



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 36 628 T2 2007.09.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 860 478 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 36 628.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 102 695.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.02.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.08.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09C 3/12 (2006.01)**

**C09C 1/30 (2006.01)**

**C09C 1/36 (2006.01)**

(73) Patentinhaber:

**Nippon Aerosil Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Shibasaki, Takeyoshi, Yokkaichi-city,  
Mie-Prefecture 510, JP; Murota, Masamichi,  
Yokkaichi-city, Mie-Prefecture 510, JP**

(54) Bezeichnung: **Oberflächenmodifizierte feine Metalloxidteilchen und Verfahren zu deren Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Metalloxid- oder Silicafeinteilchen und ein Verfahren zur Herstellung dieser. Die oberflächenmodifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung sind für flüssige Systeme, wie z.B. flüssige Harze und flüssige Kautschuke als Verdickungsmittel oder als verstärkender Füllstoff geeignet, und sind auch für Pulversysteme geeignet, wie z.B. Pulverfarben und Toner für die Elektrofotografie hinsichtlich der Verbesserung der Fließfähigkeit des Pulvers, der Vermeidung einer Verfestigung des Pulvers und einer Steuerung der Elektrifizierung.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Metalloxid- oder Silicateilchen zur Verwendung als Verdickungsmittel oder Verstärkungsfüllstoffe in organischen Flüssigkeiten sind üblicherweise auf der Teilchenoberfläche mit einem Silankopplungsmittel modifiziert, um der Oberfläche Hydrophobizität zu verleihen. Zum Beispiel offenbart die Veröffentlichung des Japanischen geprüften Patents Nr. Sho. 61-50882 (50882/1986) eine Oberflächenmodifizierung durch Behandeln eines Hochtemperatur-synthetisierten Siliciumdioxids mit einem Organohalogensilan. Im Hinblick auf die Verminderung von Restadsorptionsmitteln und Silanolgruppen, die auf der Oberfläche verbleiben, ist ein Organopolysiloxan als oberflächenmodifizierendes Mittel bevorzugter als ein Alkylsilan, wie in der Veröffentlichung des Japanischen geprüften Patents Nr. Sho. 57-2641 (2641/1982) beispielhaft dargestellt ist. Wenn jedoch Metalloxid- oder Silicafeinteilchen direkt mit einer polymeren Substanz oberflächenmodifiziert sind, wie z.B. Siliconöl, besteht die Tendenz, dass die resultierenden Metalloxidfeinteilchen stark aggregieren.

**[0003]** Daher sind Oberflächenmodifizierungsverfahren vorgeschlagen worden, bei denen Metalloxidfeinteilchen vor der Behandlung mit einem Organopolysiloxan mit einem Silankopplungsmittel behandelt werden. Zum Beispiel offenbart die Veröffentlichung des Japanischen ungeprüften Patents Nr. Hei. 2-287459 (287459/1990), dass ein Organopolysiloxan mittels eines zweistufigen Oberflächenmodifizierungsverfahrens unter Verwendung eines Silankopplungsmittels, wie z.B. Hexamethyldisilazan, Vinyltriethoxysilan und Dimethyldichlorsilan, und einer Organopolysiloxanverbindung, wie z.B. Dimethylsiliconöl, einem Alkyl-modifizierten Siliconöl und einem Fluor-modifiziertes Siliconöl, mit der Oberfläche der Metalloxidfeinteilchen reagiert oder an der Oberfläche physikalisch adsorbiert wird.

**[0004]** Eine Bindung zwischen herkömmlichen Organopolysiloxanmolekülen und der hydrophoben Oberfläche der Metalloxid- oder Silicafeinteilchen, die mit einem Silankopplungsmittel behandelt sind, beinhaltet vermutlich nicht nur eine schwächere physikalische Adsorption, sondern auch eine stärkere chemische Bindung; der Anteil der chemischen Bindung zur physikalischen Adsorption ist jedoch gering. Diese Tatsache wird durch einen Hexan-Extraktionsversuch gezeigt. Spezifisch werden bei Behandlung der oberflächenmodifizierten Teilchen mit Hexan die meisten der oberflächenmodifizierenden Mittel, die durch physikalische Adsorption an der Teilchenoberfläche haften, von der Oberfläche abgetrennt, um in Hexan zu migrieren. Zum Beispiel beträgt im Fall von oberflächenbehandelten Feinteilchen, erhalten durch Behandeln von Metalloxid- oder Silicafeinteilchen direkt mit einem Organopolysiloxan, die Extrahierbarkeit mit Hexan etwa 20%. Andererseits werden bei Anwendung eines zweistufigen Oberflächenmodifizierungsverfahrens mit einem Silankopplungsmittel und einem Organopolysiloxan etwa 50% des auf der Teilchenoberfläche vorliegenden Organopolysiloxans mit Hexan extrahiert.

**[0005]** Wie oben beschrieben, ist der Anteil der chemischen Bindung zwischen Organopolysiloxan und Metalloxid- oder Silicafeinteilchen, die mit einem Silankopplungsmittel behandelt sind, in der Praxis noch unzureichend. Als ein Ergebnis wird, wenn ein solches Pulver verwendet wird, das dem herkömmlichen zweistufigen Modifizierungsverfahren unterzogen wurde, vermischt mit einem flüssigen Harz oder einem Kautschuk, etwa die Hälfte des Polysiloxan-Oberflächenmodifizierungsmittels, welches auf der Teilchenoberfläche vorliegt, von der Oberfläche eluiert, was zu einer Änderung des Harzes oder Kautschuks oder im Verlauf der Zeit zu einer Verschlechterung von Eigenschaften, wie z.B. der Elastizität und Viskosität, führt. Weiterhin führt auch in der Verwendung für Pulversysteme, wie zum Beispiel Tonern für die Elektrofotografie, die schwache Bindung zwischen Organopolysiloxan und der Teilchenoberfläche zu einem Abrieb der Oberflächenschicht, wodurch die Beständigkeit und Fließfähigkeit beeinträchtigt werden.

