
 - (g) 其 SR_{20} 小于 $0.035 \Omega \cdot m$ 。

非晶形沉淀氧化硅

非晶形氧化硅用作微孔聚合蓄电池隔板成分是人们已知的。例如参见 US3351495, 3696061, 3798294, 4024323, 4210709, 4237083, 4331622, 4335193, 4648417, 4681750 和 4734229。对于蓄电池隔板来说,其最为重要的特点是其低电阻率。蓄电池隔板的电阻率由多个因素决定,包括但不限于制造材料本身及其比例、其物理尺寸(其中厚度特别重要)、孔隙率和孔隙的类型和数量。

现已发现可以用于形成具有非常低的电阻率的蓄电池隔板的非晶形沉淀氧化硅。因此本发明的非晶形沉淀氧化硅,其特征在于(a)其 CTAB 表面积为 140 - 185 平方米/克; (b) 其 DBP 吸油率为 210 - 310 立方厘米/100 克; (c) 其平均终颗粒尺寸为 10 - 18 纳米; (d) 其总浸入体积为 2.6 - 4 立方厘米/克; 以及 (e) 对于直径为 20 - 100 纳米的孔隙,其浸入体积为 0.9 - 2 立方厘米/克。

虽然这两种均是氧化硅,但重要的是将非晶形沉淀氧化硅与硅胶区别开,因为这些不同的材料具有不同的性能。可以参见 R.K.Iler, 氧化硅化学, John Wiley & Sons, New York (1979), 国会图书馆目录号 No. QD 181.S6144。特别是参见其中的 P15 - 29、172 - 176、218 - 233、364 - 365、462 - 465、554 - 564 和 578 - 579。

硅胶通常通过用酸酸化可溶金属硅酸盐,一般是硅酸钠的水溶液而在低 pH 值下工业化生产得到。所用的酸通常是一种强无机酸,如硫酸或盐酸,尽管有时也可采用二氧化碳。由于凝胶相与周围的液相之间比重基本上没有差别,尽管粘度较低,但凝胶相不会析出,也就是说不会沉淀出来。硅胶可以说成是一种不会沉淀的、粘滞的、刚性的、胶态非晶形氧化硅相连颗粒的三维网络。亚分散的状态由较大的固体到亚微观的颗粒,并且水合的程度由几乎无水的氧化硅到松软的含有 100 份水/份氧化硅重量的凝胶,虽然很少采用其高度水化的形式。

非晶形沉淀氧化硅通常通过将可溶金属硅酸盐（一般是碱金属硅酸盐，如硅酸钠）和酸组合在一起而制备，从而在弱碱性溶液中使胶体颗粒长大并且通过所形成的可溶解的碱金属硅酸盐的碱金属离子而凝结。可以采用多种酸，包括无机酸和/或二氧化碳。在无促凝剂的情况下，氧化硅不会在任何 pH 下从溶液中沉淀出来。用来进行沉淀的促凝剂可以是在形成胶体氧化硅颗粒过程中产生的可溶碱金属盐，可以是加入的电解质，如可溶的无机或有机盐，也可以是两者的结合。

非晶形沉淀氧化硅可以说成是胶体非晶形氧化硅最终颗粒的沉淀集合体，该氧化硅在制备过程中任何时刻均不能作为宏观凝胶存在。集合体的尺寸和水合的程度可以在较大范围内变化。

非晶形沉淀氧化硅粉末与以通常方式粉末化、具有更多的开放结构，即较高的比孔体积的硅胶不同。但是，采用氮作为吸附物、用 Brunauer, Emmett, Teller(BET)方法测得的沉淀氧化硅的比表面积常常低于硅胶的。

生产过程中参数和/或条件的变化会使所产生的沉淀氧化硅的类型发生变化。虽然它们从广义上来说均是非晶形沉淀氧化硅，但是，各种非晶形沉淀氧化硅常常在物理性能以及有时在化学性能上存在明显不同，这些性能上的差异是很重要的，它们常常使其中的某一种特别适用于特定的目的，又能兼用于另一种目的，而另一种特别适用于其它的目的，又能兼用于第一种目的。

