



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90101086.3

[51]Int.Cl⁵

C01B 33/14

[45]授权公告日 1995 年 4 月 12 日

[24]颁证日 95.1.22

[21]申请号 90101086.3

[22]申请日 90.2.28

[30]优先权

[32]89.3.21 [33]US[31]326,891

[73]专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 赫克托·科克伦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 马崇德

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 不含稳定剂的烟化二氧化硅水合胶体分散体

[57]摘要

一种烟化二氧化硅重量百分浓度至少为 35%的不含稳定剂的水合胶体分散体。也公开了制造这种水合胶体分散体的方法。

权利要求书

1. 不含稳定剂的水合胶体分散体，其特征在于，它包含重量百分浓度 35—65% 的分散在水中的烟化二氧化硅，烟化二氧化硅的比表面为 10—75 米/克，此分散体是稳定的和非胀流性的和其粘度低于 1000 厘泊。

2. 权利要求 1 的分散体，其特征在于，烟化二氧化硅的比表面为 35—60 米/克。

3. 权利要求 1 的分散体，其特征在于，分散体的粘度低于 250 厘泊。

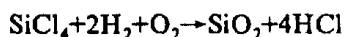
4. 生产不含稳定剂的烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法，其特征在于，方法包括：

将烟化二氧化硅加入水中形成初始分散体，该分散体的烟化二氧化硅的重量百分浓度至少比最终分散体中所需要的烟化二氧化硅的重量百分浓度高 5%；然后用水稀释初始分散体，得到所需要的烟化二氧化硅重量百分浓度的最终稳定的和非胀流性的分散体。

本发明涉及不含稳定剂的烟化 (fumed) 二氧化硅水合胶体分散体和生产烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法。

颗粒度极细的烟化二氧化硅有许多应用，使用这种烟化二氧化硅的水合胶体分散体尤为方便。这样的应用包括：纸张涂层、制造光学纤维和石英器皿的溶液—凝胶工艺，以及用于热绝缘。烟化二氧化硅水合胶体分散体也用于磨光和抛光工艺。在许多场合为了贮存和运输之需要，使烟化二氧化硅与水一起形成水合胶体分散体，来增浓烟化二氧化硅是很适宜的。

烟化二氧化硅一般是由氯硅烷（如四氯化硅）在氢氧焰中的汽相水解而产生的。总反应是：



用此方法可形成了亚微米级的烟化二氧化硅熔球颗粒。这些颗粒相互碰撞和熔合，结果形成长度约为 0.1—0.5 微米的三维支链状的聚集体。由于冷却迅速，限制了颗粒的增长，使烟化二氧化硅肯定是无定形的。这些聚集体再形成粒度为 0.5—44 微米（美国 325 号筛）更大的聚集体。烟化二氧化硅一般纯度都很高，总杂质含量通常低于 100ppm。这

样高的纯度使得烟化二氧化硅水合分散体对于许多应用来讲都特别有利。

在许多应用中，另一个需要考虑的问题是要把细砂粒 (grit) 从烟化二氧化硅的水合胶体分散体中除去，因为砂粒是杂质的主要来源。砂粒对分散体的许多应用可能也有妨碍。例如，在乳胶凝结时，砂粒将会导致橡胶结构中形成缺陷，又如半导体单晶体抛光时，砂粒能引起擦伤。因此通常要求水合分散体具有很高的纯度。一种增加纯度的方法—过滤法，是将烟化二氧化硅的水合胶体分散体通过一种过滤器，这样可除去砂粒和其它杂质。为使烟化二氧化硅水合胶体分散体为可过滤的，胶体分散体的粘度必须足够的低，胶体分散体必须是非胀流性的 (non-dilatant)，以保证胶体分散体能够穿过所需的过滤器。对于本发明的目的来说，非胀流性分散体是一种可以穿过孔径为 1000 微米或更小的过滤器的分散体。

如上所述，分散体通过过滤器的能力也与分散体的粘度有关。过滤器越细，也就是说过滤器的孔径越小，为了通过这种过滤器，烟化二氧化硅的水合胶体分散体的粘度也应该越低。正如本领域技术人员所理解的那样，为提高纯度，烟化二氧化硅的水合胶体分散体应该通过孔眼尽可能细的过滤器。因此，生产具有低粘度的烟化二氧化硅水合胶体分散体通常是有利的。对于本发明的目的来说，低粘度就是低于大约 1000 厘泊的粘度。

此外，为有效进行上列的各项应用以及其他可能的应用，烟化二氧化硅的水合胶体分散体不能胶凝成固体。烟化二氧化硅水合胶体分散体抗胶凝的能力通常称之为水合胶体分散体的稳定性。较稳定的水合胶体分散体发生胶凝现象要比较不稳定的水合胶体分散体发生胶凝现象来得晚。