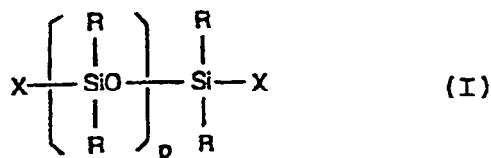
**[0006]** Durch die vorliegende Erfindung wird die Stabilität der oberflächenmodifizierenden Wirkung gegenüber einem Zeitverlauf und die Beständigkeit der Metalloxid- oder Silicafeinteilchen, die mit einem Organopolysiloxan als Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt wurden, verbessert, indem Organopolysiloxanmoleküle

stabil auf die Oberfläche der Pulverteilchen gebunden werden.

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, oberflächenmodifizierte Metalloxid- oder Silicafeteilchen bereitzustellen, bei denen Polysiloxanmoleküle chemisch stark an die Teilchenoberfläche gebunden werden, indem zunächst die Teilchen mit einem Silankopplungsmittel behandelt werden, um den Teilchen Hydrophobizität zu verleihen, und zweitens weiterhin die Teilchen mit einem Organopolysiloxan mit einer reaktiven funktionalen Gruppe an jedem der beiden Enden behandelt werden.

**[0008]** Spezifisch wird durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt: ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Metalloxid- oder Silica- bzw. Siliciumdioxidfeinteilchen, welches das Mischen eines Silankopplungsmittels mit Metalloxid- oder Siliciumdioxidfeinteilchen mit einem spezifischen Oberflächenbereich von 5 bis 500 m<sup>2</sup>/g in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Feinteilchen, das Erhitzen des Gemisches zum Verdampfen des Lösungsmittels und Nebenprodukts, das anschließende Zugeben eines Organopolysiloxans mit einer reaktiven Gruppe an beiden Enden in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Feinteilchen, und weiter das Erhitzen des Gemisches umfasst; oberflächenmodifizierte Metalloxid- oder Silicafeteilchen, erhältlich nach dem Verfahren von (1) oben, worin das oben beschriebene Organopolysiloxan mit einer reaktiven Gruppe an jedem der beiden Enden zur Verwendung als oberflächenmodifizierendes Mittel für Metalloxid- oder Silicafeteilchen bevorzugt eine Viskosität bei 25°C von 0,2 bis 20 cm<sup>2</sup>/s (20 bis 2.000 cs) aufweist und bevorzugt durch die folgende Formel (I) dargestellt wird:



(in Formel (I) bedeutet jeder der durch R dargestellten Substituenten eine Gruppe, ausgewählt aus einer Methylgruppe und einer Ethylgruppe, mit der Maßgabe, dass ein Teil der Substituenten jeweils eine Vinylgruppe oder eine Alkylgruppe, die eine Phenylgruppe oder eine Aminogruppe enthält, sein kann; X ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe oder eine Alkoxygruppe darstellt; und p den Polymerisationsgrad darstellt und eine ganze Zahl von 15 bis 500 ist).

**[0009]** Das oben beschriebene Silankopplungsmittel zur Modifizierung der Oberfläche von Metalloxid- oder Silicafeteilchen wird bevorzugt durch die folgende Formel (II) oder (III) dargestellt:



(in der obigen Formel stellt Y eine Gruppe dar, ausgewählt aus einer Hydroxygruppe, einer Alkoxygruppe und einem Halogenatom; R' stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen dar; und m stellt eine ganze Zahl von 0 bis 3 dar.)

**[0010]** Die obigen oberflächenmodifizierten Metalloxid- oder Silicafeteilchen weisen bevorzugt eine Extrahierbarkeit mit normalem Hexan von 30% oder niedriger auf.

### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Metalloxid- oder Silicafeteilchen bzw. Siliciumdioxidfeinteilchen zur Verwendung als Rohmaterial zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung weisen einen spezifischen Oberflächenbereich von 5 bis 500 m<sup>2</sup>/g auf, bevorzugt 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g. Wenn die Teilchen einen kleineren spezifischen Oberflächenbereich als 5 m<sup>2</sup>/g aufweisen, sind eine Verdickungswirkung und Verstärkungswirkung bei Zugabe der Teilchen zu einem flüssigen Harz unzureichend. Metalloxid- oder Silicafeteilchen mit einem spezifischen Oberflächenbereich oberhalb von 500 m<sup>2</sup>/g aggregieren so stark, dass es schwierig wird, die Teilchen in einem flüssigen Harz zu dispergieren. Bevorzugte Beispiele des Metalloxids sind z.B. Titanoxid und Aluminiumoxid.