本发明的非晶形沉淀氧化硅的 CTAB 表面积可以变化，但是，在绝大多数情况下，其 CTAB 表面积为 140 - 185 平方米/克。优选地为 160 - 185 平方米/克。当用于本发明的说明书和权利要求书中时，非晶形沉淀氧化硅的 CTAB 表面积是根据下列过程测得的 CTAB 表面积：采用上部加料天平，称量 11.0 克十六烷基三甲基溴化铵（也称为 CTAB 和十六烷基三甲基溴化铵），[CAS 57 - 09 - 0]至最接近十分之一毫克并且记录该重量 C，用克表示。在容量瓶中将称出的 CTAB 溶解在蒸馏水中并且用蒸馏水稀释至 2 升，形成标准的 CTAB 溶液，在使用前将该溶液在黑暗中存放至少 12 天。采用上部加料天平，称出 3.70 克 Aerosol®OT 二

(2-乙基己基)硫代琥珀酸钠[CAS 577 - 11 - 7] (American Cyanamid Co., Wayne, NJ)。在容量瓶中将称出的 Aerosol®OT 二(2-乙基己基)硫代琥珀酸钠溶解在蒸馏水中并且用蒸馏水稀释至 2 升, 形成标准的 Aerosol® OT 溶液, 在使用前将该溶液在黑暗中存放至少 12 天。制备后标准的 CTAB 溶液和标准的 Aerosol® OT 溶液的适用存放时间为 2 个月。采用滴定管, 将 10.0 毫升 CTAB 标准溶液转移到 250 毫升带有搅拌棒的锥形烧瓶中。而后向该烧瓶中加入 30 毫升氯仿、50 毫升蒸馏水、15 滴 0.02% 溴酚兰指示水溶液以及 1 滴 1N 氢氧化钠水溶液。在剧烈搅拌但最少飞溅的同时, 用来自 50 毫升滴定管的标准的 Aerosol®OT 溶液滴定出锥形烧瓶中的内容物, 以快速滴定速度开始滴定(关闭阀从不敞开)至大约 25 - 30 毫升, 而后更为缓慢地滴定至终点, 该终点发生在约 37.5 毫升处。靠近终点时的特征在于整体出现奶状兰色。而后当更接近终点时, 底部的氯仿层变成深兰色, 而上部含水层变成丁香或紫色。就在终点前, 整个混合物变成透明状(即轻“乳状”)并且底层变成很深的兰色。采用洗涤瓶, 将烧瓶内部用不到 25 毫升的蒸馏水冲洗。增加搅拌速度, 以恢复剧烈混合, 从而使两种液相有效接触。在终点之前, 在每一次滴加滴定液之后至少隔开 10 秒钟。经常停止搅拌, 以使物相分开, 从而使分析人员搞清楚颜色的变化, 而后恢复剧烈搅拌。在终点时, 底部物相完全没有颜色并且呈现出无色或乳白色的外观, 而上层物相是深紫色。将该过程至少进行两次并且记录每一次滴定所用的标准 Aerosol® OT 溶液的平均体积, V_1 。将 200 毫升宽嘴玻璃瓶称重并且将大约 0.500 克氧化硅试样(处于接收时的状态, 未干燥)放在该瓶中并称量至接近 0.1 毫克。记录该氧化硅样品的重量, S 。将 100 毫升标准的 CTAB 溶液移到该瓶中并且小心地加入搅拌棒。由于与 100 毫升移液管相比更容易控制液体量, 因此优选地采用 50 毫升移液管, 填充和移送两次。将盖子旋紧在瓶子上并且轻轻地搅拌内容物达 15 分钟, 不进行 pH 调整。将一个 pH 电极放入瓶中的溶液中并且重新进行轻微的搅拌。采用滴加的 1N 氢氧化钠水溶液将 pH 值调节到 9.0-9.5, 在 pH 值稳定在 9.0-9.5 之间之前, 大约需要 5 滴 1N 氢氧化钠溶液。当该 pH 值稳定在 9.0-9.5 之间以后, 用铝

