

(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
2020年4月23日 (23.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/078029 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 33/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/091979
- (22) 国际申请日: 2019年6月20日 (20.06.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811226259.2 2018年10月19日 (19.10.2018) CN
- (71) 申请人: 广州市飞雪材料科技有限公司 (GUANGZHOU FEIXUE MATERIAL TECHNOLOGY., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市黄埔区茅岗村坑田大街32号鱼珠智谷E-PARK创意园A10号, Guangdong 510663 (CN)。
- (72) 发明人: 张梦梅 (ZHANG, Mengmei); 中国广东省广州市黄埔区茅岗村坑田大街32号鱼珠智谷E-PARK创意园A10号, Guangdong 510663 (CN)。林英光 (LIN, Yingguang); 中国广东省广州市黄埔区茅岗村坑田大街32号鱼珠智谷E-PARK创意园A10号, Guangdong 510663 (CN)。李丽峰 (LI, Lifeng); 中国广东省广州市黄埔区茅岗村坑田大街32号鱼珠智谷E-PARK创意园A10号, Guangdong 510663 (CN)。胡非 (HU, Fei); 中国广东省广州市黄埔区茅岗村坑田大街32号鱼珠智谷E-PARK创意园A10号, Guangdong 510663 (CN)。任振雪 (REN, Zhenxue); 中国广东省广州市黄埔区茅岗村坑田大街32号鱼珠智谷E-PARK创意园A10号, Guangdong 510663 (CN)。
- (74) 代理人: 东莞市华南专利商标事务所有限公司 (DONGGUAN HUANAN PATENT & TRADEMARK); 中国广东省东莞市南城区胜和路华凯大厦9层907室, Guangdong 523071 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)。

(54) Title: HIGH-DISPERSION SILICA AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高分散二氧化硅及其制备方法

(57) Abstract: Provided are a method for preparing high-dispersion silica and silica prepared by means of the described method. The preparation method comprises: S1 dissolving dodecyltrimethylammonium chloride and then adding same into an ammonium chloride solution, and stirring to prepare a mixed solution; S2 adding a sodium silicate solution into a reaction kettle, heating to 60-80°C, and adding the mixed solution while stirring so as to carry out reaction; S3 heating to 85-95°C, and stirring to react so as to obtain a silica slurry; S4 pressure-filtering and washing the silica slurry so that the salt content of the washing water is less than 2%, and then spray drying to obtain high-dispersion silica having a particle size of 5-8 μm. The method has a simple process, has a short reaction time, consumes little energy, is suitable for industrial production, and the prepared silica has uniform particle size and is highly dispersible.

(57) 摘要: 提供一种高分散二氧化硅的制备方法及其制得的二氧化硅。该制备方法包括: S1将十二烷基三甲基氯化铵溶解后加入至氯化铵溶液中, 搅拌, 制得混合液; S2往反应釜中加入硅酸钠溶液, 加热至60~80°C, 搅拌下加入混合液进行反应; S3升温至85~95°C, 搅拌反应, 制得二氧化硅浆料; S4将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤, 使洗涤水中盐含量低于2%, 通过喷雾干燥后, 制得粒径为5~8μm的高分散二氧化硅。该方工艺简单, 反应时间短, 能耗低, 适合工业化生产, 且制备的二氧化硅粒径均匀, 分散性高。

WO 2020/078029 A1

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种高分散二氧化硅及其制备方法

技术领域

本发明属于二氧化硅制备技术领域，具体涉及一种高分散二氧化硅及其制备方法。

背景技术

二氧化硅为无定型白色粉末，无毒、无味、无污染，表面富含羟基，粒径小且粒度分布均匀，具有大比表面积和高孔容，作为一种环保型功能材料，被广泛用在食品、日化用品与医药以及液体载体等行业。二氧化硅粒径分布的均一性及分散性直接决定了其性能的发挥，因此具有粒度均一、高分散的微米二氧化硅的研究是现代材料科学的必然趋势。