**[0012]** Als ein erster Schritt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung kann ein beliebiges herkömmliches

Verfahren verwendet werden. Spezifisch werden Metalloxid- oder Silicafeinteilchen, die zum Beispiel durch ein Dampfphasen-Hochtemperaturwärmeersetzungsverfahren eines Metallhalogenids gebildet werden, in einen Mischer überführt. Während die Teilchen unter Stickstoffatmosphäre gerührt werden, wird eine vorbeschriebene Menge eines Silankopplungsmittels zusammen mit einem Lösungsmittel nach Bedarf tropfenweise dazugegeben oder reingesprüht, sodass das Silankopplungsmittel ausreichend dispergiert wird. Dann wird die Dispersion erhitzt und bei einer Temperatur von 70°C oder höher für 0,1 bis 5 Stunden gerührt, bevorzugt 1 bis 2 Stunden, während das Lösungsmittel und Nebenprodukte zur Entfernung verdampft werden, und gekühlt.

**[0013]** Das Silankopplungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders eingeschränkt. Bevorzugte Beispiele des Silankopplungsmittels beinhalten zum Beispiel die Alkylsilanverbindungen der folgenden Formel (II) oder (III)

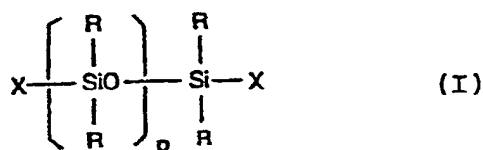


(in der obigen Formel stellt Y eine Gruppe dar, ausgewählt aus einer Hydroxygruppe, Alkoxygruppe und einem Halogenatom; R' stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen dar; und m stellt eine ganze Zahl von 0 bis 3 dar).

**[0014]** Die Zugabemenge des Silankopplungsmittels kann eine allgemein zur Modifizierung von Metallfeinteilchen benötigte Menge sein. Im Allgemeinen wird ein Silankopplungsmittel in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% zugegeben, bezogen auf die zu modifizierenden Metalloxid- oder Silicafeinteilchen. Wenn die Zugabemenge kleiner als 1 Gew.-% beträgt, ist die Wirkung der Modifizierung unklar. Wenn die Zugabemenge 50 Gew.-% überschreitet, ist die Wirkung der Modifizierung gesättigt.

**[0015]** Der zweite Modifizierungsschritt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird wie folgt durchgeführt. Die dem ersten Modifizierungsschritt der Behandlung mit einem Silankopplungsmittel unterzogenen Feinteilchen werden in einen Mischer überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre werden eine vorbestimmte Menge eines Organopolysiloxans mit einer reaktiven funktionalen Gruppe an jedem der beiden Enden wie unten beschrieben, zusammen mit einem Lösungsmittel nach Bedarf, tropfenweise dazugegeben oder reingesprüht, um das Organopolysiloxan ausreichend zu dispergieren. Anschließend wird die Dispersion erhitzt und bei einer Temperatur von 70°C oder höher für 0,1 bis 5 Stunden gerührt, bevorzugt 1 bis 2 Stunden, während das Lösungsmittel entfernt wird. Gleichmäßig oberflächenmodifizierte Feinteilchen werden durch das oben beschriebene zweistufige Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten.

**[0016]** Das Organopolysiloxan mit einer reaktiven Gruppe an jedem der beiden Enden zur Verwendung in der obigen zweiten Behandlung weist bevorzugt eine Viskosität bei 25°C von 0,2 bis 20 cm<sup>2</sup>/s (20 bis 2.000 cs) auf und wird bevorzugt durch die folgende Formel (I) dargestellt:



(in der Formel (I) sind die durch R dargestellten Substituenten jeweils eine Gruppe, ausgewählt aus einer Methylgruppe und einer Ethylgruppe, mit der Maßgabe, dass ein Teil der Substituenten jeweils eine Vinylgruppe oder eine Alkylgruppe, enthaltend eine Phenylgruppe oder eine Aminogruppe, sein kann; X stellt ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe oder eine Alkoxygruppe dar; und p stellt einen Polymerisationsgrad dar und ist eine ganze Zahl von 15 bis 500).

**[0017]** Wenn der Polymerisationsgrad (p) des obigen Organopolysiloxans kleiner als 15 ist, besteht die Tendenz, dass das Organopolysiloxan leicht aufgrund des geringen Molekulargewichts verdampft, sodass es erschwert wird, die Hydrophobizität der Feinteilchen stark zu verbessern. Andererseits führt ein Polymerisationsgrad von größer als 500 zu einer signifikanten Aggregation der Pulverteilchen während des Modifizierungsverfahrens, sodass die ursprünglichen Eigenschaften der Feinteilchen in nachteiliger Weise verschwinden.

**[0018]** Beispiele des Organopolysiloxans mit einer reaktiven Gruppe an jedem der beiden Enden gemäß der vorliegenden Erfindung beinhalten Folgende:

Silanol-modifiziertes Siliconöl (wie z.B.  $\alpha,\omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxan)

Alkoxy-modifiziertes Siliconöl (wie z.B.  $\alpha,\omega$ -Dialkoxydimethylpolysiloxan)  
 Alkoxyvinyl-modifiziertes Siliconöl  
 Alkoxyphenyl-modifiziertes Siliconöl (wie z.B.  $\alpha,\omega$ -Dihydroxymethylphenylpolysiloxan)  
 Alkoxyamino-modifiziertes Siliconöl.

**[0019]** Das oberflächenmodifizierte Metalloxid oder Silica der vorliegenden Erfindung wird durch Zugabe des oben beschriebenen Organopolysiloxans zu hydrophoben Metalloxid- oder Silicafesteilchen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu modifizierenden hydrophoben Feinteilchen, hergestellt. Wenn die Zugabemenge des Organopolysiloxans kleiner als 1 Gew.-% ist, ist die Wirkung der Modifizierung unklar. Wenn die Zugabemenge 50 Gew.-% überschreitet, ist die Wirkung der Modifizierung gesättigt.