箔或类似的物质覆盖在瓶子的顶部以防止蒸发损失。将该混合物在 pH9.0-9.5 下轻轻搅拌 1 小时。将该氧化硅-液体混合物移送到离心管中，通过在上部加料天平上称重而称出它们的重量。将该混合物离心 30 分钟，从而产生透明的离心液。将透明的离心液小心地用滴定管取出并且移送到小玻璃瓶中。采用移液管，将 10.0 毫升离心液移送到含有搅拌棒的 250 毫升锥形玻璃烧瓶中。而后，向该烧瓶中加入 30 毫升氯仿、50 毫升蒸馏水和 15 滴 0.02 % 溴酚兰指示水溶液。采用与在滴定标准 CTAB 溶液相同的过程并且至相同的终点，用来自 50 毫升滴定管的标准 Aerosol®OT 溶液滴定该锥形烧瓶中的内容物。记录所用的标准 Aerosol®OT 溶液，V₂。将小玻璃瓶（不加盖）在炉中加热到 105 °C 达 2 小时并且在干燥器中冷却。将重量记录到接近 0.1 毫克。将大约 1 克氧化硅样品加入到瓶中并且将重量记录到接近 0.1 毫克。将瓶子和样品在 105 °C 下在炉中加热 2 小时。将含有样品的瓶子从炉中取出，立刻加盖，并且在干燥器中冷却。当冷却到室温时，除去盖子并且将含有样品的瓶子的重量记录到接近 0.1 毫克。从样品的重量中扣除瓶子的皮重并且记录加热前氧化硅的重量 A 克，以及加热后氧化硅的重量 B 克。根据下列等式计算 CTAB 表面积（干基），A_{CTAB}，用平方米/克表示：

$$A_{CTAB} = \frac{(V_1 - V_2) (C) (A) (28.92)}{(V_1) (S) (B)}$$

本发明的非晶形沉淀氧化硅的 DBP 吸油率可以在较大的范围内变化。在许多情况下，DBP 吸油率为 210 - 310 立方厘米/100 克（cm³/100g）。DBP 吸油率常常为 230 - 310 立方厘米/100 克。优选地为 250 - 310 立方厘米/100 克。用于本发明的说明书和权利要求书中时，颗粒的 DBP 吸油率是根据 ASTM D 2414 - 93、采用邻苯二甲酸二丁酯[CAS 84 - 74 - 2]作为吸附物和 E 型吸附测定仪测定的，其过程的改变之处如下：（1）将没有进一步干燥的重量为 12.5 ± 0.1 克氧化硅样品加入到 E 型吸附测定仪中，（2）采用 Ohaus®水份天平（Ohaus

Corporation, Florham Park, NJ) 测定重量为 10 - 11 克的另一种氧化硅样品中的水份含量, 其温度和时间设定为 160 °C 和 10 分钟, (3) DBP 吸油率根据下列等式计算:

$$OA = 100V/S + 3.9 (M - 1.7)$$

其中:

OA 是 DBP 吸油率, $\text{cm}^3/100\text{g}$,

V 是所用的邻苯二甲酸二丁酯的体积, cm^3 ,

S 是氧化硅样品的重量, g, 以及

M 是水份的含量, 以 H_2O 的百分重量计。

非晶形沉淀氧化硅可以是最终颗粒的聚集体、聚集体的结块或其组合的形式。本发明的非晶形沉淀氧化硅的平均最终颗粒尺寸(不管最终的颗粒是聚集的和/或结块的)可以在相当大的范围内变化, 但通常为 10 - 18 纳米。常常该平均最终颗粒尺寸为 12 - 17 纳米, 优选地为 13 - 16 纳米。当用于本文中以及权利要求书中时, 平均最终颗粒尺寸是通过采用透射电子显微镜分析由至少 256 颗仔细确定的最终颗粒的直径并且计算经过分析的直径的数学平均值而确定的。

本发明的总浸入体积可以在较宽的范围变化。但是, 在许多情况下, 总的浸入体积为 2.6-4 立方厘米/克, 总的浸入体积常常为 2.9 - 4 立方厘米/克。优选地总的浸入体积为 2.9 - 3.8 立方厘米/克。

