



(21)申請案號：111148166

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl.：

*A61K8/25 (2006.01)**A61Q11/00 (2006.01)**A61K47/02 (2006.01)**A23L33/16 (2016.01)**C01B33/12 (2006.01)**C01B33/142 (2006.01)**C01B33/18 (2006.01)**C01B33/193 (2006.01)*

(30)優先權：2021/12/20

美國

63/291,590

2022/03/08

歐洲專利局

22160705.4

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

德國

(72)發明人：加利斯 卡爾 GALLIS, KARL W. (US)；辛克萊 費茲傑羅 SINCLAIR,

FITZGERALD A. (US)；納斯維拉 泰瑞 NASSIVERA, TERRY W. (US)；達西洛

麥可 DARSILLO, MICHAEL S. (US)；倫奎斯特 艾瑞克 LUNDQUIST, ERIC G.

(US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

沉澱二氧化矽及其方法

(57)摘要

本揭示關於沉澱的二氧化矽，其特徵在於一次粒徑(primary particle size)的平均值大於 80 nm，BET 表面積為 10 至 40 m²/g，總壓汞體積(total mercury intruded volume)為 0.75 至 2.00 cc/g 和吸油量為 60 至 120 cc/100g。本發明的二氧化矽係藉由以下方法製造：

(a) 將酸和鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽以矽酸鹽添加速率(silicate addition rate)V1 和 70 至 96°C 的溫度在攪拌下連續地進料到液體介質中以形成二氧化矽粒子，

(b) 停止進料鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，並接著在攪拌下將溫度升至 90 至 100°C，

(c) 在攪拌下添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，其中該矽酸鹽添加速率為該矽酸鹽添加速率 V1 的 1 至 40%，且在該鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽的添加過程中，藉由調節該酸添加速率(acid rate)使 pH 值保持恆定在 9.0 至 10.0，

(d) 停止添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽，並在攪拌下添加酸直到 pH 達到 5.0 至 7.0。

本發明之沉澱的二氧化矽係用於化妝品、抗結塊自由/流動(anti-caking free/flow)、食品、載體應用、牙粉和漱口水中。

The present disclosure relates to precipitated silicas characterized by a primary particle size mean of greater than 80 nm, a BET surface area of 10-40 m²/g, a total mercury intruded volume of 0.75-2.00 cc/g and an oil absorption of 60-120 cc/100g. The inventive silica is produced by a process comprises

(a) continuously feeding an acid and an alkali metal silicate or alkaline earth metal into a liquid medium at a silicate addition rate V1 and a temperature 70-96°C with stirring to form the silica particles,

- (b) stopping the feed of alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate and acid and then increasing the temperature to 90 to 100°C with stirring,
- (c) adding an alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate and an acid with stirring, wherein the silicate addition rate is 1 to 40 % of the silicate addition rate V1 and the pH value of 9.0 to 10.0 is kept constant during the addition of the alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate, by adjusting the acid rate,
- (d) stopping the addition of alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate and adding acid with stirring until the pH of 5.0 to 7.0 is reached.

The inventive precipitated silica is used in cosmetics, anti-caking free/flow, food, carrier applications, dentifrice and mouthwash.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

沉澱二氧化矽及其方法

【英文發明名稱】

PRECIPITATED SILICA AND METHODS THEREOF

【中文】

本揭示關於沉澱的二氧化矽，其特徵在於一次粒徑(primary particle size)的平均值大於80 nm，BET表面積為10至40 m²/g，總壓汞體積(total mercury intruded volume)為0.75至2.00 cc/g和吸油量為60至120 cc/100g。本發明的二氧化矽係藉由以下方法製造：

(a) 將酸和鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽以矽酸鹽添加速率(silicate addition rate)V1和70至96℃的溫度在攪拌下連續地進料到液體介質中以形成二氧化矽粒子，

(b) 停止進料鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，並接著在攪拌下將溫度升至90至100℃，

(c) 在攪拌下添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，其中該矽酸鹽添加速率為該矽酸鹽添加速率V1的1至40%，且在該鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽的添加過程中，藉由調節該酸添加速率(acid rate)使pH值保持恆定在9.0至10.0，

(d) 停止添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽，並在

攪拌下添加酸直到 pH 達到 5.0 至 7.0。

本發明之沉澱的二氧化矽係用於化妝品、抗結塊自由/流動 (anti-caking free/flow)、食品、載體應用、牙粉和漱口水中。

【 英文 】

The present disclosure relates to precipitated silicas characterized by a primary particle size mean of greater than 80 nm, a BET surface area of 10-40 m²/g, a total mercury intruded volume of 0.75-2.00 cc/g and an oil absorption of 60-120 cc/100g. The inventive silica is produced by a process comprises

- (a) continuously feeding an acid and an alkali metal silicate or alkaline earth metal into a liquid medium at a silicate addition rate V1 and a temperature 70-96°C with stirring to form the silica particles,
- (b) stopping the feed of alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate and acid and then increasing the temperature to 90 to 100°C with stirring,
- (c) adding an alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate and an acid with stirring, wherein the silicate addition rate is 1 to 40 % of the silicate addition rate V1 and the pH value of 9.0 to 10.0 is kept constant during the addition of the alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate, by adjusting the acid rate,
- (d) stopping the addition of alkali metal silicate or alkaline earth metal silicate and adding acid with stirring until the pH of 5.0 to 7.0 is reached.

The inventive precipitated silica is used in cosmetics, anti-caking free/flow, food, carrier applications, dentifrice and mouthwash.

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

沉澱二氧化矽及其方法

【英文發明名稱】

PRECIPITATED SILICA AND METHODS THEREOF

【技術領域】

【0001】本揭示關於一般沉澱的二氧化矽及其製備和使用方法。

【先前技術】

【0002】多孔沉澱的二氧化矽通常藉由鹼性矽酸鹽溶液(例如，矽酸鈉)與無機酸的反應製造。商業上主要使用硫酸，但亦可使用其他酸，諸如鹽酸。將酸和矽酸鈉溶液在攪拌下同時添加到水中。由於中和反應和副產物鈉鹽(硫酸鈉)的產生，二氧化矽從分散液中沉澱出來，從而產生沉澱的二氧化矽。沉澱的二氧化矽由一次(或最終)膠體二氧化矽粒子的聚集體(aggregates)(二次粒子)組成。一次粒子大多為球形，且直徑通常在5至50 nm的範圍內。聚集體中的一次粒子係藉由形成矽氧烷鍵而彼此共價鍵結。聚集體為這些一次粒子的三維團簇(three-dimensional clusters)。聚集體的直徑為高達500 nm。在製備過程中，聚集體沒有化學連接成巨大的凝膠網路。在研磨前藉由在