#### BEISPIELE UND VERGLEICHSBEISPIELE

**[0020]** Erfindungsgemäße Beispiele und Vergleichsbeispiele sind unten angegeben.

**[0021]** Verschiedene Eigenschaften der Proben (oberflächenmodifizierte Teilchen in den Beispielen und Vergleichsbeispielen) wurden gemäß den folgenden Messungen bewertet.

##### (1) Extrahierbarkeit in normalem Hexan (n-Hexan)

**[0022]** Diese Eigenschaft wird gemessen, um die chemische Bindung zwischen einer Organosilanverbindung oder einer Organopolysiloxanverbindung und der Teilchenoberfläche quantitativ zu bewerten. Die Messung wurde wie folgt durchgeführt.

**[0023]** Zu 15 g einer Probe in einem Zweiliter-Vierhalskolben, wurden 500 ml normales Hexan gegeben. Nach Austauschen der Atmosphäre in dem System mit Stickstoffgas wurde das Gemisch gerührt und bei 55°C für 6 Stunden rückflussbehandelt. Nach Abtrennung der Hexanlösung und Verdampfen von aus der Lösung zu entfernendem Hexan wurde das Gewicht des erhaltenen Extrakts gemessen. Die Extrahierbarkeit in normalem Hexan wird als ein Wert definiert, erhalten durch Teilen des Gewichts des Extrakts durch die Gewichtszunahme der Teilchen nach der zweiten Behandlung, in Bezug auf 15 g der Probe, wie durch die folgende Formel dargestellt wird. Wenn die Extrahierbarkeit in normalem Hexan der ersten Behandlung berechnet wird, wird der Nenner in der Formel als Differenz zwischen den Gewichten der Pulverteilchen vor und nach der ersten Modifizierungsbehandlung betrachtet.

$$\text{n-Hexan-Extrahierbarkeit(\%)} = (\text{Gewicht der mit normalem Hexan extrahierten organischen Komponenten}) / (\text{Zunahme des Gewichts der Pulverteilchen durch die Behandlung mit einem Organopolysiloxan}) \times 100$$

##### (2) Kohlenstoffmenge

**[0024]** Die in den oberflächenmodifizierten Metalloxid- oder Silicafesteilchen enthaltene Kohlenstoffmenge wurde mit einem Spurenkohlenstoff-Mikroanalysator (EMIA-110, Horiba, Ltd.) nach thermischer Zersetzung von in den hydrophoben Gruppen auf der Oberfläche der Feinteilchen enthaltenen Kohlenstoffatomen zu CO<sub>2</sub> bei 1.100°C in einer Sauerstoffatmosphäre bestimmt.

##### (3) Thixotropie-Index

**[0025]** Der Thixotropie-Index soll die Wirkung auf die Fließfähigkeit der Zugabe einer Probe zu einem flüssigen System (einem flüssigen Harz) bewerten und wird aus der Viskosität der Probe berechnet. Die Messung wurde wie folgt durchgeführt.

**[0026]** In 100 Gew.-Teile eines Epoxyharzes (Epikote 807®) wurden 5,6 Gew.-Teile einer Probe unter Verwendung einer Auflösevorrichtung bei 3.000 UpM für 3 Minuten dispergiert. Nach Halten der Dispersion bei 22°C für 2 Stunden wurden die Viskosität der Dispersion bei 2,5 UpM und 20 UpM mit einem EDH-Modell-Viskosimeter bestimmt. Der Thixotropie-Index der Probe wird als Verhältnis der Viskosität bei 2,5 UpM zur Viskosität bei 20 UpM erhalten.

##### (4) Plastizität

**[0027]** Diese Messung dient zur Bewertung der Wirkung der Zugabe einer Probe zu einem Kautschuk auf die Plastizität. Spezifisch wurde die Plastizität der Probe nach Verkneten von 40 Gew.-Teilen Probenteilchen mit

100 Gew.-Teilen eines Siliconrohkauschuks (Siloprene VS, Bayer AG) für 20 Minuten mit einer Zweiwalzen-Knetvorrichtung mittels eines Williams-Plastometers gemessen.

#### (5) Fließfähigkeit

**[0028]** Diese Messung dient zur Bewertung der Fließfähigkeit bei Zugabe einer Probe zu dem pulverförmigen System, z.B. einem Toner. Die Messung wurde wie folgt durchgeführt.

**[0029]** Eine Probe wurde zu einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einem Anteil von 0,3% gegeben und gemischt. Eine Messvorrichtung wurde hergestellt, indem ein Sieb mit 48-Mesh (Perforierungsgröße: 300 µm) auf einem Sieb mit 100-Mesh (Perforierungsgröße: 150 µm) angeordnet wurde. Eine Probe wurde auf dem oberen Teil der Vorrichtung angeordnet, d.h. dem 48-Mesh-Sieb, und unter Verwendung eines Rüttlers gesiebt. Die Fließfähigkeit wurde als Prozentsatz der Menge des Toners, welche durch das 100-Mesh-Sieb gelangte, zur Gesamtmenge des behandelten Toners bewertet.