对于直径为 20 - 100 纳的孔隙来说, 本发明的非晶形沉淀氧化硅的浸入体积也可以在较宽的范围变化。在多种情况下, 直径为 20 - 100 纳米的孔隙的浸入体积为 0.9-2 立方厘米/克。优选地直径为 20 - 100 纳米的孔隙的浸入体积为 0.9-1.5 立方厘米/克。

两种浸入体积均通过采用自动扫描水银孔隙测定仪 (Quantachrome Corp.) 的水银孔隙测定法、根据所附的操作说明书进行测定。在操作孔隙测定仪时, 在高压范围(由约 103 千帕斯卡绝对值到约 227 兆帕斯卡绝对值)进行扫描。总的浸入体积是在上述高压扫描过程中浸入到非晶形沉淀氧化硅中的水银的总体积除以构成试验中样品的非晶形沉淀氧化硅的质量。其它的浸入体积是直径为 20 - 100 纳米的孔隙

的体积除以构成试验中样品的非晶形沉淀氧化硅的质量。

采用标准的蓄电池隔板配方和标准的制备蓄电池隔板的工艺来测定本发明的非晶形沉淀氧化硅的电性能，其内容如下所说：

以示于表 1 中的数量将组分在 Henschel®高强度混合器中混合，形成一种干燥混合物。

表 1

<u>组分</u>	<u>体积%量</u>
氧化硅	69.8
UHMWPE (1)	8.4
润滑剂 (2)	0.2
抗氧化剂 (3)	0.1
碳黑/聚乙烯 (4)	0.6

(1) UHMWPE = 超高分子量聚乙烯，GUR 413，Hoechst Celanese Corp.

(2) Petrac®CZ81，Synpro Corp.

(3) Irganox®B215,Ciba-Geigy Corp.

(4) Polyblak®1850,A.Schulman,Inc.

标准蓄电池隔板配方通过将 79.1 份体积上述干燥混合物与 21.5 份体积 Shellflex®3681 操作油 (Shell Chemical Co.) 在 Henschel®高强度混合器中混合而形成。最终的混合物是自由流动的粉末形式。将最终的混合物加入到 C.W.Brabender 圆锥对旋双螺旋挤出机中。挤出机长度与直径比为 17/1。喂料口处的螺旋机直径为 42 毫米，而在挤出机的出口处为 25 毫米。挤出机筒由三个温度区域组成。挤出混合物加料口位于第一个温度区之前。在挤出过程中将外加的 Shellflex®3681 操作油加入到第一温度区中，以使挤出产物中的总油量达到 64 - 65 % 重量。气氛排出位于第二温度区中。由该筒排出的挤出物进入排料口为 1.524 毫米的 10.15 厘米宽的板模具中。丝网滤板为 14/60/14 目。挤出温度为 215 ℃。处理量为 7.71 公斤/小

时。挤出物以 3.66 米/分钟的速度压延成 0.203 毫米厚、15.24 厘米宽的板。将挤出的板冷却。

然后将冷却的板模切成长方形的板，其长度为 12.7 厘米(机器方向)，宽度为 11.4 厘米(横向)。将长方形的板取出，在 12 % 重量 Shellflex®3631 操作油和 88 % 重量正己烷的混合物中萃取平衡，然后在室温下空气干燥。

将某些干燥长方形用正己烷中萃取，在水中煮沸 10 分钟，浸泡在电池酸 (1.280 ± 0.005 克硫酸/毫升) 中达 20 分钟，而后测定其电阻率。该结果是标准的 10 分钟煮沸电阻率，简称为“SR₁₀”并用单位欧姆·米 ($\Omega \cdot m$) 表示。由于该值是在标准的条件下获得的，因此它是用于蓄电池隔板配方中的非晶形沉淀氧化硅的特性。

将其它的干燥长方形在 26.5 ± 0.5 °C 的温度下浸泡在电池酸 (1.280 ± 0.005 克硫酸/毫升) 中达 20 分钟，而后测定其电阻率。该结果是标准的 20 分钟浸泡电阻率，简称为“SR₂₀”并用单位欧姆·米 ($\Omega \cdot m$) 表示。由于该值是在标准的条件下获得的，因此它是用于蓄电池隔板配方中的非晶形沉淀氧化硅的特性。