其表面上的矽醇基團之間形成氫鍵，聚集體本身可以物理連接或直徑高達 100 μm 的較大的黏聚物 (agglomerates)。黏聚物的中值直徑約為 20 至 50 μm (研磨前)。這些沉澱的二氧化矽粒子的孔隙率和表面積隨著一次粒子的尺寸及其聚集和黏聚方式而變化。孔係由一次粒子和聚集體之間的空間形成。通常商業沉澱的二氧化矽的表面積為 5 至 800 m^2/g 其係以粉末形式出售。搗實密度 (tamped density) 為測量這些多孔粉末重量的指標，係在 50 至 500 kg/m^3 的範圍內。其具有約 175 至 320 $\text{g}/100\text{g}$ 的高吸收能力。

【0003】美國專利第 8,597,425 號揭示一次粒徑 (primary particle size) 為 10 至 80 nm 的多孔沉澱的二氧化矽可用於包含下列的應用：橡膠和輪胎、電池隔板、抗結塊劑 (antiblocking agent)、油墨和油漆消光劑 (matting agent)、農產品和飼料 (feed) 的載體、塗層材料、印刷油墨、滅火粉、塑膠、無壓印刷領域 (in the non-impact printing sector)、紙漿或個人保養領域的物件等。

【0004】J. Soc Cosmet. Chem August 1978, 29, 497-521 揭示一次粒徑為 12 至 51 nm 的沉澱的二氧化矽可用於包含牙膏的化妝品應用。

【0005】已揭示用於食品和飼料應用的商業產品 SIPERNAT 22 作為載體和抗結塊自由流動 (anticaking-free flow) 添加劑具有 18 nm 的一次粒徑 (Degussa literature No. 64, Physiological Behavior of highly dispersed Oxides of Silicon, Aluminum and Titanium 1978, page 26-27)。

【0006】美國專利第6,946,119號揭示一種沉澱的二氧化矽產品，其包含二氧化矽顆粒(particulate)，該顆粒包含在支持其上的表面沉積物之中值直徑為1至100 μm 的二氧化矽粒子，該沉積物包含活性沉澱的非晶形的二氧化矽材料，而其量足以提供該二氧化矽顆粒1至50 m^2/g 的BET比表面積。沉澱的二氧化矽用於口腔護理應用。

【0007】美國專利第7,255,852號描述一種沉澱的二氧化矽，其包含具有多孔表面的二氧化矽粒子產品，該二氧化矽粒子對於所有直徑大於500埃的孔具有小於8 m^2/g 的累積表面積(cumulative surface area)，其係藉由壓汞(mercury intrusion)測量，BET比表面積小於約20 m^2/g ，且氯化十六烷基吡啶鎰(cetylpyridinium chloride)相容性的百分比(%CPC)大於55%。沉澱的二氧化矽用於口腔護理應用。

【0008】美國專利第7,438,895號揭示其上具有沉澱的二氧化矽塗層的研磨劑(abrasive)沉澱的二氧化矽材料，其中該沉澱的二氧化矽的塗層比其被施加的材料更緻密，且其中該經塗覆沉澱的二氧化矽的材料表現出5.5和8 μm 之間的中值粒徑，直徑大於500埃的孔的孔面積為至多約2.4 m^2/g ，且在140°F下將該材料老化7天後，氯化十六烷基吡啶鎰相容性百分比至少為90%。

【0009】美國專利第20080160053號描述一種製造研磨劑二氧化矽材料的方法，其中該方法包含以下順序步驟：在高剪切混合條件下，使第一量的矽酸鹽和第一量的

酸任選地在至少一種與第一量的該矽酸鹽的乾重相比為5至25%(基於重量/重量)的電解質的存在下反應，形成第一二氧化矽材料；以及在該第一二氧化矽材料的存在下，使第二量的矽酸鹽和第二量的酸任選地在至少一種與第二量的該矽酸鹽的乾重相比為5至25%(基於重量/重量)的電解質的存在下反應，以在該第一二氧化矽材料的表面形成緻密相塗層，從而形成二氧化矽塗覆的二氧化矽材料；其中該至少一種電解質存在於步驟「a」或「b」中的任一者或兩個步驟期間，且其中該步驟「b」係任選地在高剪切混合條件下進行。

【0010】美國專利第10,328,002號揭示一種牙粉組成物，其包含：包含沉澱的二氧化矽粒子的研磨劑，其特徵在於：BET表面積在約0.1至約9 m²/g的範圍內；堆積密度(pack density)在約35至約55 lb/ft³的範圍內；Einlehner磨損值在約8至約25 mg損失/100,000轉的範圍內；總壓汞孔體積在約0.4至1.2 cc/g的範圍內；和亞錫相容性(stannous compatibility)在約70至約99%的範圍內；其中研磨劑包含孔徑為約1000埃或更大的孔並且沒有孔徑小於約500至1000埃的小孔。

【0011】WO 2018114280描述二氧化矽粒子，其具有：BET表面積在約0.1至約7 m²/g的範圍內；堆積密度在約35至約55 lb/ft³的範圍內；Einlehner磨損值在約8至約25 mg損失/100,000轉的範圍內；總壓汞孔體積在約0.7至約1.2 cc/g的範圍內，和亞錫相容性在約70至約99%的範圍

內。

【0012】 U.S. 20190374448揭示一種牙粉組成物，其包含：黏合劑；界面活性劑；二氧化矽粒子；其中該二氧化矽粒子包含：d50中值粒徑在約4至約25 μm 的範圍內；BET表面積在0至約10 m^2/g 的範圍內；和總壓汞孔體積在約0.2至約1.5 cc/g 的範圍內。

【0013】 WO 2019238777描述二氧化矽粒子，其特徵在於：(i) d50中值粒徑在約8至約20 μm 的範圍內；(ii) 真球因數(sphericity factor)(S80)大於或等於約0.9；(iii) BET表面積在約0.1至約8 m^2/g 的範圍內；(iv) 總壓汞孔體積在約0.35至約0.8 cc/g 的範圍內；(v) 燒失量(loss on ignition, LOI)在約3至約7重量%的範圍內。

【0014】 沉澱的二氧化矽能夠提供與成分的相容性，同時提供清潔和磨損的正確平衡，這在牙膏配方中很重要。先前技術均未能解決與其他成分，例如CPC和殺藻胺(benzalkonium chloride, BAC)等的相容性，以及與香味料(flavor)的相容性，且達到菌膜清潔比(Pellicle Cleaning Ratio, PCR)(80-110)和相對的象牙質磨損值(Relative Dentin Abrasion, RDA)(100-220)同時在正常範圍內的問題。