#### Beispiel 1

**[0030]** 100 Gew.-Teile eines Quarzpulvers bzw. Silicapulvers (Aerosil 130, Nippon Aerosil Co., Ltd.; spezifischer Oberflächenbereich: 130 m<sup>2</sup>/g) wurden in eine Mischvorrichtung überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 1 Gew.-Teil Wasser und 15 Gew.-Teile Hexamethyldisilazan tropfenweise unter Rühren dazugegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und bei 200°C für 1 Stunde gerührt und nach Entfernen von Ammoniak gekühlt, wobei ein Pulver erhalten wurde. Das Pulver wies eine Kohlenstoffmenge von 1,5 Gew.-% und eine n-Hexan-Extrahierbarkeit von 0% auf. Zu dem Pulver wurden 10 Gew.-Teile α,ω-Dihydroxydimethylpolysiloxan [0,4 cm<sup>2</sup>/s (40 cs)], dessen beide Enden mit einer Hydroxygruppe als einer reaktiven Gruppe endeten, verdünnt mit 30 Gew.-Teilen Hexan, weiter tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei 300°C für 2 Stunden erhitzt und gerührt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Das enthaltene Pulver wies eine Kohlenstoffmenge von 4,5 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 8% auf. Wenn das Pulver zu einem Epoxyharz zugegeben wurde, wies das Gemisch eine Viskosität (bei 2,5 UpM, nachfolgend ebenso) von 170 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,8 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität (bei 2,5 UpM) von 169 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,8 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 210 auf. Die Plastizität nach Halten der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 220. Die unter Verwendung eines Toners mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm gemessene Fließfähigkeit betrug 75%. Unter Verwendung dieses gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis zeigten sich gute Bildeigenschaften ohne Verursachung trüber Bilder, trotz des Kopierens von mehr als 20.000 Blättern.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0031]** Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen der Verwendung von Organopolysiloxan, dessen beide Enden mit einer Methylgruppe endeten (KF96-50cs, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), anstelle des α,ω-Dihydroxydimethylpolysiloxans.

**[0032]** Das resultierende pyrogene Silica wies eine Kohlenstoffmenge von 4,4 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 50% auf. Bei Zugabe des pyrogenen Silica zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 110 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,0 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 100 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,8 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 280 auf. Die Plastizität nach Halten der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 390. Die unter Verwendung eines Toners mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm gemessene Fließfähigkeit betrug 60%. Unter Verwendung dieses gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Ein trübes Bild wurde beim Kopieren von 10.400 Blättern gebildet.

#### Beispiel 2

**[0033]** 100 Gew.-Teile superfeiner Titanoxidteilchen (Titanoxid P25, Nippon Aerosil Co., Ltd.; spezifischer Oberflächenbereich: 50 m<sup>2</sup>/g) wurden in einen Mischer überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 1 Gew.-Teil Wasser und 10 Gew.-Teile Octyltrimethoxysilan tropfenweise unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und bei 100°C für 1 Stunde gerührt und gekühlt, wobei ein Pulver erhalten wurde. Das Pulver wies einen Kohlenstoffanteil von 3,8 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 2% auf. Zu dem Pulver wurden 10 Gew.-Teile α,ω-Dihydroxydimethylpolysiloxan [0,9 cm<sup>2</sup>/s (90 cs)], verdünnt mit 30 Gew.-Teilen Hexan, weiter tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann erhitzt und bei 150°C 2 Stun-

den zur Entfernung des Lösungsmittels gerührt. Das erhaltene superfeine Titanoxidteilchen wies einen Kohlenstoffanteil von 6,6 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 25% auf. Bei Zugabe des Pulvers zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 60 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 1,2 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 63 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 1,2 auf. Wenn die feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% gemischt wurden, wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 71% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als Ergebnis wurden gute Bildeigenschaften erzielt, ohne dass trübe Bilder verursacht wurden, trotz eines Kopierens von mehr als 20.000 Blättern.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0034]** Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 wiederholt, ausgenommen der Verwendung von Organopolysiloxan, dessen beide Enden mit einer Methylgruppe endeten (KF96-100cs, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), anstelle des  $\alpha,\omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxans. Das resultierende superfeine Titanoxidteilchen wies eine Kohlenstoffmenge von 6,5 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 70% auf. Bei Zugabe des Pulvers zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 55 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 1,2 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 50 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 1,1 auf. Wenn die feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% gemischt wurden, wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 35% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Ein trübes Bild wurde beim Kopieren von 16.000 Blättern gebildet.

#### Beispiel 3

**[0035]** 100 Gew.-Teile eines Quarzstaubs (Aerosil 130, Nippon Aerosil Co., Ltd.; spezifischer Oberflächenbereich: 130 m<sup>2</sup>/g) wurden in einen Mischer überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 5 Gew.-Teile Wasser und 7 Gew.-Teile Dimethyldichlorsilan tropfenweise unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und bei 400°C für 1 Stunde gerührt und gekühlt, um ein Pulver zu erhalten. Das Pulver wies einen Kohlenstoffanteil von 0,8 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 0% auf. Zu dem Pulver wurden 10 Gew.-Teile  $\alpha,\omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxan [10 cm<sup>2</sup>/s (1.000 cs)], verdünnt mit 50 Gew.-Teilen Hexan, weiter tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann erhitzt und bei 300°C für 2 Stunden gerührt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der erhaltene Quarzstaub wies einen Kohlenstoffanteil von 3,8 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 9% auf. Bei Zugabe des Pulvers zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 170 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,8 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 165 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,8 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 190 nach deren Zugabe zu Siliconrohkauschuk und Rühren auf. Die Plastizität nach Aufbewahren der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 200. Wenn die Feinteilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% vermischt wurden, wies der vermischte Toner eine Fließfähigkeit von 75% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurden gute Bildeigenschaften erzielt, ohne dass trübe Bilder verursacht wurden, trotz des Kopierens von mehr als 20.000 Blättern.