目前工业上制备高分散二氧化硅主要是采用气相法、凝胶法和沉淀法。气相法生产的二氧化硅性能好，但是气相法的原材料昂贵、设备要求高、技术复杂、产量低，导致其生产成本低。凝胶法由稀释的水玻璃和无机酸进行中和反应，形成凝胶经喷雾干燥后，再进行气流粉碎等二次加工制得。然而，二次加工的过程不仅破坏粒子本身的形貌，降低产品的原有性能，还会产生较大的能量消耗和产品的浪费。沉淀法具有原料来源广泛、价廉，能耗小，工艺简单，易于工业化等优点，但是同时也存在产品粒径大或分布范围较宽的问题，这是由于产品性状在制备过程中受许多可变因素的影响。

近年来，许多研究通过各种手段来改善沉淀法产品的性状。例如胡彦伟等利用化学沉淀法制备纳米二氧化硅（胡彦伟等.化学沉淀法制备纳米 SiO₂ 颗粒[J].化工学报，2016 年 8 月第 67 卷：379-383），具体通过配制乙醇水溶液，然后将硅酸钠溶于乙醇水溶液中，并向其中加入少量十六烷基三甲基溴化铵，接着配制氯化铵溶液，并将其加热至 40℃，再将硅酸钠-乙醇水溶液缓慢滴入氯化铵溶液中，直至 pH 值达到 8.5，继续搅拌反应，然后将所得的沉淀离心洗涤，最后白色粉末经烘干、煅烧，制得粒径为 70~100nm 分散性好的纳米二氧化硅。该方法制成的产品在 100℃烘干后，还需要在马弗炉中高温煅烧，不易于工业化生产。

再如专利文献 CN 103112864 A 公开了阳离子型纳米二氧化硅粉体的制备方法，包括将铵盐和烷基双季铵盐加入乙醇水溶液中，搅拌溶解，加入硅酸钠，常温下反应至无氨气放出，在 100~150℃下继续反应 1~2h，得到纳米二氧化硅，该二氧化硅的平均粒径为 80~100nm，比表面积为 395~460m²/g。该方法利用烷基双季铵盐（如 N-十八烷基亚乙基二胺双溴化铵、N-十六烷基亚丙基二胺双氯化铵）比烷基单季铵盐具有更高的正电荷密度，能够使二氧化硅带上更多的正电荷，因而更有利于在水中分散。该方法的反应温度高，反应时间长，而且还会释放出氨气，容易发生爆炸，不利于大试生产。

上述现有技术分别采用十六烷基三甲基溴化铵和烷基双季铵盐以达到提高产品分散性的目的，其机理

在于，利用两者的阳离子表面活性，在溶液中形成胶束，吸附并包裹在微粒上，从而起到提高产品分散性的作用，但是由于十六烷基三甲基溴化铵和烷基双季铵盐在水中的溶解度低，因而需要使用乙醇溶解，以便更好地参与反应；此外，硅酸钠在水溶液中酸化时， $-\text{ONa}$ 转化为 $-\text{OH}$ ，是一种高表面积的微粒，在它表面吸附有大量的水，如果失水，这种结合就会迅速发生，迅速增长成粗大的颗粒，而极性分子乙醇的存在可起到隔离的作用，乙醇分子靠与顶氧生成氢键来阻碍顶氧形成硅-氧联结，从而制得小颗粒、高分散的二氧化硅。

综上，现在高分散二氧化硅沉淀法的原料配方复杂，反应条件苛刻，不易于工业化生产。因此，有必要研发出一种高分散二氧化硅的工业化生产方法。

发明内容

为了解决现有技术中存在的问题，本发明提供了一种高分散二氧化硅的制备方法，该方法采用氯化铵滴加水玻璃沉淀法，再加入十二烷基三甲基氯化铵作为助剂，生成粒径均匀的高分散性微米级二氧化硅，不需要破碎处理，工艺简单，节约试剂，反应时间短，能耗低，适合工业化生产。

本发明提供的高分散二氧化硅的制备方法，具体包括以下步骤：

S1、将十二烷基三甲基氯化铵用水溶解后，加入至氯化铵溶液中，搅拌 15~25min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液 12~16m³，加热至 60~80℃，然后搅拌下匀速加入混合液 6~8m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 85~95℃，搅拌反应 25~35min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得粒径为 5~8μm 的高分散二氧化硅。