【發明內容】

概要

【0015】 本發明的發明人現已發現，具有高一次粒徑

的二氧化矽可導致與CPC、BAC和/或香味料有高相容性，且在口腔護理應用中在現今二氧化矽清潔劑的範圍內具有可接受的PCR/RDA值。

【0016】因此，本發明的目標為沉澱的二氧化矽，其特徵在於一次粒徑的平均值大於80 nm，較佳為大於90 nm，更佳為大於100 nm，仍較佳為大於110 nm，最佳為在120 nm和500 nm之間，BET表面積為10至40 m²/g，較佳為10至26 m²/g，更佳為10至23 m²/g，最佳為10至20 m²/g，總壓汞體積為0.75至2.00 cc/g，較佳為0.80至1.80 cc/g，更佳為0.85至1.65 cc/g，更佳為0.90至1.50 cc/g，且吸油量為60至120 cc/100g，較佳為60至110 cc/100g，更佳為60至100 cc/100g，最佳為60至90 cc/100g。

【0017】本發明的目標亦為一種方法，其包含：

(a) 將酸和鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽以矽酸鹽添加速率(silicate addition rate)V1和70至96℃的溫度在攪拌下連續地進料到液體介質中以形成二氧化矽粒子，

(b) 停止進料鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，並接著在攪拌下將溫度升至90至100℃，較佳為94至96℃，

(c)在攪拌下添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，其中該矽酸鹽添加速率為該矽酸鹽添加速率V1的1至40%，較佳為1至30%，更佳為2至10%，仍更佳為3至5%，且在該鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽的添加過程中，藉由調節該酸添加速率(acid rate)，使pH值保持恆定為9.0至

10.0，較佳為9.5至9.9，更佳為9.6至9.8，

(d) 停止添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽，並在攪拌下添加酸直到pH達到5.0至7.0，較佳為5.5至6.5。

【0018】本發明的另一目標為本發明的二氧化矽在化妝品、抗結塊自由/流動(anti-caking free/flow)、食品、載體應用、牙粉和漱口水中的用途。

發明的詳細描述

【0019】本發明沉澱的二氧化矽具有一次粒徑的平均值大於80 nm，較佳為大於90 nm，更佳為大於100 nm，仍較佳為大於110 nm，最佳為在120 nm和500 nm之間，BET表面積為10至40 m²/g，較佳為10至26 m²/g，更佳為10至23 m²/g，最佳為10至20 m²/g，總壓汞體積為0.75至2.00 cc/g，較佳為0.80至1.80 cc/g，更佳為0.85至1.65 cc/g，更佳為0.90至1.50 cc/g，且吸油量為60至120 cc/100g，較佳為60至110 cc/100g，更佳為60至100 cc/100g，最佳為60至90 cc/100g。

【0020】本發明的二氧化矽具有高一次粒徑。

【0021】本發明之沉澱的二氧化矽的CTAB表面積可為10至35 m²/g，較佳為20至30 m²/g。

【0022】本發明之沉澱的二氧化矽的堆積密度可為0.40至0.80 g/cm³，較佳為0.48至0.75 g/cm³。

【0023】本發明之沉澱的二氧化矽的Einlehner值可小於18 mg損失/100k轉，較佳為3至18 mg損失/100k轉。

【0024】如本發明的二氧化矽的C含量(C-content)可低於3%，較佳為低於1%，更佳為0%至0.5%，最佳為0%至0.1%。

【0025】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於90 nm、BET表面積可為10至26 m²/g、總壓汞體積可為0.75至2.00 cc/g和吸油量可為60至120 cc/100g。

【0026】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於80 nm、BET表面積可為10至30 m²/g、總壓汞體積可為0.80至1.80 cc/g和吸油量可為70至110 cc/100g。

【0027】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於90 nm、BET表面積可為10至26 m²/g、總壓汞體積可為0.80至1.80 cc/g和吸油量可為70至110 cc/100g。

【0028】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於100 nm、BET表面積可為10至23 m²/g、總壓汞體積可為0.75至2.00 cc/g和吸油量可為60至120 cc/100g。

【0029】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於80 nm、BET表面積可為10至30 m²/g、總壓汞體積可為0.85至1.65 cc/g和吸油量可為60至100 cc/100g。

【0030】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於100 nm、BET表面積可為10至23 m²/g、總壓汞體積可為0.85至1.65 cc/g和吸油量可為60至100 cc/100g。

【0031】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可為120至500 nm、BET表面積可為10至20 m²/g、總壓汞體積可為0.75至2.00 cc/g和吸油量可為60至120

cc/100g。

【0032】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可大於80 nm、BET表面積可為10至30 m²/g、總壓汞體積可為0.90至1.50 cc/g和吸油量可為60至90 cc/100g。

【0033】本發明之沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值可為120至500 nm、BET表面積可為10至20 m²/g、總壓汞體積可為0.90至1.50 cc/g和吸油量可為60至90 cc/100g。

【0034】如本發明的方法包含至少四個步驟：

(a) 將酸和鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽以矽酸鹽添加速率(silicate addition rate)V1和70至96℃的溫度在攪拌下連續地進料到液體介質中以形成二氧化矽粒子，

(b) 停止進料鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，並接著在攪拌下將溫度升至90至100℃，較佳為94至96℃，

(c) 在鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽的添加過程中，藉由調節酸添加速率，使在攪拌下添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸保持恆定，其中該矽酸鹽添加速率為該矽酸鹽添加速率V1的1至40%，較佳為5至30%，更佳為7至25%，仍更佳為10至20%，且pH值為9.0至10.0，較佳為9.5至9.9，更佳為9.6至9.8，

(d) 停止添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽，並在攪拌下添加酸直到pH達到5.0至7.0，較佳為5.5至6.5。

【0035】步驟(d)的二氧化矽可進行過濾(e)，例如在壓濾機中。

【0036】步驟(e)的二氧化矽可例如在噴霧乾燥機中進行乾燥(f)。

【0037】步驟(f)的二氧化矽可進行研磨。

【0038】較佳地在步驟(a)期間添加總體積的35至65%的鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽。

【0039】步驟(a)中的液體介質可為鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和水。

【0040】步驟(a)中的溫度範圍可為70至95℃，較佳為70至90℃，更佳為80至90℃。

【0041】步驟(a)中的酸添加速率可足以維持pH在8.5至10.5之間，更佳為9.5至10.2。

【0042】步驟(c)中的矽酸鹽速率可減慢至步驟(a)中速率的5至30%，更佳為10至20%。

【0043】步驟(a)和(c)中的鹼金屬矽酸鹽可較佳為矽酸鈉。

【0044】可調節步驟(c)中的矽酸鹽添加速率，使得在該步驟中添加的矽酸鹽的%/hr小於30%/hr，較佳為15至25%/hr，基於批次期間添加的矽酸鹽的總量。添加的矽酸鹽的%/hr藉由以下計算：步驟(c)中使用的矽酸鹽的體積/步驟(c)的以小時計的時間/步驟(a)和步驟(c)中使用的矽酸鹽的體積*100。