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0036]** Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 3 wurde wiederholt, ausgenommen der Verwendung von Organopolysiloxan, dessen beide Enden mit einer Methylgruppe endeten (KF96-1000cs, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), anstelle des  $\alpha,\omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxans. Der resultierende Quarzstaub wies eine Kohlenstoffmenge von 3,6 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 65% auf. Bei Zugabe des Quarzstaubs zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 105 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,9 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 110 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,7 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 265 nach Zugabe in Siliconrohkauschuk und Rühren auf. Die Plastizität nach Aufbewahren der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 370. Beim Mischen der feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 51% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurde ein trübes Bild beim Kopieren von 15.400 Blättern gebildet.

## Beispiel 4

**[0037]** 100 Gew.-Teile eines Quarzstaubs (Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd.; spezifischer Oberflächenbereich: 200 m<sup>2</sup>/g) wurden in einen Mischer überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 8 Gew.-Teile Wasser und 11 Gew.-Teile Dimethyldichlorsilan tropfenweise unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und bei 400°C für 1 Stunde gerührt und gekühlt, um ein Pulver zu erhalten. Das Pulver wies einen Kohlenstoffanteil von 1,2 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 0% auf. Zu dem Pulver wurden 10 Gew.-Teile  $\alpha,\omega$ -Dihydroxymethylphenylpolysiloxan [4 cm<sup>2</sup>/s (400 cs)], verdünnt mit 50 Gew.-Teilen Hexan, weiter tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann erhitzt und bei 300°C für 2 Stunden gerührt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der erhaltene Quarzstaub wies einen Kohlenstoffanteil von 5,2 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 8% auf. Bei Zugabe des Pulvers zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 176 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,9 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 169 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 3,7 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 250 nach deren Zugabe zu Siliconrohkauschuk und Rühren auf. Die Plastizität nach Aufbewahren der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 265. Wenn die Feinteilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7  $\mu$ m in einer Menge von 0,3% vermischt wurden, wies der vermischte Toner eine Fließfähigkeit von 70% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurden gute Bildeigenschaften erzielt, ohne dass trübe Bilder verursacht wurden, trotz des Kopierens von mehr als 20.000 Blättern.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0038]** Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde wiederholt, ausgenommen der Verwendung von Methylphenylpolysiloxan, dessen beide Enden mit einer Methylgruppe endeten (KF54-400cs, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), anstelle des  $\alpha,\omega$ -Dihydroxymethylphenylpolysiloxans. Der resultierende Quarzstaub wies eine Kohlenstoffmenge von 4,9 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 55% auf. Bei Zugabe des Quarzstaubs zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 130 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,9 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 97 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,5 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 295 nach Zugabe in Siliconrohkauschuk und Rühren auf. Die Plastizität nach Aufbewahren der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 360. Beim Mischen der feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7  $\mu$ m in einer Menge von 0,3% wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 44% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurde ein trübes Bild beim Kopieren von 8.000 Blättern gebildet.

## Beispiel 5

**[0039]** 100 Gew.-Teile eines Quarzstaubs (Aerosil 300, Nippon Aerosil Co., Ltd.; spezifischer Oberflächenbereich: 300 m<sup>2</sup>/g) wurden in einen Mischer überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 12 Gew.-Teile Wasser und 17 Gew.-Teile Dimethyldichlorsilan tropfenweise unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und bei 400°C für 1 Stunde gerührt und gekühlt, um ein Pulver zu erhalten. Das Pulver wies einen Kohlenstoffanteil von 2,0 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 0% auf. Zu dem Pulver wurden 10 Gew.-Teile  $\alpha,\omega$ -Dihydroxymethylvinylpolysiloxan [0,5 cm<sup>2</sup>/s (50 cs)], verdünnt mit 20 Gew.-Teilen Hexan, weiter tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann erhitzt und bei 300°C für 2 Stunden gerührt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der erhaltene Quarzstaub wies einen Kohlenstoffanteil von 4,8 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 11% auf. Bei Zugabe des Pulvers zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 128 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,2 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 122 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,2 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 286 nach deren Zugabe zu Siliconrohkauschuk und Rühren auf. Die Plastizität nach Aufbewahren der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 298. Wenn die Feinteilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7  $\mu$ m in einer Menge von 0,3% vermischt wurden, wies der vermischte Toner eine Fließfähigkeit von 78% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurden gute Bildeigenschaften erzielt, ohne dass trübe Bilder verursacht wurden, trotz des Kopierens von mehr als 20.000 Blättern.

## Vergleichsbeispiel 5

**[0040]** Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 5 wurde wiederholt, ausgenommen der Verwendung von Methylvinylsilyloxydimethylpolysiloxan, dessen beide Enden mit einer Methylgruppe endeten, anstelle des  $\alpha,\omega$ -Dihydroxymethylvinylpolysiloxans. Der resultierende Quarzstaub wies eine Kohlenstoffmenge von 4,5 Gew.-% und

eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 60% auf. Bei Zugabe des Quarzstaubs zu einem Epoxyharz wies das Gemisch eine Viskosität von 118 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 2,1 auf. Nach 3 Monaten wies das Gemisch eine Viskosität von 105 Pa·s und einen Thixotropie-Index von 1,8 auf. Die Probe wies eine Williams-Plastizität von 328 nach Zugabe in Siliconrohkauschuk und Rühren auf. Die Plastizität nach Aufbewahren der Probe bei 25°C für 3 Monate betrug 338. Beim Mischen der feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 50% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurde ein trübes Bild beim Kopieren von 14.000 Blättern gebildet.