采用 Palico Model 9000 - 9001 Test Bath 在恒定的温度水浴 (26.5 ± 0.5 °C) 和 Palico Model 100-2 系统 (Palico instrument Laboratories, Circle Pines, Minnesota) 中，根据操作说明测定长方形的电阻率。由于这些值是在标准条件下获得的，因此它们是用于蓄电池隔板配方中非晶形沉淀氧化硅的特性。

标准的 10 分钟煮沸电阻率可以变化，但优选地该值较低。在绝大多数情况下，本发明的非晶形沉淀氧化硅的特征在于其 SR₁₀ 小于 $0.025 \Omega \cdot m$ 。SR₁₀ 常常小于 $0.023 \Omega \cdot m$ 。优选地 SR₁₀ 低于 $0.021 \Omega \cdot m$ 。

与其类似，标准的 20 分钟浸泡电阻率可以变化，但优选地该值较低。通常，本发明的非晶形沉淀氧化硅的特征在于其 SR₂₀ 小于 $0.037 \Omega \cdot m$ 。SR₂₀ 常常小于 $0.036 \Omega \cdot m$ 。优选地 SR₂₀ 低于 $0.035 \Omega \cdot m$ 。

本发明的非晶形沉淀氧化硅可以通过下列方法制得，该方法包括：

(a) 形成一种外加硅酸钠水溶液，该溶液含有 50 - 120 克 Na₂O/升，

其 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3 - 3.4；(b) 形成一种起始硅酸钠水溶液，该溶液含有 50 - 120 克 Na_2O /升，其 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3 - 3.4；(c) 向反应器中加入室温水，该反应器带有主搅拌器和辅助高速搅拌器，后者位于加入酸的位置附近；(d) 当反应器中的水量足够高从而可以用主搅拌器搅拌时，将起始硅酸钠水溶液和水加入到反应器中，同时搅拌，以形成第二种硅酸钠水溶液，该溶液含有 1.5 - 7 克 Na_2O /升，其 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3 - 3.4；(e) 将新鲜的蒸汽喷入到第二种硅酸钠水溶液中，在 70 - 90 °C 的温度下形成第三种硅酸钠溶液；(f) 在 90 分钟时间里在将温度保持在 70 - 90 °C 下的同时，在酸加入位置处将酸和外加的硅酸钠溶液在主搅拌和辅助高速搅拌的同时加入到第三种硅酸钠溶液中，从而使 Na_2O 浓度保持在 1.5-7 克 Na_2O /升并且以第三种硅酸钠溶液中硅酸钠量的 2 - 26 倍加入硅酸钠；(g) 任选地在关闭辅助高速搅拌器的情况下将反应混合物停放 0 - 130 分钟；(h) 开动高速搅拌器并且加入酸，直到反应混合物的 pH 为 3 - 4.5；(i) 过滤并冲洗，使最终的硅酸钠浓度为 2 % 重量或更低（基于干重）；以及 (j) 将洗涤后的非晶形沉淀氧化硅干燥。

用于该过程的酸可以在较宽的范围内变化。通常，在步骤 (f) 中加入的酸应足够强，以中和碱金属硅酸盐并且使氧化硅沉淀。在步骤 (h) 中加入的酸应足够强，以使 pH 值降低到所需的范围内。在各种酸加入步骤中加入的酸可以相同也可以不同，但优选地是相同的。可以采用一种弱酸，如通过将二氧化碳导入反应混合物中而产生的碳酸，以使氧化硅沉淀，但当需要将 pH 降低到 7 以下时，在步骤 (h) 中必须采用强酸。优选地在整个过程中采用强酸。强酸的例子包括硫酸、盐酸、硝酸、磷酸和乙酸。优选的是强无机酸，如硫酸、盐酸、硝酸和磷酸；特别优选的是硫酸。

步骤 (i) 的冲洗可以通过本领域已知的用于冲洗固体的任何一种方法完成。这些方法的例子包括将水经过滤饼并且将沉淀的氧化硅重新在水中制浆，而后再将固体与液体分离。如果需要，可以采用一次冲洗循环，可以采用连续的多个冲洗循环。