【0045】步驟(a)、(c)和(d)中的酸可較佳為硫酸。

【0046】步驟(c)的時間可為100至500分鐘，較佳為150至300分鐘。

【0047】本發明沉澱的二氧化矽可藉由本發明的方法製造。

【0048】本發明沉澱的二氧化矽可用於化妝品、抗結塊自由/流動、食品、載體應用、牙粉和漱口水。

【0049】本發明沉澱的二氧化矽具有改良的與氯化十六烷基吡啶鎘(CPC)、殺藻胺(BAC)和口腔護理應用中的香味料的相容性。

【實施方式】

實施例

【0050】藉由SEM測量之一次粒徑的平均值

【0051】藉由掃描式電子顯微鏡以50,000倍的放大率拍攝圖像。這些圖像用鉑金濺射，並小心地使濺射不會引起粒子表面形成紋理，因為這可能被誤認為一級結構。圖像必須能夠代表整個樣品，且至少包含30個粒子。接著測量一次粒子。如果粒子不是完全圓形，則使用每個粒子的最小直徑。不應使用無法完全觀察到的圖像邊緣上的粒子。然後基於數據集計算平均值和中值。

【0052】碳含量

【0053】碳含量是在LECO SC832碳/硫分析儀上測量。

【0054】亮度

【0055】將二氧化矽樣品壓製成表面光滑的丸粒，並使用Technidyne Brightmeter S-5/BC進行分析。該儀器具

有雙光束光學系統，其中樣品以 45° 角照射，且反射光以 0° 觀察。其符合TAPPI試驗方法T452和T646，以及ASTM標準D985。用足夠的壓力將粉末材料壓製成約1公分的丸粒，以使丸粒表面光滑，且沒有鬆散的粒子或光澤。

【0056】 水分

【0057】 藉由在 105°C 下加熱二氧化矽2小時來測定水分。

【0058】 BET表面積

【0059】 本發明二氧化矽的BET表面積是用Micromeritics TriStar 3020儀器藉由Brunaur et al., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)的BET氮氣吸附法測定，這在顆粒材料的領域是已知的，諸如二氧化矽和矽酸鹽材料。

【0060】 吸油量

【0061】 吸油量的值係根據ASTM D281中描述的擦除法(rub-out method)使用亞麻仁油測定(每100 g粒子吸收的油(cc))。通常，較高的吸油量水平表示較高結構的粒子，而較低的值通常表示較低結構的粒子。

【0062】 總壓汞體積

【0063】 壓汞體積或總孔體積(Hg)係使用Micromeritics AutoPore IV 9520 (或Micromeritics AutoPore V 9620)設備藉由壓汞孔隙率法(mercury porosimetry)測量。孔直徑係藉由Washburn方程式計算，使用等於 130° 的接觸角Theta(Θ)和等於484 dynes/cm的表面張力伽瑪(surface tension gamma)。由於壓力的作用，汞被迫進入粒子的空隙中，

且在每個壓力設定下計算每克樣品中的壓汞體積。本文表示的總孔體積表示從真空到60,000 psi的壓力下壓汞的累積體積。將每個壓力設定下的體積增量(cm^3/g)與對應於該壓力設定增量的孔半徑或直徑作圖。壓入體積(the intruded volume)與孔半徑或直徑曲線中的峰值對應於孔徑分佈中的模式，並確定樣品中最常見的孔徑。具體而言，調整樣品大小以在具有5 mL燒瓶(bulb)和約1.1 mL的材積(stem volume)的粉末穿透計(powder penetrometer)中實現25至90%的材積。將樣品抽真空至50 $\mu\text{m Hg}$ 的壓力並保持5分鐘。汞在4.0到60,000 psi的壓力下填充孔，每個數據收集點的平衡時間為10秒。如上所述的總孔體積採集由個別粒子內的孔結構產生的粒子內孔隙率的體積，以及在壓力下填充粒子的間隙間隔形成的粒子間孔隙率的體積。為了更好地分離和測量檢查所製造的非晶形的二氧化矽的實際粒子內孔隙率，可以使用 $<0.11 \mu\text{m}$ 的孔體積。

【0064】 Einlehner

【0065】 Einlehner AT-1000磨損試驗機的使用方法如下：(1) 將預先清潔和乾燥的長網黃銅絲篩網(Fourdrinier brass wire screen)稱重並暴露在10%的水性二氧化矽懸浮液之作用下一固定長度的時間，尤其是100 g的樣品在900 g的去離子水中；(2) 接著測定磨損量為每100,000轉長網絲篩損失的黃銅毫克數。以mg損失為單位，測量的結果定為10%黃銅 Einlehner (BE)磨損值(10% brass Einlehner (BE) abrasion value)。

【 0066 】 CTAB表面積

【 0067 】 本文揭示的CTAB表面積係藉由CTAB (溴化十六烷基三甲基銨)在二氧化矽表面上的吸收、藉由離心分離出過量、和使用界面活性劑電極用十二烷基硫酸鈉滴定測定的量來測定。具體地，將約0.5 g的二氧化矽粒子置於裝有100 mL CTAB溶液(5.5g/L)的250 mL燒杯中，在電動攪拌器上混合1小時，接著以10,000 RPM離心30分鐘。將1 mL的10% Triton X-100添加到在100 mL燒杯中的5 mL澄清上清液中。用0.1 N HCl將pH調節到3至3.5，並使用界面活性劑電極(Brinkmann SUR1501-DL)用0.01 M十二烷基硫酸鈉滴定試樣以測定終點。

【 0068 】 粒徑

【 0069 】 本發明的二氧化矽的粒徑的測量是在HORIBA雷射散射乾燥粒徑分佈分析儀LA-960上藉由散射雷射光的角度進行。

【 0070 】 水分經校正之 AbC值

【 0071 】 使用C.W. Brabender Instruments, Inc.的吸收計「C」扭矩流變儀測定吸水值。將約1/3杯的二氧化矽的樣品轉移到吸收計的混合室中並以150 RPM混合。然後以6 mL/min的速率添加水，並記錄混合粉末所需的扭矩。當水被粉末吸收時，當粉末從自由流動轉變為糊狀時，扭矩達到最大值。接著將達到最大扭矩時添加的總水量標準化為100 g的粉末可吸收的水量。由於粉末是以原樣基礎上(as received basis)使用的(未預先乾燥)，因此使用粉末的

游離水分值係藉由以下公式計算「水分經校正之 AbC 值」。

$$\text{【0072】 水分經校正之 AbC 值} = \frac{\text{吸水量 (cc)} + \text{水分 \%}}{(100(\text{g}) - \text{水分 \%}) / 100}$$

【0073】 5重量 % pH

【0074】 藉由稱取 5.0 g 的樣品 (精確到 0.1 g) 並將稱重的樣品轉移到 250 mL 燒杯中以測量 5% pH。添加 95 mL 的 DI 水並將樣品攪拌 5 分鐘。接著在攪拌樣品的同時用 pH 計測量 pH。

【0075】 堆積密度和傾倒密度 (pour density)

【0076】 藉由將 20.0 g 的樣品放入具有平底橡膠底的 250 mL 量筒中測量堆積密度和傾倒密度。記錄初始體積並將所用樣品的重量除以該體積來計算傾倒密度。接著將量筒放在振實密度機 (tap density machine) 上，以特定的 RPM 在凸輪上旋轉。凸輪被設計成每秒將量筒升高和降低 5.715 cm 的距離，直到樣品體積恆定，通常持續 15 分鐘。記錄該最終體積並將所用樣品的重量除以該體積來計算堆積密度。

【0077】 實施例 1A：(本發明實施例)

【0078】 將 383 mL 的矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 和 957 mL 的水添加到 7 L 實驗室規模的反應器中，並在配備有螺旋槳葉片的頂式攪拌器 (overhead stirrer) 在 350 RPM 攪拌下加熱至 85°C。一旦達到 85°C，分別以 39.0 mL/min 和 16.4 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸

鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至95℃。一旦達到95℃，以10.2 mL/min添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL)並以足以維持pH 9.6 (+/- 0.1)的速率添加硫酸(1.121 g/mL)達額外150分鐘。在達該額外150分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以5.1 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，用14 L的水洗滌並在105℃下乾燥過夜。

【0079】實施例1B：(本發明實施例)

【0080】將273 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL)和681 mL的水添加到7 L實驗室規模的反應器中，並在配備有螺旋槳葉片的頂式攪拌器在350 RPM攪拌下加熱至85℃。一旦達到85℃，分別以27.7 mL/min和11.7 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至95℃。一旦達到95℃，以10.7 mL/min添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL)並以足以維持pH 9.6 (+/- 0.1)的速率添加硫酸(1.121 g/mL)達額外210分鐘。在達該額外210分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以5.1 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，用14 L的水洗滌並在105℃下乾燥過夜。

【0081】實施例1C：(本發明實施例)

【0082】將273 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL)和681 mL的水添加到7 L實驗室規模的反應器中，並在配備

有螺旋槳葉片的頂式攪拌器在 350 RPM 攪拌下加熱至 85 °C。一旦達到 85 °C，分別以 43.8 mL/min 和 18.4 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至 95 °C。一旦達到 95 °C，以 9.8 mL/min 添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 並以足以維持 pH 9.6 (+/- 0.1) 的速率添加硫酸 (1.121 g/mL) 達額外 120 分鐘。在達該額外 120 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 4.7 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在 105 °C 下乾燥過夜。

【0083】實施例 2A：(本發明實施例)

【0084】將 320 mL 的矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 和 824 mL 的水添加到 7 L 實驗室規模的反應器中，並在配備有螺旋槳葉片的頂式攪拌器在 350 RPM 攪拌下加熱至 85 °C。一旦達到 85 °C，分別以 33.8 mL/min 和 15.1 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 和硫酸 (1.121 g/mL) 達 47 分鐘。47 分鐘後，停止流動矽酸鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至 95 °C。一旦達到 95 °C，以 10.4 mL/min 添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL) 並以足以維持 pH 9.6 (+/- 0.1) 的速率添加硫酸 (1.121 g/mL) 達額外 150 分鐘。在達該額外 150 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 5.0 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌

並在 105℃ 下乾燥過夜。

【 0085】 表 1顯示實施例的分析值。

【 0086】

表 1

實施例	一次 粒徑 的平均 值， SEM (nm)	一次 粒徑 的中 值， SEM (nm)	計數的 粒子數	總壓汞 體積 (cc/g)	< 1 μm 孔之HgI 孔體積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
1A	120	110	51	1.68	1.29	20	21
1B	145	100	38	0.93	0.43	11	10
1C	150	115	38	0.78	0.36	38	14
2A	113	100	50	1.35	0.74	17	16

【 0087】 比較實施例 5A：

【 0088】 將 594 mL的矽酸鈉(2.65 MR， 1.193 g/mL，加熱至 80℃)和 1483 mL的水添加到 7 L的反應器中，並在 350 RPM攪拌下加熱至 85℃。一旦達到 85℃，分別以 60.4 mL/min和 25.3 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR， 1.193 g/mL，加熱至 80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達 38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 25.3 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將 pH調節至 pH 6.0。一旦 pH穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【 0089】 比較實施例 5B：

【 0090】 將 594 mL的矽酸鈉(2.65 MR， 1.193 g/mL，

加熱至 80℃)和 1483 mL 的水添加到 7 L 的反應器中，並在 350 RPM 攪拌下加熱至 85℃。一旦達到 85℃，分別以 60.4 mL/min 和 21.6 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 21.6 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0091】比較實施例 5C：

【0092】將 594 mL 的矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和 1483 mL 的水添加到 7 L 的反應器中，並在 350 RPM 攪拌下加熱至 85℃。一旦達到 85℃，分別以 60.4 mL/min 和 29.2 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 29.2 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0093】比較實施例 5D：

【0094】將 594 mL 的矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和 1483 mL 的水添加到 7 L 的反應器中，並在 350 RPM 攪拌下加熱至 85℃。一旦達到 85℃，分別以 60.4 mL/min 和 29.2 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。

38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 29.2 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0095】比較實施例 5E：

【0096】將 594 mL 的矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃) 和 1483 mL 的水添加到 7 L 的反應器中，並在 350 RPM 攪拌下加熱至 85℃。一旦達到 85℃，分別以 60.4 mL/min 和 19.1 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃) 和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 19.1 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0097】表 2 顯示實施例的分析值。

【0098】

表 2

實施例	乳光 (Opalescence) 時間 (min)	一次 粒徑的 平均值， SEM (nm)	總壓汞 體積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
5A	15	20	2.87	62	61
5B	25	60	2.73	217	47
5C	11	10	2.62	58	52
5D	26	50	2.96	272	66
5E	33	60	2.75	46	55

【0099】比較實施例6A：

【0100】 將594 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和1483 mL的水添加到7 L的反應器中，並在350 RPM攪拌下加熱至80℃。一旦達到85℃，分別以60.4 mL/min和21.6 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以21.6 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，用14 L的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0101】比較實施例6B：

【0102】 將594 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至85℃)和1483 mL的水添加到7 L的反應器中，並在350 RPM攪拌下加熱至90℃。一旦達到85℃，分別以60.4 mL/min和21.6 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至85℃)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以21.6 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，用14 L的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0103】比較實施例6C：

【0104】 將594 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至90℃)和1483 mL的水添加到7 L的反應器中，並在350 RPM攪拌下加熱至95℃。一旦達到85℃，分別以60.4

mL/min和 21.6 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 90℃)和硫酸(1.121 g/mL)達 38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 21.6 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將 pH調節至 pH 6.0。一旦 pH穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0105】表 3顯示實施例的分析值。

【0106】

表 3

實施例	反應溫度 (°C)	乳光 (Opalescence) 時間 (min)	一次粒徑的平均值， SEM (nm)	總壓汞體積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
6A	80	24	20	2.14	62	47
6B	90	20	25	2.96	52	52
6C	95	18	50	2.00	39	38

【0107】比較實施例 7A：

【0108】將 594 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和 1483 mL的水添加到 7 L的反應器中，並在 650 RPM攪拌下加熱至 85℃。一旦達到 85℃，分別以 60.4 mL/min和 25.4 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達 38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 25.4 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將 pH調節至 pH 6.0。一旦 pH穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L的水洗滌並在烘箱乾

燥過夜。

【0109】表4顯示實施例的分析值。

【0110】

表 4

實施例	一次 粒徑 的平均 值， SEM (nm)	總壓汞 體積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
7A	40	2.12	29	23

【0111】比較實施例8A：

【0112】將510 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和1310 mL的水添加到7 L的反應器中，並在350 RPM攪拌下加熱至80℃。一旦達到85℃，分別以53.7 mL/min和24.0 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以24.0 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，用14 L的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0113】比較實施例8B：

【0114】將510 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和1310 mL的水添加到7 L的反應器中，並在350 RPM攪拌下加熱至80℃。一旦達到85℃，分別以53.7 mL/min和27.5 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，

1.193 g/mL，加熱至 80°C)和硫酸(1.121 g/mL)達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 27.5 mL/min 的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0115】比較實施例 8C：

【0116】將 510 mL 的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C)和 1310 mL 的水添加到 7 L 的反應器中，並在 350 RPM 攪拌下加熱至 80°C。一旦達到 85°C，分別以 53.7 mL/min 和 20.4 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C)和硫酸(1.121 g/mL)達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 20.4 mL/min 的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0117】比較實施例 8D：

【0118】將 510 mL 的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C)和 1310 mL 的水添加到 7 L 的反應器中，並在 350 RPM 攪拌下加熱至 80°C。一旦達到 85°C，分別以 53.7 mL/min 和 19.2 mL/min 的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C)和硫酸(1.121 g/mL)達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 19.2 mL/min 的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，用 14 L 的水洗滌並在烘箱乾

燥過夜。

【0119】比較實施例8E：

【0120】將510 mL的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和1310 mL的水添加到7 L的反應器中，並在350 RPM攪拌下加熱至80℃。一旦達到85℃，分別以53.7 mL/min和18.0 mL/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以18.0 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，用14 L的水洗滌並在烘箱乾燥過夜。

【0121】表5顯示實施例的分析值。

【0122】

表 5

實施例	乳光 (Opalescence) 時間 (min)	一次粒徑 的平均 值，SEM (nm)	總壓汞 體積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
8A	14	40	2.45	49	43
8B	11	15	2.48	58	51
8C	20	50	2.45	52	36
8D	20	40	2.63	54	33
8E	25	70	2.54	47	35

【0123】實施例10A：(本發明實施例)

【0124】將62 L的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和154 L的水添加到1200 L的反應器中，並在80

RPM攪拌下加熱至85℃且以80 L/min再循環。一旦達到85℃，分別以6.27 L/min和2.24 L/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至95℃。一旦達到95℃，以1.63 L/min添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)並以足以維持pH 9.6 (+/- 0.1)的速率添加硫酸(1.121 g/mL)達額外150分鐘。在達該額外150分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以0.82 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH 6.0。一旦pH穩定在pH 6.0，過濾該批次，洗滌至傳導度<1500 μ S，噴霧乾燥至目標水分為5%，並研磨至粒徑為約10 μ m。

【0125】實施例10B：(本發明實施例)

【0126】將53 L的矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和133 L的水添加到1200 L的反應器中，並在80 RPM攪拌下加熱至85℃且以80 L/min再循環。一旦達到85℃，分別以5.42 L/min和1.82 L/min的速率同時添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)和硫酸(1.121 g/mL)達38分鐘。38分鐘後，停止流動矽酸鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至95℃。一旦達到95℃，以1.63 L/min添加矽酸鈉(2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至80℃)並以足以維持pH 9.6 (+/- 0.1)的速率添加硫酸(1.121 g/mL)達額外180分鐘。在達該額外180分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以0.82 mL/min的速率持續流動的硫酸(1.121 g/mL)將pH調節至pH

6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，洗滌至傳導度 $<1500\ \mu\text{S}$ ，噴霧乾燥至目標水分為 5%，並研磨至粒徑為約 $10\ \mu\text{m}$ 。

【0127】實施例 10C：(本發明實施例)

【0128】將 44 L 的矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C) 和 115 L 的水添加到 1200 L 的反應器中，並在 80 RPM 攪拌下加熱至 85°C 且以 80 L/min 再循環。一旦達到 85°C ，分別以 4.48 L/min 和 1.51 L/min 的速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C) 和硫酸 (1.121 g/mL) 達 38 分鐘。38 分鐘後，停止流動矽酸鈉和硫酸，並將反應混合物加熱至 95°C 。一旦達到 95°C ，以 1.73 L/min 添加矽酸鈉 (2.65 MR，1.193 g/mL，加熱至 80°C) 並以足以維持 pH 9.6 (+/- 0.1) 的速率添加硫酸 (1.121 g/mL) 達額外 210 分鐘。在達該額外 210 分鐘後，停止流動矽酸鈉，並用以 0.82 mL/min 的速率持續流動的硫酸 (1.121 g/mL) 將 pH 調節至 pH 6.0。一旦 pH 穩定在 pH 6.0，過濾該批次，洗滌至傳導度 $<1500\ \mu\text{S}$ ，噴霧乾燥至目標水分為 5%，並研磨至粒徑為約 $10\ \mu\text{m}$ 。

【0129】表 6a 和 6b 顯示實施例的分析值。

【0130】

表 6a

實施例	總壓汞 體積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)	吸油量 (cc/100g)	AbC 吸水值 (cc/100g)	APS 的中值 (μm)	APS 的平 均值 (μm)	Na ₂ SO ₄ 傳導度 (μS/cm)	傾倒 密度 (lb/ft ³)	堆積 密度 (lb/ft ³)	5% pH	325 網孔 殘渣 (%)	水分 (%)	亮度
10A	1.50	20	30	84	102	6.9	7.4	850	16.4	32.9	6.9	0	6.1	96.4
10B	1.20	14	23	74	91	7.3	8.0	650	22.3	41.6	7.1	0	4.6	95.4
10C	0.95	15	21	64	82	6.6	7.2	600	25.0	48.0	7.1	0	3.4	94.5

【 0131 】

表 6b

實施例	一次粒徑 的平均 值，SEM (nm)	一次粒徑 的中值， SEM (nm)	計數的 SEM 粒子數	C含量 (%)
10A	106	100	114	0
10B	150	100	77	0
10C	130	90	70	0

【0132】實施例 11：牙膏配方

【0133】將上述本發明的二氧化矽摻入牙膏中以測量流變性和 PCR/RDA。配方和結果(表 7a)如下所示。本發明實施例的亞錫相容性和氟化物相容性顯示於表 7b 中。

【0134】

表 7a

實施例	11A	11B	11C	11D	11E	11F	11G	11H
甘油，99.7%	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	13.2	13.2	13.2
山梨醇，70.0%	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	42.2	42.2	42.2
去離子水	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.
PEG-12	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Cekol 2000	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
焦磷酸四鈉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
糖精鈉	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氟化鈉	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
ZEODENT® 165	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5.0	5.0	5.0
ZEODENT® 103	20.0							
ZEODENT® 113		20.0						
實施例 10A			20.0			10.0		
實施例 10B				20.0			10.0	
實施例 10C					20.0			10.0
TiO2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
十二烷基硫酸鈉	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
香味料	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
總計	100	100	100	100	100	100	100	100
PCR	113	72	93	109	116	70	94	96
RDA	220	109	114	154	200	78	119	149

(PCR/RDA 在印第安納大學牙醫學院進行)

【 0135 】

表 7b

實施例	亞錫相容性 (%)	氟化物相容性 (%)
10A	49	93
10B	60	94
10C	62	92

表 7a 中的數據顯示包含本發明的二氧化矽的牙膏實現正常範圍內的 PCR 和 RDA 值。

【0136】亞錫相容性 (%)

【0137】上述樣品的亞錫相容性如下測定。製備包含 431.11 g 的 70% 山梨醇、63.62 g 的脫氧去離子水、2.27 g 的二水氯化亞錫 (stannous chloride dihydrate) 和 3 g 的葡萄糖酸鈉 (sodium gluconate) 的儲備液。將 34 g 的儲備液添加到裝有 6 g 待測二氧化矽樣品的 50 mL 離心管中。將離心管置於 5 RPM 的旋轉輪上，並在 40℃ 下老化 1 週。老化後，將離心管以 12,000 RPM 離心 10 分鐘，並藉由 ICP-OES (感應耦合電漿光學發射光譜儀 (inductively coupled plasma optical emission spectrometer)) 測定上清液中的亞錫濃度。亞錫相容性是藉由將樣品的亞錫濃度表示為由相同程序製備但未添加二氧化矽的溶液的亞錫濃度的百分比來測定的。

【0138】氟化物相容性 (%)

【0139】上述樣品的氟化物相容性如下測定。製備包含 1624 ppm 的氟化物儲備液。將 30.0 g 的儲備液添加到裝有 7.0 g 待測二氧化矽樣品的 50 mL 離心管中。將離心管置

於 5 RPM(或等效攪拌方式)的旋轉輪上，並在 60°C 下老化 1 小時。老化後，將離心管以 12,000 RPM 離心 10 分鐘(或直至上清液澄清)。上清液中的氟化物濃度藉由首先取等分試樣，將其轉移到裝有磁力攪拌棒和等體積的 TISAB II 緩衝液的塑膠瓶中來測定。接著使用預先校正的氟化物特定離子電極(Orion 型號 #96-09BN 或等效物)測量濃度。氟化物相容性是藉由將樣品的氟化物濃度表示為儲備液的氟化物濃度的百分比來測定的。

【0140】 相對的象牙質磨損值(RDA)

【0141】 包含本發明的二氧化矽的實施例 DC1 至 DC14 的牙粉組成物的 RDA 值是根據 Hefferen, Journal of Dental Res., July-August 1976, 55 (4), pp. 563-573 提出的方法，以及 Wason 美國專利第 4,340,583 號、第 4,420,312 號和第 4,421,527 號描述的方法測定的，其內容藉由引用其整體而併入本文。

【0142】 菌膜清潔比(「PCR」)

【0143】 牙粉組成物的清潔性能通常以菌膜清潔比(「PCR」)值表示。PCR 試驗測量牙粉組成物在固定的刷牙條件下從牙齒上移除菌膜的能力。PCR 試驗在「In Vitro Removal of Stain with Dentifrice" G. K. Stookey, et al., J. Dental Res., 61, 12-36-9, 1982.」中描述。PCR 和 RDA 結果皆因牙粉組成物的組分的性質和濃度而異。PCR 和 RDA 值是無單位的。

【0144】 實施例 12：CPC 和 BAC 相容性

【0145】為測定給定的二氧化矽對四級銨化合物的電容(capacity)，進行了zeta電位滴定。在滴定中，藉由取所需量的乾燥二氧化矽並用去離子水稀釋至160 g來製備所需二氧化矽的5重量%懸浮液。為了盡可能接近在160 g懸浮液中所需的5重量% (8 g)的二氧化矽，調整原樣二氧化矽的使用量以補償游離水分(乾燥損失)和存在的硫酸鈉的量。將該懸浮液以500 rpm磁力攪拌10分鐘，使二氧化矽完全潤濕，接著用0.5 M NaOH或0.5 M HCl將懸浮液調節至pH~8.5，以幫助初始表面化學的一致性和更直接的對比。

【0146】接著用0.25 mL增量的5重量%氯化十六烷基吡啶鎨(CPC)或5重量%殺藻胺(BAC)滴定懸浮液，每種二氧化矽的電容係藉由達到0 mV的zeta電位所需的CPC或BAC的體積測定。由於大多數試驗在接近0 mV交叉點時都顯示出人為因素(artifact)，因此電容被定義為zeta 電位轉為正值的第一個點。接著使用此點的體積測定每克二氧化矽的CPC或BAC的質量，單位為mg/g。

【0147】本發明實施例10A、10B和10C顯示較低的CPC和BAC值，且因此顯示改良的CPC/BAC相容性(表8)，

【0148】

表 8

	CPC 溶液 (g)	CPC-乾重 (g)	二氧化矽- 乾重 (g)	mg CPC/g 二氧化矽		BAC 溶液 (g)	BAC-乾重 (mg)	二氧化矽- 乾重 (g)	mg BAC/g 二氧化矽
ZEODENT® 113	5.00	250.0	4.66	53.66		4.00	200.0	4.66	42.96
ZEODENT® 120	6.75	337.5	4.62	73.05		5.25	262.5	4.62	56.82
ZEODENT® 103	4.25	212.5	4.70	46.40		3.75	187.5	4.58	40.94
實施例 10A	1.50	75.0	4.77	15.97		1.50	75.0	4.70	15.97
實施例 10B	1.00	50.0	4.77	10.49		1.25	62.5	4.77	13.12
實施例 10C	1.00	50.0	4.82	10.38		1.25	62.5	4.82	12.98

【 0149】 實施例 13：香味料

【 0150】 方法：將 500 mg 的二氧化矽置於頂空瓶 (headspace vial) 中。添加 10 μ L 的香味料 (萊姆油，Lot MKCF9356 香味料基質)，並使該頂空瓶平衡過夜。在頂空瓶取樣之前，將樣品在 60°C 下輕輕搖動培養 60 分鐘。在配備有 Stabilwax 管柱 (0.25 mm x 60 m) 的 GC/MS 中分析 1 mL 的頂部空間，管柱流速為 1.606 mL/min，且溫度梯度為 6 °C/min 至溫度範圍為 40°C 至 230°C (HS 取樣：在 65°C 下將 1 mL 的頂部空間採樣至氣密注射器中)。峰面積以相對於 ZEODENT® 113 的峰強度進行標準化。

【 0151】 本發明實施例 10A、10B 和 10C 顯示較高的值，且因此顯示改良的香味料相容性 (表 9)，

【 0152】

表 9

	α -蒎烯	β -蒎烯	β -月桂油烯	α -蒎品烯	檸檬烯	桉油醇	γ -蒎品烯	<i>o</i> -異丙 甲苯	蒎品油烯	脫氫- <i>p</i> - 異丙甲苯	比之 總和
ZEODENT® 113	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10.00
ZEODENT® 120	0.87	0.79	0.76	0.90	0.85	0.81	0.83	0.76	0.80	0.00	7.37
ZEODENT® 103	1.02	1.06	1.27	1.34	1.09	1.24	1.13	1.06	1.16	1.25	11.62
實施例 10A	1.35	1.46	2.04	1.51	1.53	2.38	1.64	2.79	1.71	2.38	18.80
實施例 10B	1.54	1.68	2.50	2.01	1.79	4.55	1.85	4.60	1.98	3.40	25.91
實施例 10C	1.49	1.50	2.33	2.02	1.70	3.69	1.89	3.50	2.00	3.06	23.18

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種沉澱的二氧化矽，其特徵在於一次粒徑(primary particle size)的平均值大於80 nm，較佳為大於90 nm，更佳為大於100 nm，仍較佳為大於110 nm，最佳為在120 nm和500 nm之間，BET表面積為10至40 m²/g，較佳為10至26 m²/g，更佳為10至23 m²/g，最佳為10至20 m²/g，總壓汞體積(total mercury intruded volume)為0.75至2.00 cc/g，較佳為0.80至1.80 cc/g，更佳為0.85至1.65 cc/g，更佳為0.90至1.50 cc/g，且吸油量為60至120 cc/100g，較佳為60至110 cc/100g，更佳為60至100 cc/100g，最佳為60至90 cc/100g。

【請求項2】如請求項1之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的CTAB表面積為10至35 m²/g，較佳為20至30 m²/g。

【請求項3】如請求項1或2之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的堆積密度(pack density)為0.40至0.80 g/cm³，較佳為0.48至0.75 g/cm³。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的Einlehner值小於18 mg損失/100k轉，較佳為3至18 mg損失/100k轉。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的C含量(C-content)低於3%，較佳為低於1%，更佳為0%至0.5%。

【請求項6】如請求項1之沉澱的二氧化矽，其中該沉

澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值大於 90 nm、BET 表面積為 10 至 26 m^2/g 、總壓汞體積為 0.75 至 2.00 cc/g 和吸油量為 60 至 120 $\text{cc}/100\text{g}$ 。

【請求項 7】如請求項 1 之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值大於 80 nm、BET 表面積為 10 至 30 m^2/g 、總壓汞體積為 0.80 至 1.80 cc/g 和吸油量為 70 至 110 $\text{cc}/100\text{g}$ 。

【請求項 8】如請求項 1 之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值大於 90 nm、BET 表面積為 10 至 26 m^2/g 、總壓汞體積為 0.80 至 1.80 cc/g 和吸油量為 70 至 110 $\text{cc}/100\text{g}$ 。

【請求項 9】如請求項 1 之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值大於 100 nm、BET 表面積為 10 至 23 m^2/g 、總壓汞體積為 0.75 至 2.00 cc/g 和吸油量為 60 至 120 $\text{cc}/100\text{g}$ 。

【請求項 10】如請求項 1 之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值大於 80 nm、BET 表面積為 10 至 30 m^2/g 、總壓汞體積為 0.85 至 1.65 cc/g 和吸油量為 60 至 100 $\text{cc}/100\text{g}$ 。

【請求項 11】如請求項 1 之沉澱的二氧化矽，其中該沉澱的二氧化矽的一次粒徑的平均值大於 100 nm、BET 表面積為 10 至 23 m^2/g 、總壓汞體積為 0.85 至 1.65 cc/g 和吸油量為 60 至 100 $\text{cc}/100\text{g}$ 。

【請求項 12】一種製造沉澱的二氧化矽的方法，其包

含：

(a) 將酸和鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽以矽酸鹽添加速率(silicate addition rate)V1和70至96℃的溫度在攪拌下連續地進料到液體介質中以形成二氧化矽粒子，

(b) 停止進料該鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，並接著在攪拌下將溫度升至90至100℃，較佳為94至96℃，

(c) 在攪拌下添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和酸，其中該矽酸鹽添加速率為該矽酸鹽添加速率V1的1至40%，較佳為1至30%，更佳為2至10%，仍更佳為3至5%，且在該鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽的添加過程中，藉由調節該酸添加速率(acid rate)，使pH值保持恆定為9.0至10.0，較佳為9.5至9.9，更佳為9.6至9.8，

(d) 停止添加鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽，並在攪拌下添加酸直到pH達到5.0至7.0，較佳為5.5至6.5。

【請求項13】如請求項12之製造沉澱的二氧化矽的方法，其中將步驟(d)的二氧化矽進行過濾(e)並在噴霧乾燥機中乾燥(f)。

【請求項14】如請求項13之製造沉澱的二氧化矽的方法，其中將步驟(f)的二氧化矽進行研磨。

【請求項15】如請求項12之製造沉澱的二氧化矽的方法，其中步驟(a)中的該液體介質為鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽和水。

【請求項16】如請求項12之製造沉澱的二氧化矽的方

法，其中步驟(a)中的溫度範圍為70至95℃，較佳為70至90℃，更佳為80至90℃。

【請求項17】如請求項12之製造沉澱的二氧化矽的方法，其中步驟(c)過程的時間為100至500分鐘，較佳為150至300分鐘。

【請求項18】一種如請求項1之沉澱的二氧化矽在化妝品、抗結塊自由/流動(anti-caking free/flow)、食品、載體應用、牙粉和漱口水中的用途。

【請求項19】一種包含如請求項1至11中任一項之沉澱的二氧化矽的牙粉組成物。