为了增加胶体分散体的稳定性，通常要向烟化二氧化硅的水合胶体分散体中加入一种例如碱那样的稳定剂。因此，一般公知的稳定的烟化二氧化硅水合胶体分散体实际上就是含有稳定剂的烟化二氧化硅的水合胶体分散体。已知的烟化二氧化硅水合胶体分散体中烟化二氧化硅的含量为 30% (重)、40% (重)、甚至高达 70% (重)。例如 Loftman 的美国专利 2984629 (下简称 Loftman 专利) 公开一种烟化二氧化硅和碱的水合胶体分散体，其中烟化二氧化硅的重量百分浓度为 40%。Diether 的

英国专利 1326574 (下简称 Diether 专利) 公开一种烟化二氧化硅和稳定剂的水合胶体分散体, 其中烟化二氧化硅的重量百分浓度为 70%。Diether 专利的稳定剂也是碱。

可是, 一般公知的不含碱或不含稳定剂的烟化二氧化硅水合胶体分散体中, 如果烟化二氧化硅的重量百分浓度大于 30%, 这将是一种不稳定的胶体分散体, 它很快发生胶凝。另外, 在一般公知的水合胶体分散体中, 当水合胶体分散体的烟化二氧化硅的重量浓度接近 30% 时, 水合胶体分散体的粘度和胀流性将增加到这样的程度, 使水合胶体分散体通过过滤器以除去杂质的操作变得很困难。

可是某些应用则需要不含碱和 / 或稳定剂且烟化二氧化硅的重量百分浓度大于 35% 的水合胶体分散体。可是, 迄今为止, 已知的生产无稳定剂的烟化二氧化硅的重量百分浓度大于 30% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法中, 所生产的水合胶体分散体都是不稳定的, 能迅速地发生胶凝。例如 Bihuniak 的美国专利, 4, 042, 361 (下简称 Bihuniak 专利) 公开一种不稳定的不含碱或稳定剂的水合胶体分散体其中烟化二氧化硅的重量百分浓度最高为 45%。正如 Bihunniak 专利所公开的, 这种胶体分散体的不稳定性在几分钟内就能测量到, 因此对于大多数应用场合, 这种分散体难以运输和不能应用。即使对于 Bihuniak 的发明目的来讲, 他本人也承认使用烟化二氧化硅的水合胶体分散体的二氧化硅浓度最多只能为 30%。

本发明提供一种稳定的, 非胀流性的, 低粘度的, 可过滤的烟化二氧化硅水合胶体分散体, 这种分散体不含碱或稳定剂, 且其中的烟化二氧化硅重量百分浓度至少为 35%。本发明解决了现有技术存在的各种问题。

本发明的另一方面是生产不含稳定剂的烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法, 此方法包括使烟化二氧化硅与水在混合器中混合, 烟化二氧化硅的用量应使与水混合的烟化二氧化硅的重量百分浓度要高于最终分散体所需的烟化二氧化硅的浓度; 然后再加一定量的水来稀释所得到的混合物, 以使最终得到的水合胶体分散体含有所需的烟化二氧化硅浓度。上述混合物也可以进行过滤, 以除去砂粒和聚集体。

为生产烟化二氧化硅水合胶体分散体, 对于具

有任何比表面的烟化二氧化硅都可以使用本发明的方法。但是根据本发明, 为生产烟化二氧化硅的重量浓度至少为 35% 的水合胶体分散体, 烟化二氧化硅较好应具有不大于 $75 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的比表面, 更好应具有 $10\text{--}75 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的比表面, 最好应具有 $35\text{--}60 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的比表面。

本发明的优点是, 烟化二氧化硅水合胶体是稳定的, 非胀流性的, 且它的粘度很低。对于本发明的目的来说, “稳定”是指分散体在至少 2 小时内不会发生胶凝。一般情况下, 根据本发明的方法所生产的烟化二氧化硅水合胶体分散体在至少一天内是稳定的, 较好情况下在几天内是稳定的, 更好的情况下在几周至数月的时间也是稳定的。如前所述, 对于本发明的目的来说, “非胀流性”是指在不发生胶凝的情况下, 分散体穿过孔径为 1000 微米或更小的过滤器的能力。一般情况下, 根据本发明的方法所生产的烟化二氧化硅水合胶体分散体会穿过孔径为 250 微米或更小的过滤器, 较好情况下会穿过孔径为 25 微米或更小的过滤器, 更好的情况下会穿过孔径为 10 微米或更小的过滤器。根据本发明的方法所生产的烟化二氧化硅水合胶体分散体的 “低粘度”在一般情况下将低于 1000 厘泊, 在较好情况下, 将低于 250 厘泊。

特别是对于烟化二氧化硅的重量百分浓度至少为 35% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体而言, 本发明方法是另一优点是, 这些分散体在数天至数周的时间内是稳定的, 而且是非胀流性的, 低粘度的, 非胀流性和低粘度就可以保证烟化二氧化硅重量浓度至少为 35% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体易于穿过过滤器。

本发明方法的再一优点是, 在烟化二氧化硅水合胶体分散体胶凝之后, 一般在数星期之后, 通过摇动或搅拌, 仍可以使发生胶凝的分散体再液化, 重新供使用。

从下述本发明更详细的说明可以更明显看出本发明的更多优点。

根据本发明, 混合器加水 (最好为去离子水) 至混合器总体积的 50%。所使用的混合器最好是高切变混合器, 能够生成例如本领域公知的分散体。开始加入混合器的水量显然是可以改变的。但是正如从下述的说明所明显地看到的那样, 混合器必须留有空间, 以供加入烟化二氧化硅和补充水之

用。所选定的起始水量通常是根椐要加入的烟化二氧化硅的量和烟化二氧化硅水合胶体分散体中所需要的烟化二氧化硅最终浓度而定。例如，如果烟化二氧化硅水合胶体分散体所需要的烟化二氧化硅的最终重量百分浓度是 50%，和向混合器要加入 100 磅的烟化二氧化硅，则起始水量就应是使混合器中烟化二氧化硅的重量百分浓度大于 50% 的水量。在本发明的方法中，稀释前混合器中分散体的烟化二氧化硅的重量百分浓度，至少要比烟化二氧化硅水合胶体分散体所需要的烟化二氧化硅最终浓度大 5%。此后，混合器中的胶体分散体再加水稀释，使水合胶体分散体中烟化二氧化硅的最终重量百分浓度为 50%。

在混合器加入适量水后，向混合器的水中加入烟化二氧化硅。加入烟化二氧化硅的方式可以是，在开动混合器的情况下，将烟化二氧化硅混入水中，也可以是先将烟化二氧化硅加入水中，然后才开动混合器。烟化二氧化硅也可以分多次每次加一定量的方式来加入，在每两次加料的时间间隔内开动混合器。

正如前面所讨论的那样，对于具有任何比表面的烟化二氧化硅，都可以使用本发明的方法。为了生产烟化二氧化硅的重量百分浓度至少为 35% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，使用的烟化二氧化硅较好的比表面是不大于 $75 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，更好的比表面是 $10\text{--}75 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，最好的比表面是 $35\text{--}60 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

向混合器一次加入或每次加入烟化二氧化硅后，混合器中烟化二氧化硅的水合胶体分散体将立即增稠，但当混合器继续开动后，烟化二氧化硅水合胶体分散体又会变稀。

当混合器中烟化二氧化硅水合胶体分散体的烟化二氧化硅的重量百分浓度提高到所需要的烟化二氧化硅最终重量百分浓度以上时，继续开动混合器，直到混合器中分散体变稀为止。如前所述，在本发明的方法中，混合器中的分散体在稀释前的烟化二氧化硅浓度至少要比烟化二氧化硅水合胶体分散体中所需要的烟化二氧化硅最终浓度大 5%。然后，向混合器加补充量的水。最好这种补充水亦是去离子水。然后开动混合器，使补充水混入混合器内的胶体分散体中。所补加的水量应是使混合器中烟化二氧化硅水合胶体分散体的烟化二氧化硅重量

浓度降低到所需要的最终浓度的水量。在达到所需要的烟化二氧化硅最终重量浓度之后，烟化二氧化硅水合胶体分散体可以用本领域中公知的任何一种方式从混合器中移出、贮存或供运输的包装。如果需要，烟化二氧化硅水合胶体分散体也可通过过滤器，以除去砂粒和任何聚结的烟化二氧化硅颗粒。

本发明的方法非常适于生产不含稳定剂的任何烟化二氧化硅重量百分浓度的烟化二氧化硅水合胶体分散体。但是，对于生产无稳定剂的烟化二氧化硅的重量百分浓度至少为 35% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，本发明方法特别有用，因为迄今为止这种稳定的分散体尚未生产过。本发明的烟化二氧化硅水合胶体分散体至少在数天内是稳定的。

本发明的效果和优点可通过下述的实例作进一步的说明。

下面的实例将具体地说明生产烟化二氧化硅的重量百分浓度分别为 40%、45%、50% 和 65% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体的各种方法。可是，显然为生产不同的烟化二氧化硅浓度的烟化二氧化硅水合胶体分散体在这些实例中所使用的烟化二氧化硅的量和水量都是可以变化的。

实例 1

本实例描述了使用 100 加仑容积的能形成分散体的高切变混合器，来生产烟化二氧化硅的重量百分浓度为 40% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法。

高切变混合器先加入 40 加仑的水。为了在混合器中形成烟化二氧化硅的重量百分浓度为 60% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，向混合器慢慢加入 500 磅比表面为 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的烟化二氧化硅，每次加入 100 磅，同时开动混合器。为了使混合器中烟化二氧化硅水合胶体分散体稀释到所需要的 40% 烟化二氧化硅的重量百分浓度，在开动混合器的情况下，向混合器中慢慢地加入 50 加仑的补充水。这种烟化二氧化硅水合胶体分散体也可以过滤，以除去任何砂粒或聚结颗粒。对胶体分散体进行过滤，会使烟化二氧化硅的重量百分浓度减少大约 0.5%。不含稳定剂的经过滤的或未经过滤的烟化二氧化硅水合胶体分散体都是稳定的，非胀流性的，并且可以用本领域所公知的任何一种方式进行贮存和/或供运输的包装。这种烟化二氧化硅的重量百分浓度为 40% 的烟化二氧化硅水合胶体分散

体在数天至数周的时间内是稳定的。

实例 2

本实例描述了使用容积为 100 加仑，能形成分散体的高切变混合器，来生产烟化二氧化硅的重量百分浓度为 45% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法。

高切变混合器先加入 40 加仑的水。为了在混合器中形成烟化二氧化硅的重量浓度为 60% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，向混合器慢慢地加入 500 磅比表面为 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的烟化二氧化硅，每次加烟化二氧化硅 100 磅，同时开动混合器。为使混合器中烟化二氧化硅水合胶体分散体稀释到所需要的 45% 的烟化二氧化硅重量浓度，在开动混合器的情况下，慢慢地向混合器加入 33 加仑的补充水。为除去砂粒或聚结颗粒，这种烟化二氧化硅水合胶体分散体也可以过滤。对这种胶体分散体进行过滤，会使烟化二氧化硅的重量百分浓度减少大约 0.5%。这种不含稳定剂的经过滤的或未经过滤的烟化二氧化硅水合胶体分散体是稳定的，非胀流性的，并且可以用本领域所公知的任何一种方式进行贮存和/或供运输的包装。这种烟化二氧化硅的重量百分浓度为 45% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体在几天至数周的时间内是稳定的。

实例 3

本实例描述了使用容积为 100 加仑，能形成分散体的高切变混合器来生产烟化二氧化硅的重量浓度为 50% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体的方法。

高切变混合器先加入 32 加仑的水。为在混合器中形成烟化二氧化硅的重量百分浓度为 65% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，向混合器慢慢地加入 500 磅比表面积为 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的烟化二氧化硅，每次加入烟化二氧化硅为 100 磅，同时开动混合器。为使混合器中的烟化二氧化硅水合胶体分散体稀释到所需要的 50% 烟化二氧化硅重量百分浓度，在开动混合器的情况下，向混合器慢慢加入 28 加仑的补充水。为了除去砂粒或聚结颗粒，这种烟化二氧化硅水合胶体分散体也可以过滤。对这种胶体分散体进行过滤，会使烟化二氧化硅的重量百分浓度减少大约 0.5%。这种不含稳定剂的，经过滤的或未经过滤的烟化二氧化硅水合胶体分散体是稳定，非胀流性的，并且可以用本领域所公知的

任何一种方式进行贮存和/或供运输的包装。这种烟化二氧化硅重量百分浓度为 50% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，在至少一天的时间内是稳定的。

实例 4

依照实例 1、实例 2 和实例 3 所描述的相同方法，可以生产烟化二氧化硅重量百分浓度为 65% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体。为形成烟化二氧化硅的重量百分浓度 70% 的分散体，先向混合器加 26 加仑的水，再加 500 磅比表面为 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的烟化二氧化硅，然后加 6 加仑的补充水进行稀释。最终所得到的烟化二氧化硅的重量百分浓度为 65% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体将是稳定的，并且是非胀流性的。

为了得到稳定的非胀流性的烟化二氧化硅的重量百分浓度为 35%、55% 和 60% 的烟化二氧化硅水合胶体分散体，改变开始向混合器加入的水量、向混合器加入的烟化二氧化硅的量和用以稀释混合器中分散体所加的补充水量，这样就可以获得相似的结果。

在不违背本发明构思的情况下，显然可以对上述实例作出许多修改和变化。但应当理解这里所描述的本发明的实施类型仅仅是例证性的，而不是限制本发明的范围。本发明包括了在本权利要求范围内所作的一切修改。