#### Beispiel 6

**[0041]** 100 Gew.-Teile eines Quarzstaubs (Aerosil 50, Nippon Aerosil Co., Ltd.; spezifischer Oberflächenbereich: 50 m<sup>2</sup>/g) wurden in einen Mischer überführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 2 Gew.-Teile Wasser und 3 Gew.-Teile Dimethyldichlorsilan tropfenweise unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und bei 400°C für 1 Stunde gerührt und gekühlt, um ein Pulver zu erhalten. Das Pulver wies einen Kohlenstoffanteil von 0,5 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 0% auf. Zu dem Pulver wurden 5 Gew.-Teile Amino-modifiziertes Siliconöl, dessen beide Enden mit einer Ethoxygruppe endeten, verdünnt mit 25 Gew.-Teilen Hexan, weiter tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann erhitzt und bei 200°C für 2 Stunden gerührt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der erhaltene Quarztaub wies einen Kohlenstoffanteil von 2,0 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 10% auf. Beim Mischen der feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 77% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurden gute Bildeigenschaften erzielt, ohne dass trübe Bilder verursacht wurden, trotz des Kopierens von mehr als 20.000 Blättern.

#### Vergleichsbeispiel 6

**[0042]** Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 6 wiederholt, ausgenommen der Verwendung eines Siliconöls mit einer Aminogruppe an der Seitenkette, deren beide Enden mit einer Methylgruppe endeten (KF865-90cs, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), anstelle des Amino-modifizierten Siliconöls, deren beide Enden mit einer Ethoxygruppe endeten. Der resultierende Quarztaub wies einen Kohlenstoffanteil von 1,9 Gew.-% und eine Extrahierbarkeit in normalem Hexan von 62% auf. Beim Mischen der feinen Teilchen mit einem Toner mit einem Teilchendurchmesser von 7 µm in einer Menge von 0,3% wies der gemischte Toner eine Fließfähigkeit von 40% auf. Unter Verwendung des gemischten Toners wurde ein Kopierversuch mit einem gewerblichen Elektrofotokopierer durchgeführt. Als ein Ergebnis wurde ein trübes Bild bei Kopieren von mehr als 12.500 Blättern gebildet.

**[0043]** Die Ergebnisse der obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, sind die Mengen des oberflächenmodifizierenden Mittels, welches auf der Teilchenoberfläche vorliegt, in den Beispielen fast die gleichen wie in den entsprechenden Vergleichsbeispielen (siehe die Spalte "Kohlenstoffmenge" in Tabelle 1). In den Beispielen, bei denen ein Organopolysiloxan gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind die Hexanextrahierbarkeiten jedoch jeweils ziemlich niedrig. Diese Ergebnisse zeigen, dass die meisten der auf der Teilchenoberfläche vorliegenden Moleküle des oberflächenmodifizierenden Mittels chemisch an die Oberfläche gebunden sind. Andererseits sind alle Hexanextrahierbarkeiten in den Vergleichsbeispielen, bei denen herkömmliche Organopolysiloxane verwendet werden, so hoch wie 50% oder mehr. Diese Ergebnisse zeigen, dass in diesen Teilchen mehr als die Hälfte der Organosiloxanmoleküle auf der Oberfläche physikalisch adsorbiert vorliegen, und nicht durch chemische Bindung, oder selbst wenn die Organosiloxanmoleküle chemisch an die Oberfläche gebunden sind, die Stabilität der Bindung gering ist.

**[0044]** Wie oben beschrieben, sind in den Pulverteilchen, die gemäß der Erfindung oberflächenmodifiziert sind, die Moleküle des Organopolysiloxans, welches ein Modifizierungsmittel ist, stabil an die Teilchenoberfläche gebunden. Bei Zugabe der Teilchen zu einem Harz oder einem Kautschuk zur praktischen Verwendung ist der Verdickungseffekt auf das Harz bemerkenswert und stabil gegenüber einem Zeitverlauf. Im Fall des Kautschuks werden hervorragende Ergebnisse bezüglich Plastizität erzielt, und die Wirkung auf die Plastizität ist hochgradig stabil gegenüber einem Zeitverlauf. Weiterhin sind im Fall des Vermischens der Teilchen mit einem Toner die Werte der Fließfähigkeit, die in allen Beispielen erzielt werden, so hoch wie 70% oder mehr, was zu keinen trüben Bildern trotz eines Kopierens von 20.000 Blättern oder mehr führt.

**[0045]** Da die oberflächenmodifizierten Metalloxidfeinteilchen der vorliegenden Erfindung auf der Oberfläche mit einem Organopolysiloxan mit einer aktiven Gruppe an jedem der beiden Enden modifiziert sind, sind Basisteilchen chemisch stark mit dem Modifizierungsmittel verbunden, im Gegensatz zu der Oberflächenbehandlung durch ein herkömmliches Organopolysiloxanverfahren. Daher bewirkt ein Mischen der oberflächenmodifizierten Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem flüssigen Harz etc. keinerlei Probleme, wie zum Beispiel eine nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften des Harzes etc. aufgrund einer Elution des Modifizierungsmittels aus den Teilchen. Weiterhin ist die Modifizierungswirkung gemäß der vorliegenden Erfindung hochgradig stabil gegenüber einem Zeitverlauf. Die oberflächenmodifizierten Teilchen der vorliegenden Erfindung können durch Mischen der Teilchen mit verschiedenen Pulvern, wie z.B. einem Toner für die Elektrofotografie, verwendet werden. Das mit den Teilchen der vorliegenden Erfindung vermischte Pulver ist hervorragend bezüglich Fließfähigkeit, Aufladbarkeit und Beständigkeit im Vergleich mit herkömmlichen Produkten. Die Stabilität gegenüber einem Zeitverlauf ist ebenfalls hochgradig verbessert.