步骤(j)的干燥可以通过一种或多种已知的技术来完成。举例来说,可以将沉淀的氧化硅在空气炉或在真空炉中干燥。优选地,将沉淀的氧化硅分散在水中并且在热空气柱中喷雾干燥。干燥的温度不是关键,但通常采用至少 400 °C 的温度。一般说来,干燥温度低于 800 °C。在绝大多数情况下,干燥持续进行,直到沉淀的氧化硅具有粉末的特性。通常干燥过的沉淀氧化硅不是绝对无水的,但含有不同数量的吸附水(1 - 7%重量),后者一部分取决于周围的相对湿度。吸附的水是采用设定在 160 °C 和 10 分钟的 Ohaus 湿度天平称出的重量为 10 - 11 克的氧化硅样品中除去的水。

可以采用的一个任选的步骤是尺寸降低。尺寸降低技术本身是已知的,例如可以通过研磨、粉末化以及流体能量磨。

在本发明的各个步骤中采用的搅拌的程度可以有较大的变化。在加入一种或多种反应物的过程中采用的搅拌至少应足以使该反应物和反应混合物完全分散,从而使反应物避免出现局部高浓度并且确保基本上均匀地沉积氧化硅,由此避免大规模的胶凝。在陈化过程中采用的搅拌至少应足以避免使固体沉降,从而确保使整个氧化硅颗粒基本上均匀发生氧化硅沉积,它不是在颗粒沉降层的上部或其附近的这些颗粒的上发生氧化硅沉积。搅拌的程度可以并且优选地高于这些最低要求。通常优选地是剧烈搅拌。

下面将参照实施例对本发明进行进一步描述,这些实施例仅仅是用来说明的,而不是要进行限制,其中所有的份均是重量份并且所有的百分比均是重量百分比,除非另有说明。

实施例

制备原料硅酸钠水溶液,其中含有约 70 克 Na_2O /升,其 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.2。向 100 升容器中加入 50.1 升用蒸汽蛇管加热到 56 °C 的去离子水,该容器配有加热蒸汽蛇管、硅酸钠溶液的入口、酸的入口、出口、主搅拌器和位于酸加入位置附近的辅助高速搅拌器。在 27.7 分钟时间内并且用主搅拌器进行搅拌的同时,加入 4.871 升原料硅酸钠水溶液,从而

使反应器中溶液中的 Na_2O 的浓度达到约 0.20 当量。将反应器中的溶液用蒸汽管加热到 $88\text{ }^\circ\text{C}$ 。在用两个搅拌器同时转动的同时在 90 分钟时间内，加入 15.832 升原料硅酸钠水溶液和 0.885 升 96 % 重量硫酸水溶液的各自液流。在完成加料以后，关闭辅助高速混合器并且将反应混合物在 pH9.7 下陈化 70 分钟，同时将温度保持在 $88\text{ }^\circ\text{C}$ 下。在陈化过程结束时，开动辅助高速混合器并且以 10.1 毫升/分钟的速度加入 96 % 重量硫酸水溶液，直到反应混合物的 pH 达到 3.8。将获得的料浆移送到几个大的直径为 32 厘米的瓷漏斗中并用去离子水进行冲洗，直到基于干基的硫酸钠含量为 0.4 % 重量。从漏斗中除去滤饼并且用少量加入的水通过搅拌而使其液化并且喷雾干燥。其产品是具有下列物理特性的非晶形沉淀氧化硅颗粒：

CTAB 表面积	176 平方米/克
DBP 吸油率	283 立方厘米/100 克
平均最终颗粒尺寸	13.7 纳米
总的浸入体积	3.5 立方厘米/克
直径为 20 - 100 纳米 的孔隙的浸入体积	0.98 立方厘米/克
平均颗粒尺寸	18.9 微米
SR ₁₀	0.0206 $\Omega \cdot \text{m}$
SR ₂₀	0.0331 $\Omega \cdot \text{m}$

尽管参照本发明的某些具体实施方案的特定细节描述了本发明，但是这些细节并不是要对本发明的范围进行限定，除非它们包含在所附的权利要求书中。