进一步地，所述氯化铵溶液的浓度为 3.2~5.0mol/L。

进一步地，所述十二烷基三甲基氯化铵的添加重量 (kg) 为氯化铵溶液体积 (m³) 的 5~15%。

进一步地，所述硅酸钠的模数为 3.3~3.45。

进一步地，所述硅酸钠溶液的浓度为 0.8~1.5mol/L。

进一步地，所述步骤 S2 和步骤 S3 中搅拌的转速为 40~50Hz。

进一步地，所述混合液的加入流速为 6~8m³/h。

相应的，本发明还提供了由上述高分散二氧化硅的制备方法制得的二氧化硅，该二氧化硅的粒径为 5~8μm，比表面积为 230~280m²/g，吸油值为 140~190ml/100g，在水和非极性溶剂（如正己烷）中易分散、无团聚，可作为分散剂或载体应用于医药和日化领域。

本发明高分散二氧化硅的制备方法的具体机理如下：

第一段，十二烷基三甲基氯化铵用水溶解后加入至氯化铵溶液中，得到混合液，然后在反应温度60~80℃下，将该混合液以一定流速滴加至硅酸钠溶液中。在这一过程中，由于氯化铵容易受热分解，所以采用氯化铵滴加硅酸钠溶液的方式，而此滴加方式也有利于硅酸钠的充分反应，同时十二烷基三甲基氯化铵作为表面活性剂在反应溶液中键合到二氧化硅分子表面时会生成氯化铵，氯化铵可以继续参与反应；水玻璃为弱碱性，随着混合液的加入，在弱碱性环境中，硅酸聚合形成胶体粒子，且在60~80℃下，硅酸根离子与胶体粒子的布朗运动加剧，碰撞的频率增大，硅酸聚合的速度加剧，反应时间缩短，形成粒径较大的一次粒子，有利于降低比表面积，增加产品分散性；二氧化硅在成核过程中带负电，而加入十二烷基三甲基氯化铵呈阳离子性，二者强烈吸引，二氧化硅粒子表面的负电荷被部分中和，颗粒之间排斥力降低，同时二氧化硅粒子表面吸附的疏水链的缔合作用导致纳米粒子间更易聚集，羟基间不断脱水缩合形成凝胶而发生硬团聚，但是随着反应的进行，加入的十二烷基三甲基氯化铵会在颗粒表面形成胶束，使二氧化硅分散性更好，而且产生的空间位阻效应可有效调控晶体各晶面的生长速率，诱导球形二氧化硅颗粒的形成，控制产品粒径为微米级。

第二段，中和反应结束后，升温至85~95℃，搅拌反应25~35min。升温至85~95℃可以让反应更充分，同时使得二氧化硅的结构更加密实，增加产品的分散性，从而制得比表面积较小、吸油值较低、分散性高的二氧化硅。

因此，与现有技术相比，本发明的优势在于：

(1) 本发明高分散二氧化硅制备方法的原料易得、配方简单，条件易控、工艺稳定，生产周期短、能耗低，绿色安全，可大工业化生产，有利于推广。

(2) 本发明高分散二氧化硅的粒径为5~8 μm ，比表面积为230~280 m^2/g ，吸油值为140~190 $\text{ml}/100\text{g}$ ，在水和非极性溶剂（如正己烷）中易分散、无团聚，可作为分散剂或载体应用于医药和日化领域，具有良好的应用前景。

具体实施方式

下面将结合具体实施例来详细说明本发明，在此本发明的示意性实施例以及说明用来解释本发明，但并不作为对本发明的限定。

实施例1、本发明高分散二氧化硅及其制备

S1、将十二烷基三甲基氯化铵0.5kg用水1kg溶解后，加入至浓度为3.2mol/L的氯化铵溶液10 m^3 中，搅拌15min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液12 m^3 ，加热至60℃，然后搅拌下以6 m^3/h 匀速加入混合液7 m^3 进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 85℃，搅拌反应 35min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得二氧化硅。

所述硅酸钠溶液的制备：将模数为 3.3~3.45 的固体硅酸钠经高温液化后，加水调制成浓度为 0.8mol/L 的硅酸钠溶液，搅拌 20min 制得；

所述步骤 S2 和步骤 S3 中搅拌的转速为 40Hz。

实施例 2、本发明高分散二氧化硅及其制备

S1、将十二烷基三甲基氯化铵 1.5kg 用水 2kg 溶解后，加入至浓度为 5.0mol/L 的氯化铵溶液 10m³中，搅拌 25min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液 16m³，加热至 80℃，然后搅拌下以 8m³/h 匀速加入混合液 8m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 95℃，搅拌反应 25min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得二氧化硅。

所述硅酸钠溶液的制备：将模数为 3.3~3.45 的固体硅酸钠经高温液化后，加水调制成浓度为 1.5mol/L 的硅酸钠溶液，搅拌 20min 制得；

所述步骤 S2 和步骤 S3 中搅拌的转速为 50Hz。

实施例 3、本发明高分散二氧化硅及其制备

S1、将十二烷基三甲基氯化铵 1kg 用水 1.5kg 溶解后，加入至浓度为 3.8mol/L 的氯化铵溶液 10m³中，搅拌 20min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液 14m³，加热至 75℃，然后搅拌下以 7m³/h 匀速加入混合液 6m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 90℃，搅拌反应 30min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得二氧化硅。

所述硅酸钠溶液的制备：将模数为 3.3~3.45 的固体硅酸钠经高温液化后，加水调制成浓度为 1.0mol/L 的硅酸钠溶液，搅拌 20min 制得；

所述步骤 S2 和步骤 S3 中搅拌的转速为 45Hz。

实施例 4、本发明高分散二氧化硅及其制备

S1、将十二烷基三甲基氯化铵 1kg 用水 1.5kg 溶解后，加入至浓度为 4.4mol/L 的氯化铵溶液 10m³中，搅拌 20min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液 16m³，加热至 80℃，然后搅拌下以 6m³/h 匀速加入混合液 8m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 85℃，搅拌反应 30min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得二氧化硅。

所述硅酸钠溶液的制备：将模数为 3.3~3.45 的固体硅酸钠经高温液化后，加水调制成浓度为 1.5mol/L 的硅酸钠溶液，搅拌 20min 制得；

所述步骤 S2 和步骤 S3 中搅拌的转速为 45Hz。

对比例一

与实施例 3 相比，本对比例的区别仅在于：S1、将十二烷基三甲基氯化铵 2kg 用水 3kg 溶解后，加入至浓度为 3.8mol/L 的氯化铵溶液 10m³中，搅拌 20min，制得混合液，备用；即提高十二烷基三甲基氯化铵的用量至 2kg。

对比例二

与实施例 3 相比，本对比例的区别仅在于：S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液 14m³，加热至 50℃，然后搅拌下匀速加入混合液 6m³进行中和反应；即降低反应温度至 50℃。

对比例三

与实施例 3 相比，本对比例的区别仅在于：将氯化铵溶液的浓度降低至 1.5mol/L。

对比例四

与实施例 3 相比，本对比例改变加料方式，具体为：

S1、将十二烷基三甲基氯化铵 1kg 用水 1.5kg 溶解后，加入至浓度为 1.0mol/L 的硅酸钠溶液 14m³中，搅拌 20min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入混合液 14m³，加热至 75℃，然后搅拌下以 7m³/h 匀速加入浓度为 3.8mol/L 的氯化

铵溶液 6m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 90℃，搅拌反应 30min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得二氧化硅。

对比例五

与实施例 3 相比，本对比例改变加料方式，具体为：

S1、将十二烷基三甲基氯化铵 1kg 用水 1.5kg 溶解后，加入至浓度为 3.8mol/L 的氯化铵溶液 10m³中，搅拌 20min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入混合液 6m³，加热至 40℃，然后搅拌下以 7m³/h 匀速加入浓度为 1.0mol/L 的硅酸钠溶液 14m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 90℃，搅拌反应 30min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得二氧化硅。

试验例一、本发明高分散二氧化硅的性能检测

对实施例 1~4 以及对比例一~五制得的二氧化硅进行性能测试，测试方法如下：

粒径：激光衍射法，仪器型号为 BT-9300ST，购自丹东百特仪器有限公司；

比表面积：静态氮吸附法，参考标准 GB.T 19587-2004 的方法进行检测，仪器型号为 JW-BK200B 经典型比表面及孔径分析仪，购自北京精微高博科学技术有限公司；

分散性：将二氧化硅样品 1g 分散于水 20g 或正己烷 20g 中，搅拌 5min 后静置 10min，观察二氧化硅样品是否团聚。

测试结果如下表 1 所示：

表 1 各二氧化硅性能测试结果

项目	粒径/ μm	比表面积 (m^2/g)	DOA 吸油 ($\text{ml}/100\text{g}$)	分散性	
				水	正己烷
实施例 1	6~7	280	190	无团聚	无团聚
实施例 2	7~8	250	150	无团聚	无团聚
实施例 3	5~6	245	140	无团聚	无团聚

实施例 4	6~7	234	163	无团聚	无团聚
对比例一	12~14	248	237	无团聚	有团聚
对比例二	8~10	385	110	有团聚	有团聚
对比例三	13~14	290	249	有团聚	有团聚
对比例四	7~8	324	292	有团聚	有团聚
对比例五	10~11	350	150	有团聚	有团聚

由上表 1 可知：

(1) 本发明实施例 1~4 二氧化硅为纳米级，粒径为 5~8 μm ，且粒径分布范围窄，颗粒细腻均一，并且比表面积小，为 230~280 m^2/g ，吸油值较低，为 140~190 $\text{ml}/100\text{g}$ ，在水和正己烷中具有优异的分散性，无团聚现象，适合作为分散剂或载体应用于医药和日化领域。

(2) 与实施例 3 相比，对比例一提高了十二烷基三甲基氯化铵的用量，但是不能带来提高分散性的效果，反而使得粒径和吸油值增大，分散性下降，推测是因为十二烷基三甲基氯化铵的浓度增大，负电荷中和及疏水链缔合作用增强，反应加剧，导致纳米粒子聚集形成凝胶并发生硬团聚，以致二氧化硅的粒径和吸油值增大，分散性下降。

(3) 与实施例 3 相比，对比例二降低了反应温度，结果二氧化硅的比表面积增大，吸油值下降，并且分散性下降；对比例三降低了氯化铵溶液的浓度，结果二氧化硅的粒径、比表面积和吸油值均明显增大，分散性下降。

(4) 与实施例 3 相比，对比例四和对比例五分别改变了物料添加顺序，结果两种二氧化硅的比表面积均明显增大，且分散性下降，而对比例四二氧化硅吸油值明显提高，对比例五二氧化硅吸油值则明显下降。

综上，本发明制备方法各步骤相辅相成，协同各操作参数，制得比表面积较小、吸油值较低、分散性高的二氧化硅。

以上仅是本发明的优选实施方式，应当指出的是，上述优选实施方式不应视为对本发明的限制，本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明的精神和范围内，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

1.一种高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1、将十二烷基三甲基氯化铵用水溶解后，加入至氯化铵溶液中，搅拌 15~25min，制得混合液，备用；

S2、往反应釜中加入硅酸钠溶液 12~16m³，加热至 60~80℃，然后搅拌下匀速加入混合液 6~8m³进行中和反应；

S3、中和反应结束后，升温至 85~95℃，搅拌反应 25~35min，制得二氧化硅浆料；

S4、将二氧化硅浆料进行压滤、洗涤，使二氧化硅滤饼的洗涤水中盐含量低于 2%，通过喷雾干燥后，制得粒径为 5~8μm 的高分散二氧化硅。

2.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，所述氯化铵溶液的浓度为 3.2~5.0mol/L。

3.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，所述十二烷基三甲基氯化铵的添加重量为氯化铵溶液体积的 5~15%。

4.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，所述硅酸钠的模数为 3.3~3.45。

5.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，所述硅酸钠溶液的浓度为 0.8~1.5mol/L。

6.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，所述步骤 S2 和步骤 S3 中搅拌的转速为 40~50Hz。

7.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法，其特征在于，所述混合液的加入流速为 6~8m³/h。

8.如权利要求 1 所述高分散二氧化硅的制备方法制得的二氧化硅，其特征在于，所述二氧化硅的粒径为 5~8μm，比表面积为 230~280m²/g，吸油值为 140~190ml/100g。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 33/14(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) C01B 33/- 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, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 二氧化硅, 分散, 十二烷基三甲基氯化铵, 水玻璃, 硅酸钠, SiO ₂ , silica, silicon dioxide, dodecyl trimethyl ammonium chloride, disperse, water glass, sodium silicate, Na ₂ SiO ₃		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109110769 A (GUANGZHOU FLY SNOW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 January 2019 (2019-01-01) claims 1-8	1-8
A	CN 106044790 A (JINHUA ZINC OXIDE FACTORY OF HANSHAN COUNTY ANHUI PROVINCE) 26 October 2016 (2016-10-26) entire document	1-8
A	CN 106276929 A (GUANGZHOU FLY SNOW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) entire document	1-8
A	CN 108439420 A (SHENZHEN YUANJIE NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 August 2018 (2018-08-24) entire document	1-8
A	JP 2009155400 A (KAO CORP.) 16 July 2009 (2009-07-16) entire document	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 August 2019		Date of mailing of the international search report 09 September 2019
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	李田田等 (LI, Tiantian et al.). "沉淀法微细二氧化硅的制备 (Micron SiO ₂ Particles by Precipitation Method)" <i>盐业与化工 (Journal of Salt and Chemical Industry)</i> , Vol. 45, No. (5), 31 May 2016 (2016-05-31), pages 28-32	1-8
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/091979

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109110769	A	01 January 2019	None	
CN	106044790	A	26 October 2016	CN	106044790 B 09 January 2018
CN	106276929	A	04 January 2017	CN	106276929 B 07 July 2017
CN	108439420	A	24 August 2018	None	
JP	2009155400	A	16 July 2009	JP	5342774 B2 13 November 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/091979

<p>A. 主题的分类 C01B 33/14 (2006.01) i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B 33/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 二氧化硅, 分散, 十二烷基三甲基氯化铵, 水玻璃, 硅酸钠, SiO₂, silica, silicon dioxide, dodecyl trimethyl ammonium chloride, disperse, water glass, sodium silicate, Na₂SiO₃</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109110769 A (广州市飞雪材料科技有限公司) 2019年 1月 1日 (2019 - 01 - 01) 权利要求1-8</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106044790 A (安徽省含山县锦华氧化锌厂) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106276929 A (广州市飞雪材料科技有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108439420 A (深圳元颀新材料科技有限公司) 2018年 8月 24日 (2018 - 08 - 24) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009155400 A (KAO CORP) 2009年 7月 16日 (2009 - 07 - 16) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>李田田等. “沉淀法微细二氧化硅的制备” 《盐业与化工》, 第45卷, 第5期, 2016年 5月 31日 (2016 - 05 - 31), 第28-32页</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109110769 A (广州市飞雪材料科技有限公司) 2019年 1月 1日 (2019 - 01 - 01) 权利要求1-8	1-8	A	CN 106044790 A (安徽省含山县锦华氧化锌厂) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-8	A	CN 106276929 A (广州市飞雪材料科技有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 全文	1-8	A	CN 108439420 A (深圳元颀新材料科技有限公司) 2018年 8月 24日 (2018 - 08 - 24) 全文	1-8	A	JP 2009155400 A (KAO CORP) 2009年 7月 16日 (2009 - 07 - 16) 全文	1-8	X	李田田等. “沉淀法微细二氧化硅的制备” 《盐业与化工》, 第45卷, 第5期, 2016年 5月 31日 (2016 - 05 - 31), 第28-32页	1-8
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 109110769 A (广州市飞雪材料科技有限公司) 2019年 1月 1日 (2019 - 01 - 01) 权利要求1-8	1-8																					
A	CN 106044790 A (安徽省含山县锦华氧化锌厂) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-8																					
A	CN 106276929 A (广州市飞雪材料科技有限公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 全文	1-8																					
A	CN 108439420 A (深圳元颀新材料科技有限公司) 2018年 8月 24日 (2018 - 08 - 24) 全文	1-8																					
A	JP 2009155400 A (KAO CORP) 2009年 7月 16日 (2009 - 07 - 16) 全文	1-8																					
X	李田田等. “沉淀法微细二氧化硅的制备” 《盐业与化工》, 第45卷, 第5期, 2016年 5月 31日 (2016 - 05 - 31), 第28-32页	1-8																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 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</p> <p>“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</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 8月 27日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 9日</p>																					
<p>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</p>		<p>受权官员 史卫良 电话号码 62085011</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/091979

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	109110769	A	2019年 1月 1日	无			
CN	106044790	A	2016年 10月 26日	CN	106044790	B	2018年 1月 9日
CN	106276929	A	2017年 1月 4日	CN	106276929	B	2017年 7月 7日
CN	108439420	A	2018年 8月 24日	无			
JP	2009155400	A	2009年 7月 16日	JP	5342774	B2	2013年 11月 13日