Tabelle 1

	Kohlenstoffmenge (Gew.-%)	Extrahierbarkeit in normalem Hexan (%)	Fluide Eigenschaften bei Zugabe von Pulver zu Epoxyharz			Plastizität bei Zugabe der Probe zu Siliconrohkauschuk		Fließfähigkeit des Pulvers bei Zugabe	Kopierbildeigenschaften (Zahl von Kopien bevor eine Trübung auftritt)
			in einer frühen Stufe des Mischens		Zugabe zu Siliconrohkauschuk				
			Viskosität	TI <sup>1)</sup>	frühe Stufe	nach 3 Monaten			
Beispiel 1	4,5	8	170	3,8	169	3,8	210	75%	Kein trübes Papier <sup>2)</sup> 10.400
Vergleichsbeispiel 1	4,4	50	110	3,0	100	2,8	280	60%	Kein trübes Papier 16.000
Beispiel 2	6,6	25	60	1,2	63	1,2	Nicht gemessen	71%	Kein trübes Papier 16.000
Vergleichsbeispiel 2	6,5	70	55	1,2	50	1,1		35%	Kein trübes Papier 16.000
Beispiel 3	3,8	9	170	3,8	165	3,8	190	75%	Kein trübes Papier 15.400
Vergleichsbeispiel 3	3,6	65	105	2,9	110	2,8	265	51%	Kein trübes Papier 15.400
Beispiel 4	5,2	8	176	3,9	169	3,7	250	70%	Kein trübes Papier 8.000
Vergleichsbeispiel 4	4,9	55	130	2,9	97	2,5	295	44%	Kein trübes Papier 14.000
Beispiel 5	4,8	11	128	2,2	122	2,2	286	78%	Kein trübes Papier 14.000
Vergleichsbeispiel 5	4,5	60	118	2,1	105	1,8	328	50%	Kein trübes Papier 14.000
Beispiel 6	2,0	10	Nicht gemessen			Nicht gemessen		77%	Kein trübes Papier 12.500
Vergleichsbeispiel 6	1,9	62	Nicht gemessen			Nicht gemessen		44%	Kein trübes Papier 12.500

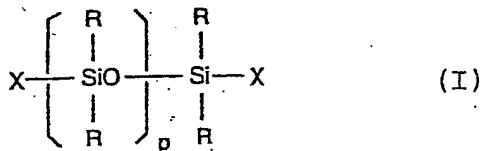
Fußnote<sup>1)</sup>: TI ist eine Abkürzung von Thixotropie-Index

Fußnote<sup>2)</sup>: Bedeutet, dass keine trübe Seite nach Anfertigen von Kopien über 20.000 Blättern auftrat.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Metalloxid- oder Siliciumdioxidfeinteilchen, welches das Mischen eines Silankopplungsmittels mit Metalloxid- oder Siliciumdioxidfeinteilchen mit einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 500 m<sup>2</sup>/g in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Feinteilchen, das Erhitzen des Gemisches zum Verdampfen des Lösungsmittels und Nebenprodukts, das anschließende Zugabe eines Organopolysiloxans mit einer reaktiven Gruppe an beiden Enden in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Feinteilchen, und das anschließende Erhitzen des Gemisches umfasst.

2. Oberflächenmodifizierte Metalloxid- oder Siliciumdioxidfeinteilchen, erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Organopolysiloxan mit der reaktiven Gruppe an beiden Enden eine Viskosität bei 25°C von 0,2 bis 20 cm<sup>2</sup>/s (20 bis 2.000 cs) hat und durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:



worin jeder der durch R dargestellten Substituenten aus der Gruppe ausgewählt ist, der aus der Methylgruppe und der Ethylgruppe besteht, mit der Maßgabe, daß ein Teil jedes der Substituenten eine Vinylgruppe sein kann, oder eine Alkylgruppe ist, die eine Phenylgruppe oder eine Aminogruppe enthält; X ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe oder eine Alkoxygruppe darstellt; und p der Polymerisierungsgrad ist und eine ganze Zahl von 15 bis 500 ist.

3. Oberflächenmodifizierte Feinteilchen nach Anspruch 2, die eine n-Hexanextrahierbarkeit von 30% oder niedriger haben, wenn die mit einem Organopolysiloxan mit einer reaktiven Gruppe an jedem der beiden Enden behandelten Feinteilchen extrahiert werden, wobei die n-Hexanextrahierbarkeit durch die folgende Formel definiert ist:

n-Hexanextrahierbarkeit(%) = (Gewicht der mit n-Hexan extrahierten organischen Komponenten)/(Erhöhung des Gewichts der Teilchen durch die Behandlung mit Organopolysiloxan) × 100.

4. Oberflächenmodifizierte Feinteilchen nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Silankopplungsmittel durch die folgende Formel (II) oder (III) dargestellt ist:



worin Y aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Hydroxygruppe, einer Alkoxygruppe und einem Halogenatom ausgewählt ist; R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt; und m eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen