

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 1 月 5 日 (05.01.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/273192 A1

(51) 国际专利分类号:

C09C 1/36 (2006.01) *C08K 9/10* (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/137826

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 14 日 (14.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202110726812.4 2021年6月29日 (29.06.2021) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市

南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN).

(72) 发明人: 王宁(WANG, Ning); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。朱朋莉(ZHU, Pengli); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。孙蓉(SUN, Rong); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。杜晓蒙(DU, Xiaomeng); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。张磊聪(ZHANG, Leicong); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL

(54) Title: MODIFIED SILICA FILLER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种改性二氧化硅填料及其制备方法

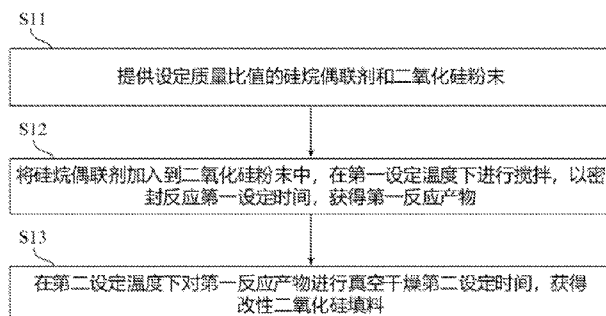


图 1

S11 Provide a silane coupling agent and a silica powder at a set mass ratio
S12 Add the silane coupling agent to the silica powder, stir same at a first set temperature, and seal and react same for a first set time to obtain a first reaction product
S13 Subject the first reaction product to vacuum drying at a second set temperature for a second set time to obtain a modified silica filler

(57) Abstract: Disclosed in the present application are a modified silica filler and a preparation method therefor. The preparation method comprises: providing a silane coupling agent and a silica powder at a set mass ratio; adding the silane coupling agent to the silica powder, stirring same at a first set temperature, and sealing and reacting same for a first set time to obtain a first reaction product; and subjecting the first reaction product to vacuum drying at a second set temperature for a second set time to obtain a modified silica filler. According to the above-mentioned solution, by means of stirring, in a sealed environment, the silica powder to which the silane coupling agent is added, the silica powder can be brought into in full contact with the silane coupling agent, such that the reaction of the two is sufficiently complete, so that the silane coupling agent can be fully used and the surface grafting amount of the silica powder can be greatly increased.

(57) 摘要: 本申请公开了一种改性二氧化硅填料及其制备方法, 其中, 该制备方法包括: 提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末; 将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中, 在第一设定温度下进行搅拌, 以密封反应第一设定时间, 获得第一反应产物; 在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间, 获得改性二氧化硅填料。上述方案, 通过在密封环境下对添加有硅烷偶联剂的二氧化硅粉末进行搅拌, 以使二氧化硅粉末能够充分地、与硅烷偶联剂进行接触, 进而使二者的反应足够完全, 以能够充分利用硅烷偶联剂, 大幅提高二氧化硅粉末的表面接枝量

PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市
西城区榆树馆胡同东口1层106, Beijing
100195 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种改性二氧化硅填料及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及化学工程技术领域，特别是涉及一种改性二氧化硅填料及其制备方法。

背景技术

[0002] 二氧化硅填料由于具有热膨胀系数低，热稳定和化学稳定性好等特点，已广泛应用于底部填充胶、环氧模塑料、绝缘胶膜等电子封装材料中。添加了二氧化硅填料的树脂材料，其热膨胀系数随二氧化硅填充量的增加而降低，但未经表面改性的二氧化硅填料在高填充情况下，容易因填料间的内聚和填料与树脂间较差的相容性导致体系粘度的升高和分层，从而造成复合材料的失效。为减少二氧化硅填料间的内聚和提高填料与树脂基体间的界面相容性，通常需要用硅烷偶联剂对二氧化硅进行表面改性，根据树脂类型接枝一些有机官能团。基于相似相溶原理，接枝的官能团与树脂具有良好的相容性，从而保证了填料在树脂中的分散稳定性。

发明概述

技术问题

[0003] 然而，现有的表面改性方法，如常压液相法（湿法）改性和干法改性，都存在表面接枝量不高的问题。其中，常压液相法（湿法）改性需要消耗大量有机溶剂，二氧化硅填料与硅烷偶联剂不能充分接触，反应不够完全，表面接枝量低；干法改性容易造成大量粉尘，二氧化硅填料与硅烷偶联剂不能充分接触，反应不够完全，表面接枝量低。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 本申请主要解决的技术问题是提供一种改性二氧化硅填料及其制备方法，以解决现有技术中的二氧化硅填料的改性方法存在表面接枝量不高的问题。

[0005] 为解决上述技术问题，本申请采用的一个技术方案是提供一种改性二氧化硅填

料的制备方法，该制备方法包括：提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末；将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物；在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，获得改性二氧化硅填料。

[0006] 其中，将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物，包括：将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，并加入设定容积的有机分散剂后，在第一设定温度下采用设定搅拌速度进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物。

[0007] 其中，提供设定重量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末之后，将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物之前，还包括：将二氧化硅粉末加热至第三设定温度；其中，第三设定温度低于第一设定温度；将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，包括：将硅烷偶联剂以喷雾的形式加入到二氧化硅粉末中。

[0008] 其中，将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物之后，在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，获得改性二氧化硅填料之前，还包括：采用设定离心转速分离出第一反应产物。

[0009] 其中，二氧化硅粉末的质量为0.5-5g，硅烷偶联剂与二氧化硅粉末的设定质量比值为0.1-0.5%。

[0010] 其中，二氧化硅粉末的平均粒径范围为0.2-5 μm 。

[0011] 其中，硅烷偶联剂为3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-环己基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种的混合物。

[0012] 其中，有机分散剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇中的一种或几种的混合物。

[0013] 其中，第一设定温度为120-180 $^{\circ}\text{C}$ ，第一设定时间为0.5-24h；第二设定温度为40-150 $^{\circ}\text{C}$ ，第二设定时间为2-5h。

[0014] 为解决上述技术问题，本申请采用的另一个技术方案是提供一种改性二氧化硅

填料，该改性二氧化硅填料由上述任一项所述的制备方法制成。

发明的有益效果

有益效果

[0015] 区别于现有技术，本申请中的改性二氧化硅填料的制备方法通过提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末，以将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，并密封反应第一设定时间，以使二氧化硅粉末能够充分地硅烷偶联剂进行接触，而反应足够完全，从而能够降低偶联剂的用量，以获得第一反应产物，不仅降低了制备成本，提高了经济效益，还能避免因过量添加偶联剂导致的二氧化硅分散性降低的现象；进一步地，在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，以获得改性二氧化硅填料，从而能够充分利用硅烷偶联剂获得改性二氧化硅填料，以大幅提高二氧化硅粉末的表面接枝量。

对附图的简要说明

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0017] 图1是本申请改性二氧化硅填料的制备方法第一实施方式的流程示意图；

[0018] 图2是本申请中二氧化硅与胺类硅烷偶联剂的反应示意图；

[0019] 图3是本申请改性二氧化硅填料的制备方法第二实施方式的流程示意图；

[0020] 图4是本申请一具体应用场景中二氧化硅填料以及经硅烷偶联剂改性的二氧化硅填料对应的漫反射红外透过率示意图；

[0021] 图5是图4中经硅烷偶联剂改性的二氧化硅填料反应前后的热重分析示意图；

[0022] 图6是本申请改性二氧化硅填料一实施方式的结构示意图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0023] 下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，均属于本申请保护的范围。

[0024] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式，除非上文清楚地表示其他含义，“多种”一般包含至少两种，但是不排除包含至少一种的情况。

[0025] 应当理解，本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0026] 应当理解，本文中使用的术语“包括”、“包含”或者其他任何变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括……”限定的要素，并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0027] 下面结合附图和实施方式对本申请进行详细说明。

[0028] 请参阅图1，图1是本申请改性二氧化硅填料的制备方法第一实施方式的流程示意图。在本实施方式中，该制备方法包括：

[0029] S11：提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末。

[0030] 可理解的，二氧化硅填料由于具有热膨胀系数低，热稳定和化学稳定性好等特点，已广泛应用于底部填充胶、环氧模塑料、绝缘胶膜等电子封装材料中。其中，添加了二氧化硅填料的树脂材料，其热膨胀系数随二氧化硅填充量的增加而降低，但未经表面改性的二氧化硅填料在高填充情况下，容易因填料间的内聚和填料与树脂间较差的相容性导致体系粘度的升高和分层，从而造成复合材料的失效。而为了减少二氧化硅填料间的内聚和提高填料与树脂基体间的界面

相容性，通常还需要采用硅烷偶联剂对二氧化硅进行表面改性，以根据树脂类型接枝一些有机官能团。基于相似相溶原理，接枝的官能团与树脂具有良好的相容性，从而保证了填料在树脂中的分散稳定性。

[0031] 具体地，提供合适份量的二氧化硅粉末，并以二氧化硅粉末的质量为基准，准备与其质量比值相适配的硅烷偶联剂。

[0032] 其中，该硅烷偶联剂具体是指在分子中具有两种以上不同反应基的有机硅单体，它能使有机材料与无机材料发生化学键合(偶联)。硅烷偶联剂的分子结构近似为正四面体形，硅原子位于顶点位置，连接三个烷氧基团(易水解基团)和一个功能基团(亲油基团)。

[0033] 在一可选的实施例中，在提供的二氧化硅粉末为0.5-5g时，可按与该二氧化硅粉末的质量比值，也即设定质量比值为0.1-5%配备相应的硅烷偶联剂。

[0034] 可选地，该二氧化硅粉末的平均粒径范围为0.2-5 μm 。

[0035] 可选地，该硅烷偶联剂为3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-环己基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KBM-403)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷等任意合理的硅烷偶联剂中的一种或几种的混合物，本申请对此不做限定。

[0036] S12: 将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物。

[0037] 进一步地，将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中进行混合，比如，依次将二氧化硅粉末和硅烷偶联剂放置于预先准备的三口烧瓶中，或其他任一合理的化学反应容器中后，进行密封，并对反应容器进行加热，而使硅烷偶联剂和二氧化硅粉末达到第一设定温度，并同时高速搅拌，以使硅烷偶联剂和二氧化硅粉末能够充分接触，而持续反应第一设定时间后，得到相应的第一反应产物。

[0038] 在一可选的实施例中，将二氧化硅粉末和硅烷偶联剂不分次序的加入到带特氟龙内衬的水热反应釜中，以通过该水热反应釜进行密封、加热，以将硅烷偶联剂和二氧化硅粉末加热至第一设定温度，并伴随搅拌持续反应第一设定时间后，获得第一反应产物。

[0039] 其中，该第一反应产物具体为二氧化硅与硅烷偶联剂发生脱水缩合反应后的改性产物。

[0040] 具体地，请参阅图2，图2是本申请中二氧化硅与胺类硅烷偶联剂的反应示意图。

[0041] 其中，二氧化硅表面存在有羟基，相邻羟基彼此以氢键结合，孤立的氢原子正电性强，易与负电性原子吸附，能够与含羟基化合物发生脱水缩合反应。将硅烷偶联剂加入二氧化硅粉末中进行反应时，硅烷偶联剂中的烷氧基能够与二氧化硅表面的羟基发生反应，脱去一个小分子醇，从而和二氧化硅以化学键连接，而分子式中的亲油基团（如氨基）能够与被填充聚合物分子链发生反应。

[0042] 可理解的，通过在硅烷偶联剂与二氧化硅粉末进行化学反应的过程中，在密封条件下，持续对其进行搅拌，以使二氧化硅粉末能够与硅烷偶联剂充分接触，而反应足够充分、完全，从而能够有效降低偶联剂的用量，以获得第一反应产物，且不仅能够降低相应的制备成本，提高经济效益，还能够避免因过量添加偶联剂导致的二氧化硅分散性降低的现象。

[0043] 可选地，第一设定温度为120-180℃，第一设定时间为0.5-24h。

[0044] S13：在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，获得改性二氧化硅填料。

[0045] 又进一步地，将第一反应产物分离出来，并使其维持在第二设定温度下进行真空干燥，以在对其真空干燥第二设定时间后，获得表面改性的二氧化硅填料。

[0046] 可理解的，该二氧化硅即为改性二氧化硅表面以硅烷偶联剂为起点发生原位聚合而形成化合物接枝改性的二氧化硅产品，以通过充分利用硅烷偶联剂获得改性二氧化硅填料，大幅提高二氧化硅粉末的表面接枝量。

[0047] 可选地，第二设定温度为40-150℃，第二设定时间为2-5h。

[0048] 进一步地，在一实施例中，上述S12具体还可以包括：将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，并加入设定容积的有机分散剂后，在第一设定温度下采用设定搅拌速度进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物。

[0049] 可理解的，为保证硅烷偶联剂与二氧化硅粉末进行的化学反应能够更均匀，也即为使得二氧化硅粉末的表面接枝量的分布更均匀，还可以在容置有硅烷偶联

剂和二氧化硅粉末的反应容器中，加入设定容积的有机分散剂，以在第一设定温度下采用设定搅拌速度对硅烷偶联剂、二氧化硅粉末以及有机分散剂进行搅拌，以使二氧化硅粉末和硅烷偶联剂在有机分散剂的作用下，充分并均匀地进行密封反应第一设定时间后，获得第一反应产物。

[0050] 可选地，有机分散剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇等任意合理的分散剂中的一种或几种的混合物，本申请对此不做限定。

[0051] 可选地，设定容积为20-200mL。

[0052] 可选地，设定搅拌速度为200-500r/min（转/分钟）。

[0053] 进一步地，在一实施例中，上述S12之后，S13之前，具体还可以包括：采用设定离心转速分离出第一反应产物。

[0054] 可理解的，硅烷偶联剂通常为液体状态，在其与二氧化硅粉末进行反应后，尤其是在硅烷偶联剂和二氧化硅粉末中加入有机分散剂进行反应后，还需要将相应的第一反应产物，从未参与反应的液态物质中分离出来，比如，通过高速离心旋转的方式进行固液分离，以将第一反应产物分离出来。

[0055] 可选地，该设定离心转速为6000-8000r/min。

[0056] 进一步地，在一实施例中，上述S13具体还可以包括：对第一反应产物进行真空抽滤，获得抽滤样品；使用纯水对抽滤样品洗涤三次，再使用乙醇对抽滤样品洗涤三次，获得洗涤后的样品；对洗涤后的样品进行真空干燥，获得改性二氧化硅填料；其中，控制干燥温度为40-150℃。

[0057] 进一步地，在一实施例中，上述S13之后，还可以包括：通过改性二氧化硅填料制成树脂组合物，或底部填充胶、环氧模塑料、绝缘胶膜等任一合理的电子封装材料中的一种，本申请对此不做限定。

[0058] 请参阅图3，图3是本申请改性二氧化硅填料的制备方法第二实施方式的流程示意图。本实施方式的改性二氧化硅填料的制备方法是图1中的改性二氧化硅填料的制备方法的一细化实施例的流程示意图，包括如下步骤：

[0059] S21：提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末。

[0060] 其中，S21与图1中的S11相同，具体请参阅S11及其相关的文字描述，在此不再赘述。

- [0061] S22: 将二氧化硅粉末加热至第三设定温度。
- [0062] 具体地, 将二氧化硅粉末加入到高速混料机中, 以对其进行预加热, 而使其达到第三设定温度, 以利于后续与硅烷偶联剂进行充分反应。其中, 该第三设定温度低于第一设定温度。
- [0063] 可选地, 该第三设定温度为90-110℃。
- [0064] S23: 将硅烷偶联剂以喷雾的形式加入到二氧化硅粉末中, 在第一设定温度下进行搅拌, 以密封反应第一设定时间, 获得第一反应产物。
- [0065] 进一步地, 将硅烷偶联剂采用喷雾的形式加入到二氧化硅粉末中, 以使其与二氧化硅粉末充分并均匀地进行接触、混合, 并将硅烷偶联剂和二氧化硅粉末加热至第一设定温度, 且伴随搅拌, 密封反应第一设定时间后, 获得第一反应产物。
- [0066] S24: 在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间, 获得改性二氧化硅填料。
- [0067] 其中, S24与图1中的S13相同, 具体请参阅S13及其相关的文字描述, 在此不再赘述。
- [0068] 为便于对本申请实施例进行理解, 本申请提供了以下非限制性实施例, 对本申请作进一步的详细说明。
- [0069] 实施例1
- [0070] 将0.5-5g二氧化硅粉末, 与二氧化硅粉末的质量百分比为0.1-5%的硅烷偶联剂以及20-50毫升的有机分散剂依次装置于带特氟龙内衬的100毫升水热反应釜中, 进行密封, 以在120-180℃, 并伴随200-500转/分钟的搅拌速度下, 反应0.5-24小时。
- [0071] 其中, 该二氧化硅平均粒径范围为0.2-5微米; 该硅烷偶联剂可以是3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-环己基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KBM-403)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷或带其他官能团的硅烷偶联剂中的一种或几种的混合物; 该有机分散剂可以是甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇中的一种或几种的混合物。

[0072] 进一步地，将水热反应的产物通过6000-8000转/分钟的高速离心分离出来，并将离心得到的产物通过40-150℃，2-5小时的真空干燥得到最终表面改性的二氧化硅填料。

[0073] 实施例2

[0074] 将0.5g平均粒径300纳米的二氧化硅粉末，与二氧化硅粉末的质量百分比为3%的KBM-403（ γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷）硅烷偶联剂，200毫升的乙醇添加至500毫升的三口烧瓶中，通过油浴或加压水浴，也即将密封的三口烧瓶置于热水或热油中，以通过热水或热油对三口烧瓶内部的KBM-403和二氧化硅粉末进行加热，以使其达到150℃，并在400转/分钟的搅拌速度以及18摄氏度冷水回流条件下，使二氧化硅粉末与KBM-403硅烷偶联剂反应24小时；将反应的产物通过6000转/分钟的高速离心分离出来；将离心产物通过150℃，5小时的真空干燥得到最终表面改性的二氧化硅填料，其中，改性二氧化硅填料的TGA（热重分析）失重率为0.23%。

[0075] 实施例3

[0076] 将0.5g平均粒径300纳米的二氧化硅粉末加入高速混料机，并预热至110摄氏度；以喷雾形式加入与二氧化硅粉末的质量百分比为3%的KBM-403硅烷偶联剂，然后将二氧化硅粉末和KBM-403加热至150℃，并保持400转/分钟搅拌速度进行反应1小时，其中，相应的反应的产物的TGA失重率为0.34%。

[0077] 实施例4

[0078] 将0.5g二氧化硅粉末，与二氧化硅粉末的质量百分比为3%的KBM-403硅烷偶联剂以及20毫升的乙醇密封于带特氟龙内衬的100毫升水热反应釜中，在150摄氏度、400转/分钟搅拌速度下反应24小时；将水热反应的产物通过6000转/分钟的高速离心分离出来；将离心产物通过150摄氏度，5小时的真空干燥得到最终表面改性的二氧化硅填料，填料的TGA失重率为0.75%。

[0079] 进一步地，请参阅图4和图5，其中，图4是本申请一具体应用场景中二氧化硅填料以及经硅烷偶联剂改性的二氧化硅填料对应的漫反射红外透过率示意图，图5是图4中经硅烷偶联剂改性的二氧化硅填料反应前后的热重分析示意图。

[0080] 其中，图4和图5中的改性的二氧化硅填料具体可理解为由上述实施例4所示出

的制备方法制成得到。由此可知，修饰后的二氧化硅，也即经硅烷偶联剂改性的二氧化硅填料的表面带有明显的甲基、亚甲基红外峰，说明二氧化硅表面成功包覆或接枝上了KBM-403硅烷偶联剂。而修饰后的二氧化硅失重率为0.75%，也说明二氧化硅表面包覆或接枝上了KBM-403硅烷偶联剂。

[0081] 对应地，本申请还提供了一种改性二氧化硅填料。其中，该改性二氧化硅填料由上述任一项所述的制备方法制成。

[0082] 具体地，请参阅图6，图6是本申请改性二氧化硅填料一实施方式的结构示意图。

[0083] 如图6所示，本实施方式中，改性二氧化硅填料中的聚合中心是硅烷偶联剂的亲油基团（氨基），通过氨基连接环氧化合物，以使二氧化硅表面能够接枝不同性能的化合物。

[0084] 区别于现有技术，本申请所提供的改性二氧化硅填料的表面可通过硅烷偶联剂与不同性能的化合物进行接枝，具有接枝包覆均匀完全、分散程度好等特点，能够更好地分散于树脂基体中，以提高树脂复合体系的流动性。

[0085] 区别于现有技术，本申请中的改性二氧化硅填料的制备方法通过提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末，以将硅烷偶联剂加入到二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，并密封反应第一设定时间，以使二氧化硅粉末能够充分地硅烷偶联剂进行接触，而反应足够完全，从而能够降低偶联剂的用量，以获得第一反应产物，不仅降低了制备成本，提高了经济效益，还能避免因过量添加偶联剂导致的二氧化硅分散性降低的现象；进一步地，在第二设定温度下对第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，以获得改性二氧化硅填料，从而能够充分利用硅烷偶联剂获得改性二氧化硅填料，以大幅提高二氧化硅粉末的表面接枝量。

[0086] 以上所述仅为本申请的实施方式，并非因此限制本申请的专利范围，凡是利用本申请说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理包括在本申请的专利保护范围内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种改性二氧化硅填料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：
- 提供设定质量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末；
- 将所述硅烷偶联剂加入到所述二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物；
- 在第二设定温度下对所述第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，获得所述改性二氧化硅填料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述将所述硅烷偶联剂加入到所述二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物，包括：
- 将所述硅烷偶联剂加入到所述二氧化硅粉末中，并加入设定容积的有机分散剂后，在所述第一设定温度下采用设定搅拌速度进行搅拌，以密封反应所述第一设定时间，获得所述第一反应产物。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述提供设定重量比值的硅烷偶联剂和二氧化硅粉末之后，所述将所述硅烷偶联剂加入到所述二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物之前，还包括：
- 将所述二氧化硅粉末加热至第三设定温度；其中，所述第三设定温度低于所述第一设定温度；
- 所述将所述硅烷偶联剂加入到所述二氧化硅粉末中，包括：
- 将所述硅烷偶联剂以喷雾的形式加入到所述二氧化硅粉末中。
- [权利要求 4] 根据权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于，所述将所述硅烷偶联剂加入到所述二氧化硅粉末中，在第一设定温度下进行搅拌，以密封反应第一设定时间，获得第一反应产物之后，所述在第二设定温度下对所述第一反应产物进行真空干燥第二设定时间，获得所述改性二氧化硅填料之前，还包括：
- 采用设定离心转速分离出所述第一反应产物。

- [权利要求 5] 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法，其特征在于，
所述二氧化硅粉末的质量为0.5-5g，所述硅烷偶联剂与所述二氧化硅粉末的所述设定质量比值为0.1-0.5%。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，
所述二氧化硅粉末的平均粒径范围为0.2-5 μ m。
- [权利要求 7] 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法，其特征在于，
所述硅烷偶联剂为3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-环己基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种的混合物。
- [权利要求 8] 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，
所述有机分散剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇中的一种或几种的混合物。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，
所述第一设定温度为120-180℃，所述第一设定时间为0.5-24h；所述
第二设定温度为40-150℃，所述第二设定时间为2-5h。
- [权利要求 10] 一种改性二氧化硅填料，其特征在于，所述改性二氧化硅填料是由权利要求1-9中任一项所述的制备方法制成。

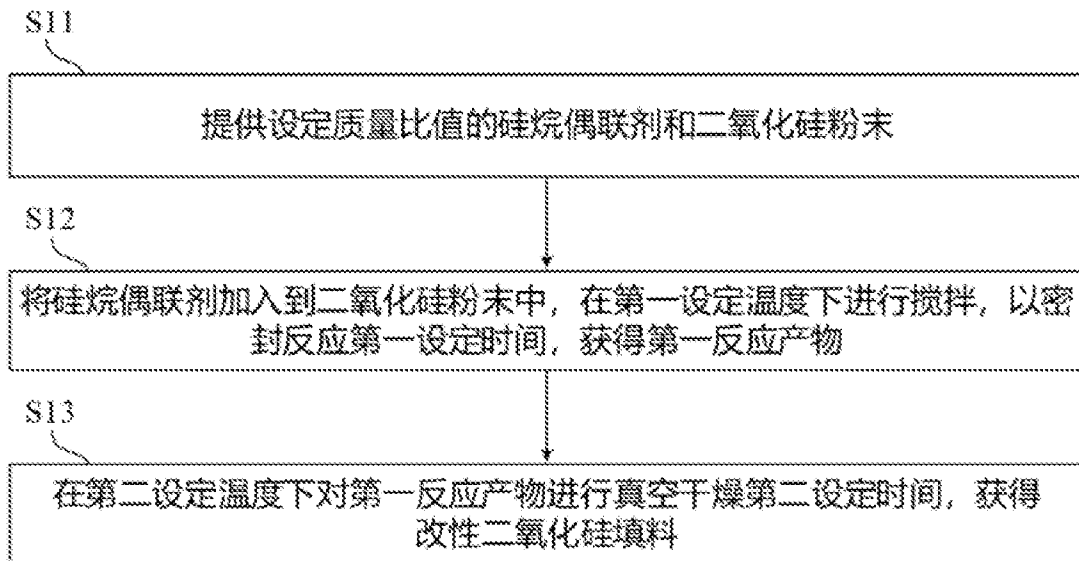


图 1

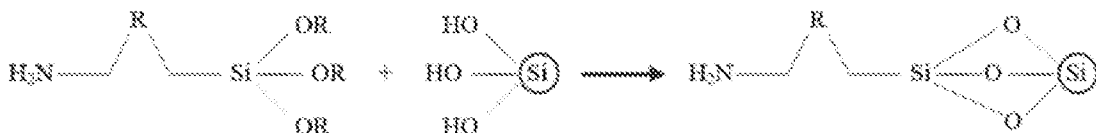


图 2

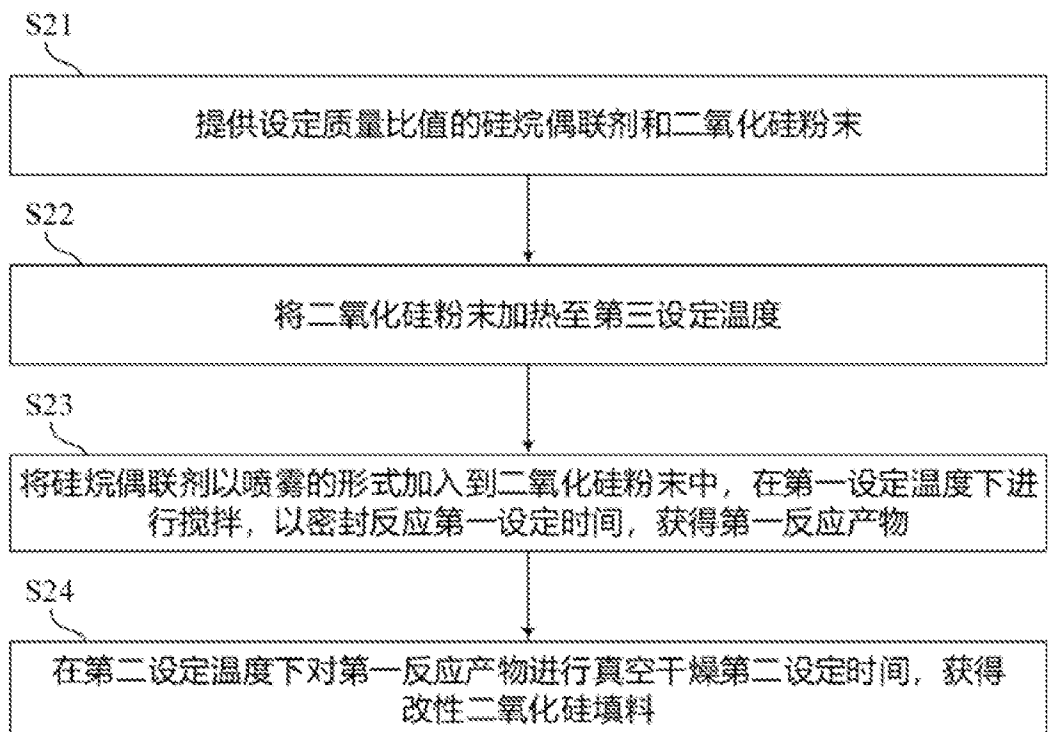


图 3

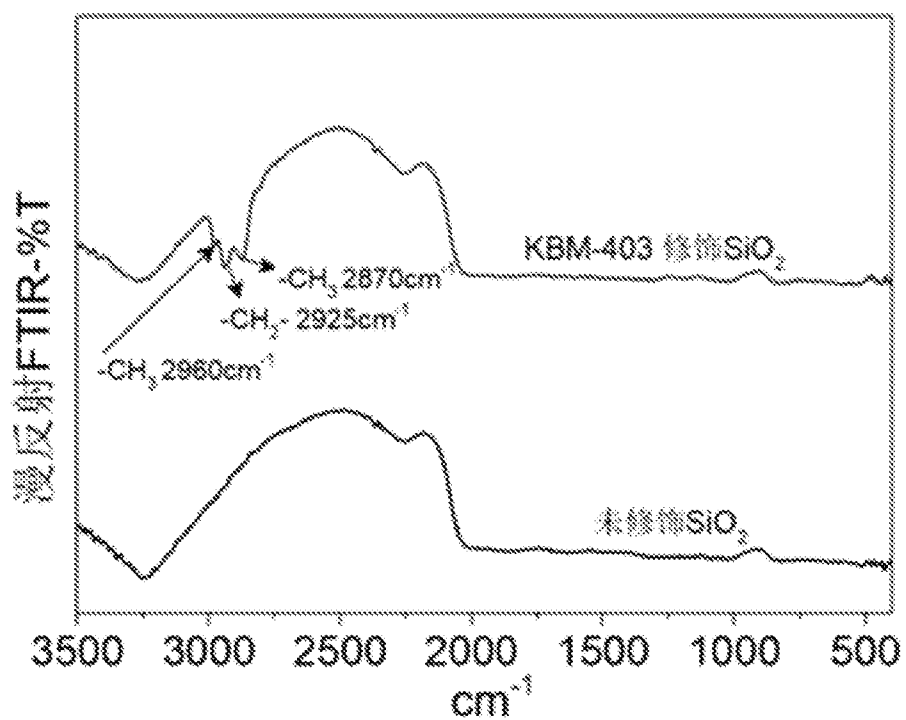


图 4

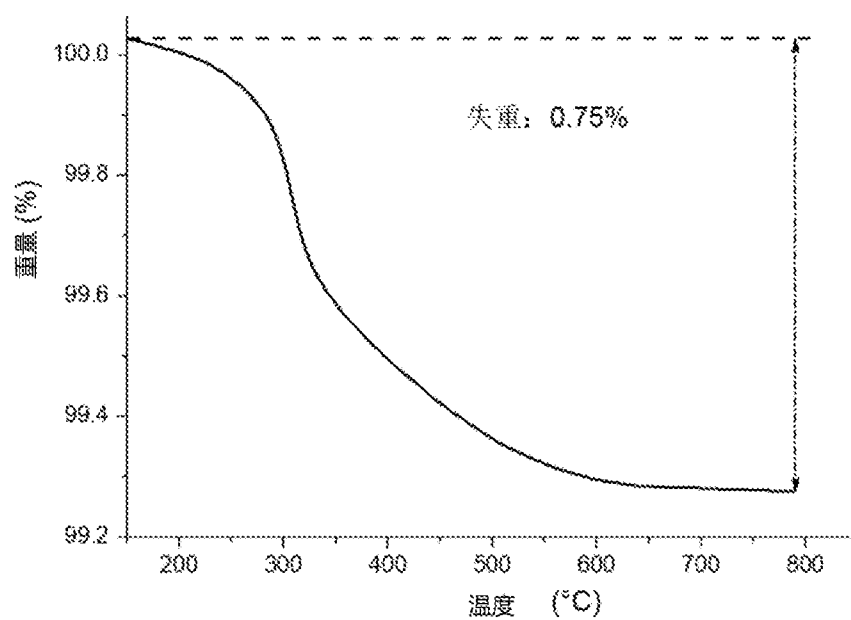


图 5

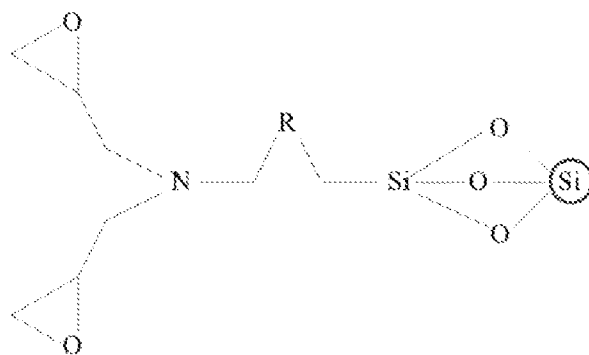


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/137826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C 1/36(2006.01)i; C09C 3/04(2006.01)i; C09C 3/12(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C1; C09C3; C08K9; C08K3

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNPAT, EPODOC, WPI, CNKI: 二氧化硅, 氧化硅, 白炭黑, SiO₂, 喷雾, 硅烷偶联剂, 偶联剂, 接枝, 填料, 粉末, 颗粒, 干燥, silica, white carbon black, silicon dioxide, silane, coupling agent, filler, particle, grain, powder, spray, dry+, dehydrat+, graft+**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113604073 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 November 2021 (2021-11-05) claims 1-10	1-10
X	JP H1143320 A (TOSHIBA CERAMICS CO.) 16 February 1999 (1999-02-16) description, paragraphs 8-38	1-10
A	CN 111777874 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 16 October 2020 (2020-10-16) entire document	1-10
A	WO 2017170660 A1 (FUJIMI INC.) 05 October 2017 (2017-10-05) entire document	1-10
A	JP 2002146233 A (DENKI KAGAKU KOGYO K. K.) 22 May 2002 (2002-05-22) entire document	1-10
A	CN 112662203 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 April 2021 (2021-04-16) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2022

Date of mailing of the international search report

23 February 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/137826

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101089055 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 December 2007 (2007-12-19) entire document	1-10
A	WO 2006128793 A1 (SMALL PARTICLE TECHNOLOGY GBG AB et al.) 07 December 2006 (2006-12-07) entire document	1-10
A	JP 2007171713 A (TOKUYAMA CORP.) 05 July 2007 (2007-07-05) entire document	1-10
A	CN 102220036 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 19 October 2011 (2011-10-19) entire document	1-10
A	JP H08245835 A (NEC CORP.) 24 September 1996 (1996-09-24) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/137826

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113604073	A	05 November 2021	None			
JP	H1143320	A	16 February 1999	None			
CN	111777874	A	16 October 2020	None			
WO	2017170660	A1	05 October 2017	CN	109071238	A	21 December 2018
				US	2019127230	A1	02 May 2019
				US	11167995	B2	09 November 2021
				JP	6947718	B2	13 October 2021
				TW	201806861	A	01 March 2018
JP	2002146233	A	22 May 2002	JP	4306951	B2	05 August 2009
CN	112662203	A	16 April 2021	None			
CN	101089055	A	19 December 2007	CN	100556963	C	04 November 2009
WO	2006128793	A1	07 December 2006	SE	0501238	L	02 December 2006
				SE	529440	C2	14 August 2007
JP	2007171713	A	05 July 2007	JP	4578400	B2	10 November 2010
CN	102220036	A	19 October 2011	US	2013131357	A1	23 May 2013
				US	9120928	B2	01 September 2015
				JP	2013541486	A	14 November 2013
				JP	5608816	B2	15 October 2014
				EP	2594611	A1	22 May 2013
				EP	2594611	A4	21 January 2015
				EP	2594611	B1	16 June 2021
				CN	102220036	B	03 July 2013
				WO	2012162937	A1	06 December 2012
JP	H08245835	A	24 September 1996	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/137826

A. 主题的分类

C09C 1/36(2006.01)i; C09C 3/04(2006.01)i; C09C 3/12(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09C1; C09C3; C08K9; C08K3

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNPAT, EPD00C, WPI, CNKI; 二氧化硅, 氧化硅, 白炭黑, SiO₂, 喷雾, 硅烷偶联剂, 偶联剂, 接枝, 填料, 粉末, 颗粒, 干燥, silica, white carbon black, silicon dioxide, silane, coupling agent, filler, particle, grain, powder, spray, dry+, dehydrat+, graft+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 113604073 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2021年11月5日 (2021 - 11 - 05) 权利要求1-10	1-10
X	JP H1143320 A (TOSHIBA CERAMICS CO) 1999年2月16日 (1999 - 02 - 16) 说明书第8-38段	1-10
A	CN 111777874 A (深圳先进技术研究院) 2020年10月16日 (2020 - 10 - 16) 全文	1-10
A	WO 2017170660 A1 (FUJIMI INC) 2017年10月5日 (2017 - 10 - 05) 全文	1-10
A	JP 2002146233 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 2002年5月22日 (2002 - 05 - 22) 全文	1-10
A	CN 112662203 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2021年4月16日 (2021 - 04 - 16) 全文	1-10
A	CN 101089055 A (武汉理工大学) 2007年12月19日 (2007 - 12 - 19) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年2月16日

国际检索报告邮寄日期

2022年2月23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

刘晓波

电话号码 010-62084386

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2006128793 A1 (SMALL PARTICLE TECHNOLOGY GBG等) 2006年12月7日 (2006 - 12 - 07) 全文	1-10
A	JP 2007171713 A (TOKUYAMA CORP) 2007年7月5日 (2007 - 07 - 05) 全文	1-10
A	CN 102220036 A (北京化工大学) 2011年10月19日 (2011 - 10 - 19) 全文	1-10
A	JP H08245835 A (NEC CORP) 1996年9月24日 (1996 - 09 - 24) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/137826

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113604073	A	2021年11月5日	无			
JP	H1143320	A	1999年2月16日	无			
CN	111777874	A	2020年10月16日	无			
WO	2017170660	A1	2017年10月5日	CN	109071238	A	2018年12月21日
				US	2019127230	A1	2019年5月2日
				US	11167995	B2	2021年11月9日
				JP	6947718	B2	2021年10月13日
				TW	201806861	A	2018年3月1日
JP	2002146233	A	2002年5月22日	JP	4306951	B2	2009年8月5日
CN	112662203	A	2021年4月16日	无			
CN	101089055	A	2007年12月19日	CN	100556963	C	2009年11月4日
WO	2006128793	A1	2006年12月7日	SE	0501238	L	2006年12月2日
				SE	529440	C2	2007年8月14日
JP	2007171713	A	2007年7月5日	JP	4578400	B2	2010年11月10日
CN	102220036	A	2011年10月19日	US	2013131357	A1	2013年5月23日
				US	9120928	B2	2015年9月1日
				JP	2013541486	A	2013年11月14日
				JP	5608816	B2	2014年10月15日
				EP	2594611	A1	2013年5月22日
				EP	2594611	A4	2015年1月21日
				EP	2594611	B1	2021年6月16日
				CN	102220036	B	2013年7月3日
				WO	2012162937	A1	2012年12月6日
JP	H08245835	A	1996年9月24日	无			