



(21)申請案號：111104759

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/18 (2006.01)

C01B33/12 (2006.01)

(30)優先權：2021/02/11

歐洲專利局

21156545.2

(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：吉賽勒 馬雷克 GIESSELER, MAREIKE (DE)；門澤爾 法蘭克 MENZEL, FRANK (DE)；萊金 亞歷山大 LYGIN, ALEXANDER (RU)；戈爾切特 雷納 GOLCHERT, RAINER (DE)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

具有經降低的矽烷醇基密度的氣相二氧化矽粉末

(57)摘要

本發明係關於用於產生具有經降低的矽烷醇基密度的氣相二氧化矽粉末的方法，其包含在 350°C 至 1250°C 之溫度下，對矽烷醇密度 d_{SiOH} 為至少 1.2 個 SiOH/nm^2 且粒度 d_{90} 不超過 10 μm 之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末進行熱處理持續 5 分鐘至 5 小時，其中選定該熱處理之溫度及持續時間，以使得相對於所採用的該未經熱處理之二氧化矽之 d_{SiOH} ，該二氧化矽之 d_{SiOH} 降低 10%-70%，其中該熱處理係在該氣相二氧化矽粉末處於運動狀態時進行，之後進行視情況選用之表面處理。由此方法獲得之未經表面改性及經表面改性之氣相二氧化矽粉末及其用途。

Process for producing fumed silica powder with a decreased silanol group density, comprising subjecting a fumed surface untreated silica powder with a silanol density d_{SiOH} of at least 1.2 SiOH/nm^2 and a particle size d_{90} of not more than 10 μm , to thermal treatment at a temperature of 350 °C to 1250 °C for 5 min to 5h, wherein the temperature and the duration of the thermal treatment are chosen so that d_{SiOH} of the silica is decreased by 10%-70% relative to d_{SiOH} of the employed thermally untreated silica, wherein the thermal treatment is carried out while the fumed silica powder is in motion, followed by optional surface treatment. Surface unmodified and modified fumed silica powders obtained by this process and the use thereof.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 具有經降低的矽烷醇基密度的氣相二氧化矽粉末

【英文發明名稱】 FUMED SILICA POWDER WITH REDUCED SILANOL GROUP DENSITY

【中文】

本發明係關於用於產生具有經降低的矽烷醇基密度的氣相二氧化矽粉末的方法，其包含在350℃至1250℃之溫度下，對矽烷醇密度 d_{SiOH} 為至少1.2個SiOH/nm²且粒度 d_{90} 不超過10 μm之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末進行熱處理持續5分鐘至5小時，其中選定該熱處理之溫度及持續時間，以使得相對於所採用的該未經熱處理之二氧化矽之 d_{SiOH} ，該二氧化矽之 d_{SiOH} 降低10%-70%，其中該熱處理係在該氣相二氧化矽粉末處於運動狀態時進行，之後進行視情況選用之表面處理。由此方法獲得之未經表面改性及經表面改性之氣相二氧化矽粉末及其用途。

【英文】

Process for producing fumed silica powder with a decreased silanol group density, comprising subjecting a fumed surface untreated silica powder with a silanol density d_{SiOH} of at least 1.2 SiOH/nm² and a particle size d_{90} of not more than 10 μm, to thermal treatment at a temperature of 350 °C to 1250 °C for 5 min to 5h, wherein the temperature and the duration of the thermal treatment are chosen so that d_{SiOH} of the silica is decreased by 10%-70% relative to d_{SiOH} of the employed thermally untreated silica, wherein the thermal treatment is carried out while the fumed silica powder is in motion, followed by optional surface treatment. Surface unmodified and modified

fumed silica powders obtained by this process and the use thereof.

【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】 具有經降低的矽烷醇基密度的氣相二氧化矽粉末

【英文發明名稱】 FUMED SILICA POWDER WITH REDUCED SILANOL GROUP DENSITY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於具有相對較小粒度及經降低的矽烷醇基密度的氣相二氧化矽粉末、製備方法及其用途。

【先前技術】

【0002】 二氧化矽粉末，尤其氣相二氧化矽粉末係用於多種不同應用之極有用的添加劑。僅舉此等應用中之一些為例，二氧化矽可用作用於油漆、塗料、聚矽氧及其他液體系統之流變改性劑或抗沉降劑。二氧化矽粉末可改良粉末流動性或最佳化聚矽氧組成物之機械或光學特性，且用作醫藥或美容製劑、黏著劑或密封劑、調色劑及其他組成物之填充劑。

【0003】 界定其對於特定應用之適用性的二氧化矽材料之一種關鍵特性係與其矽烷醇基密度（亦即與二氧化矽之表面積相關的自由矽烷醇基（SiOH）之量）相關。未經處理之二氧化矽由於表面上存在極性矽烷醇基而為親水性的。二氧化矽之表面處之矽烷醇基可彼此形成氫鍵且與含有羥基之黏合劑（例如末端二羥基聚二甲基矽氧烷）形成氫鍵。彼等填充劑-聚合物相互作用之結果可為黏度出現非所期望之增加、玻璃轉移溫度發生改變及具有二氧化矽之調配物出現結晶行為。

【0004】 另一方面，具有高矽烷醇基密度之氣相二氧化矽往往會吸收大量的水，由此增加此類二氧化矽之含水量。然而，在一些應用中，例如作為鋰離子

電池之組件（分）中，例如分隔件、電極、電解質中之添加劑，水的存在為非所期望的。因此，KR20150099648揭示了塗佈有經乙基改性之二氧化矽粒子的隔膜，其可用於具有凝膠聚合物電解質之鋰離子電池中。存在於此類二氧化矽添加劑中之水將與鋰離子電池之一些水敏性組分反應，例如常常包含於電解質中之 LiPF_6 ，且導致該等組分分解且釋放反應性物質（諸如 HF ），促進此類電池失活。因此，具有經降低的矽烷醇密度之二氧化矽為所需的或可適用於其中涉及水敏性組分之此類應用。

先前技術

【0005】 視親水性二氧化矽之性質而定，可觀測到每平方奈米表面積約2至15個 SiOH 之矽烷醇基密度。

【0006】 降低二氧化矽之矽烷醇基密度之一種典型方法為用有機矽烷基至少部分地覆蓋自由矽烷醇基。因此，EP 1433749 A1描述了矽烷醇基密度為每平方奈米粒子表面0.9-1.7個 SiOH 之部分疏水性二氧化矽的製備。此類部分疏水性粒子之製備係藉由使用每公克的BET表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽0.015-0.15 mmol矽烷的降低量進行。

【0007】 DE 2123233描述了一種用於製備矽烷醇基密度超過每平方奈米粒子表面1.18個 SiOH 之細粉狀二氧化矽的方法。

【0008】 DE 1767226揭示了一種用於藉由在流體化床中加熱熱解二氧化矽產生細粉狀二氧化矽之方法。

【0009】 有意降低親水性二氧化矽之矽烷醇基密度的情況較不常見。

【0010】 一種常見方法描述於US 4,664,679中，其揭示了藉由使矽烷醇基與多種偶合劑反應來對矽酸酐進行表面處理。

【0011】 US 2016/0355685 A1描述了一種製備二氧化矽之溶膠凝膠法，其

藉由水解四甲氧基矽烷，隨後在電爐中在1050°C下乾燥及煅燒所得產物1小時，得到具有2至35 m²/g之相對較低BET表面積之二氧化矽，研磨所得粗粒且用矽烷對其進行疏水化。

【0012】 US 2,866,716揭示了一種對具有自由矽烷醇基之膠態二氧化矽基板之表面進行改性的方法，其包含在300°C-700°C之溫度下加熱二氧化矽基板直至其比表面積降低至小於初始值之85%，但經熱處理之二氧化矽之矽烷醇基密度不小於約2個OH/nm²。

【0013】 EP 1860066 A2描述了藉由對沉澱二氧化矽進行噴霧乾燥，之後在流體化床反應器中在450°C下加熱且研磨來製備殘餘水含量典型地為3.5 wt%及且矽烷醇基密度為約2.7個OH/nm²之沉澱二氧化矽。

【0014】 沉澱二氧化矽及膠態二氧化矽兩者通常在水性介質中製備，且因此包含相對較高含水量及通常高矽烷醇基密度。相比於氣相二氧化矽，此等二氧化矽類型不太適用於製備具有經降低的矽烷醇基密度之二氧化矽。歸因於其在高溫下之製造製程，氣相二氧化矽具有通常為2.2至3.0個SiOH/nm²之相對較低矽烷醇基密度，且為二氧化矽之具有經降低的矽烷醇基團密度的較佳前驅體。

【0015】 氣相二氧化矽之矽烷醇基密度可藉由包括二氧化矽與氫化鋰鋁之反應之方法得到可靠量測，如Journal of Colloid and Interface Science, 第125卷, 第1期(1988), 第61-68頁中所述。使用此方法分析典型的親水性二氧化矽（Aerosil®OX 50，BET = 50 m²/g；Aerosil®130，BET = 129 m²/g；Aerosil®150，BET = 155 m²/g；Aerosil®200，BET = 196 m²/g；Aerosil®300，BET = 303 m²/g；Aerosil®380，BET = 372 m²/g）及經表面處理之（疏水性）二氧化矽（Aerosil®R 972，BET = 102 m²/g；Aerosil®R 812，BET = 245 m²/g）兩者，其指示親水性二氧化矽之典型矽烷醇基密度為約2.0-2.5個OH/nm²且疏水性二氧化矽之典型矽烷醇基密度為0.53-0.54個OH/nm²。

【0016】 根據US 3,873,337得知，在用二甲基二氯矽烷進行疏水化之前，在流體化床中用乾燥惰性氣體流在700°C-1000°C下處理氣相二氧化矽持續1至60秒，以移除經物理結合之水。歸因於乾燥時間極短，在該步驟期間僅可移除微弱結合之水，而二氧化矽之矽烷醇基不受影響。實際上，在此方法中，需要親水性前驅體之最大可能矽烷醇基密度以用二甲基二氯矽烷達成高度疏水化。因此，US 3,873,337未揭示具有經降低的矽烷醇基密度的親水性二氧化矽粉末之製備。

【0017】 JP 2014055072 A描述了藉由氣相方法，例如熱解方法製備BET表面積為50至400 m²/g且矽烷醇基密度為約2.5個OH/nm²之非晶形二氧化矽。此類二氧化矽粉末與黏合劑及溶劑混合，且當在100°C-500°C下在含氧氣體之氛圍中加熱後，形成諸如顆粒之模製體。將由此獲得之模製體在600°C-1200°C下煅燒30分鐘至24小時以獲得密度在0.55-2.09 g/cm³範圍內之在毫米尺寸範圍內的機械穩定燒結體。JP 2014055072 A未揭示任何二氧化矽粉末之製備。

【0018】 熱處理經壓實之二氧化矽顆粒或碎片以獲得燒結模製體為先前技術熟知的。因此，WO 2009/007180 A1揭示了一種用於製備二氧化矽玻璃顆粒之方法，其中將氣相二氧化矽粉末壓實成塊狀物，隨後將其壓碎為粒度為100-800 μm且夯實密度為300-600 g/L之碎片。將後者在600°C-1100°C下在適合於移除羥基之氛圍中加熱，且在1200°C-1400°C下進一步燒結。此專利申請案沒有揭示小粒度之粉末。

【發明內容】

問題及解決方案

【0019】 氣相二氧化矽填充劑在各種組成物中，例如在聚矽氧或缺乏的組成物中之良好分散性及搖變特性對於許多應用極具重要性。分散性主要與二氧化矽粒度及其在組成物中之聚集及聚結相關。二氧化矽之搖變特性視二氧化矽

之聚集及聚結以及矽烷醇基密度而定。如自先前技術已知，熱處理後矽烷醇基含量之降低通常與顯著BET表面減少及粒子聚結同時發生。因此，難以達成親水性二氧化矽中之矽烷醇基密度之實質性降低且同時保持BET表面積不變且二氧化矽粒子較小且其粒度分佈較窄。因此，在用此類二氧化矽填充之組成物中同時達成氣相二氧化矽填充劑之良好分散性及低黏度增加(增稠效應)非常具有挑戰性。

【0020】 另一方面，親水性及經表面處理之，尤其疏水性氣相二氧化矽之含水量均需要降低以供其用於一些水敏性應用中，例如用於鋰離子電池中。

【0021】 因此，由本發明解決之技術問題為提供在組成物中具有高分散性、低黏度增加且含水量低之氣相二氧化矽粉末，及適用於以高效方式製造此類二氧化矽粉末之方法。

【0022】 本發明提供用於產生氣相二氧化矽粉末之方法，其包含
步驟A)-使未經表面處理之氣相二氧化矽粉末在350°C至1250°C之溫度下進行熱處理持續5分鐘至5小時，

該未經表面處理之氣相二氧化矽粉末具有如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} 為至少1.2個 $SiOH/nm^2$ ，且

具有如藉由靜態光散射（static light scattering；SLS）法，在二氧化矽之5重量%水性分散液中在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，粒度 d_{95} 不超過10 μm ，

其中選定熱處理之溫度及持續時間，以使得相對於所採用的未經熱處理之二氧化矽之 d_{SiOH} ，該二氧化矽之 d_{SiOH} 降低15%-70%，及

其中熱處理係在氣相二氧化矽粉末處於運動狀態時進行。

【0023】 已出人意料地發現，本發明方法使得可製備出如下氣相二氧化矽粉末，其具有尤低含水量，同時將其聚集物粒度保持在極低水準，亦即保持經熱處理之二氧化矽粒子充分分散於各種組成物中。此外，藉由此方法獲得具有相對

較窄粒度分佈之經熱處理之氣相二氧化矽粒子。正如其起始材料一樣，所獲得之材料之特徵界定為低夯實密度。此事實使得可在尤其需要氣相二氧化矽之低夯實密度的所有應用領域中使用此類經熱處理之材料，例如用作填充劑或流動性改良劑。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

用於產生二氧化矽粉末之方法

用於該方法之步驟A)中的未經表面處理之二氧化矽

【0024】 在本發明之上下文中，術語「粉末 (powder)」涵蓋細粒，亦即，平均粒度 d_{50} 典型地小於 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，較佳小於 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之粒子。

【0025】 在本發明之上下文中，術語「未經表面處理 (surface untreated)」係關於尚未藉由用任何表面處理劑處理進行表面改性的親水性二氧化矽。

【0026】 如藉由根據EN ISO3262-20:2000 (第8章) 進行之元素分析所測定，此類未經表面處理之二氧化矽通常具有典型地小於1重量%，更佳小於0.5重量%之低含碳量。將分析樣品稱重至陶瓷坩堝中，提供燃燒添加劑且在感應爐中在氧氣流下加熱。存在的碳被氧化成 CO_2 。 CO_2 氣體之量係藉由紅外偵測器來定量。所陳述之含碳量 (carbon content) 係指二氧化矽之所有含碳組分，但在測試條件下不可燃燒之化合物，諸如碳化矽除外。

【0027】 此類未經表面處理之氣相二氧化矽之甲醇可濕度在甲醇/水混合物中通常呈小於20體積%、較佳小於10體積%、更佳小於5體積%、更佳約0體積%甲醇。

【0028】 二氧化矽粉末之親水性程度可藉由其甲醇可濕度測定，如例如 WO2011/076518 A1，第5至6頁中詳細描述。在純甲醇中，親水性二氧化矽粉末完全與甲醇分離，而不用溶劑潤濕。相比之下，在純水中，親水性二氧化矽分佈在整個溶劑體積中；發生完全潤濕。在量測親水性二氧化矽粉末之甲醇可濕度期間，將測試二氧化矽樣品與不同甲醇/水混合物混合，且測定在二氧化矽仍不存在分離，亦即100%所用二氧化矽仍很好地分佈於測試混合物中時之最大甲醇含量。甲醇/水混合物中按體積%計的此甲醇含量被稱為甲醇可濕度。甲醇可濕度愈低，所測試之二氧化矽粉末之親水性愈高。

【0029】 如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，用於本發明方法之步驟A) 中的未經表面處理之氣相二氧化矽的相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} 較佳為至少1.3個 SiOH/nm^2 、更佳至少1.4個 SiOH/nm^2 、更佳至少1.5個 SiOH/nm^2 、更佳1.5-3.0個 SiOH/nm^2 。

【0030】 相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} ，亦稱為矽烷醇基密度，其以每平方奈米之 SiOH 基數表示，可藉由EP 0725037 A1之第8頁第17行至第9頁第12行處所詳述之方法，經由二氧化矽粉末與氫化鋰鋁之反應來測定。此方法亦描述於Journal of Colloid and Interface Science, 第125卷, 第1期, (1988), 第61-68頁中。

【0031】 使二氧化矽之矽烷醇 (SiOH) 基與氫化鋰鋁 (LiAlH_4) 反應，測定在此反應期間形成之氣態氫之量，從而測定樣品中矽烷醇基之量 n_{SiOH} (以 mmol SiOH/g 為單位)。使用測試材料之相應BET表面積 (以 m^2/g 為單位)，以 mmol SiOH/g 為單位之矽烷醇基含量可容易地轉換成相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} ：

$$d_{\text{SiOH}} [\text{SiOH}/\text{nm}^2] = (n_{\text{SiOH}} [\text{mmol SiOH/g}] \times N_A) / (\text{BET} [\text{m}^2/\text{g}] \times 10^{21}),$$

其中 N_A 為亞佛加厥數 (Avogadro number) (約 6.022×10^{23})。

【0032】 在本發明方法之步驟A)中採用之未經表面處理之氣相二氧化矽可具有高於 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積。比表面積，亦簡稱為BET表面積，可根據DIN 9277:2014，根據Brunauer-Emmett-Teller方法藉由氮吸附來測定。

【0033】 在本發明之上下文中，術語「二氧化矽 (silica)」係關於獨立化合物（二氧化矽， SiO_2 ）、基於二氧化矽之混合氧化物、基於二氧化矽之摻雜氧化物或其混合物。「基於二氧化矽 (silica-based)」意謂相應二氧化矽材料包含至少70重量%、較佳至少80重量%、更佳至少90重量%、更佳至少95重量%、最佳至少98重量%二氧化矽。

【0034】 「氣相」二氧化矽亦稱為「熱解」或「熱解產生之」二氧化矽係藉助於熱解法，諸如火焰水解或火焰氧化製備。此涉及對可水解或可氧化之起始材料進行氧化或水解，通常在氫/氧火焰中進行。用於熱解方法之起始材料包括有機及無機物質。四氯化矽為尤其適合的。由此獲得之親水二氧化矽為非晶形的。氣相二氧化矽通常以聚集形式存在。「聚集 (Aggregated)」應理解為意謂最初在成因中形成的所謂初始粒子後來在反應中彼此牢固結合，形成三維網路。初始粒子實質上不含孔且在其表面上具有自由羥基。此類親水二氧化矽可視需要進行疏水化，例如藉由用反應性矽烷處理。

【0035】 已知藉由使至少兩種不同的金屬源以揮發性金屬化合物（例如氯化物）的形式在 H_2/O_2 火焰中同時反應來產生熱解混合氧化物。由此製備之混合氧化物之所有組分與其他類型之材料（如若干金屬氧化物、摻雜金屬氧化物及諸如此類之機械混合物）相比通常均勻地分佈於整個混合氧化物材料中。在後一種情況下，例如對於若干金屬氧化物之混合物，可能存在相應純氧化物之分離域，其決定此類混合物之特性。

【0036】 本發明方法中所用之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末之平均

初始粒度 d_{50} 可為5 nm至50 nm，較佳5 nm至40 nm。

【0037】 初始粒子之平均尺寸 d_{50} 可藉由透射電子顯微術（transmission electron microscopy；TEM）分析來測定。應分析至少100個粒子以計算 d_{50} 之代表性平均值。

【0038】 如藉由靜態光散射（SLS），在二氧化矽於水中之5重量%分散液中在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，本發明方法中所用之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末的粒度 d_{90} 不超過10 μm 、較佳不超過5 μm 、更佳不超過3 μm 、更佳不超過2 μm 、較佳不超過1 μm 。所得量測粒度分佈用於界定值 d_{90} ，其反映不超出所有粒子之90%的粒度。上述粒度 d_{90} 係指聚集及聚結氣相二氧化矽粒子之粒度。

【0039】 本發明方法中所用之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末較佳具有相對較窄的粒度分佈，其可藉由不超過3.5、較佳0.7-3.5、更佳0.8-3.5、更佳1.0-3.2、更佳1.1-3.1、更佳1.2-3.0之粒度分佈的跨度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 值進行特徵界定。

【0040】 本發明方法中所用之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末之夯實密度較佳不超過300 g/L、更佳不超過250 g/L、更佳20 g/L至250 g/L、更佳20 g/L至200 g/L、更佳25 g/L至180 g/L、更佳30 g/L至150 g/L。各種粉狀或粗粒顆粒材料之夯實密度（亦稱為「振實密度」）可根據DIN ISO 787-11:1995「General methods of test for pigments and extenders -- Part 11: Determination of tamped volume and apparent density after tamping」來測定。此涉及在攪拌及夯實後量測床之表觀密度。

【0041】 如藉由卡爾費雪（Karl Fischer）滴定法所測定，本發明方法中所用之未經表面處理之氣相二氧化矽粉末之含水量較佳不超過3重量%、更佳不超過2重量%、更佳不超過1.5重量%、更佳不超過1.2重量%。此卡爾費雪滴定法可使用任何適合之卡爾費雪滴定器，例如根據STN ISO 760進行。

熱處理

【0042】 本發明方法中的未經表面處理之氣相二氧化矽粉末之熱處理係在350°C至1250°C、較佳400°C-1250°C、更佳400°C-1200°C、更佳500°C-1200°C、更佳700°C-1200°C、更佳1000°C至1200°C之溫度下進行。此熱處理之持續時間視所施加之溫度而定，且一般為5分鐘至5小時、較佳10分鐘至4小時、更佳20分鐘至3小時、更佳30分鐘至2小時。

【0043】 已觀測到熱處理步驟之持續時間可大大影響所獲得之氣相二氧化矽粉末之特性。因此，若在350°C-1250°C下進行之熱處理步驟之持續時間小於5分鐘，則通常觀測到二氧化矽之含水量無顯著降低，尤其若在熱處理之前預乾燥用於熱處理之起始材料且因此不濕潤，且例如如藉由卡爾費雪滴定法所測定，含水量不超過3重量%。相反地，熱處理步驟之持續時間超過5小時通常不會引起所獲得之二氧化矽之含水量發生任何顯著的進一步改變，而所獲得之粒子之粒度可能變得更大。

【0044】 本發明方法中之熱處理顯然會藉由自由矽烷醇基之縮合及形成O-Si-O橋鍵而使得此類基團之數目減少。

【0045】 選定熱處理步驟之溫度及持續時間，以使得相對於所採用的未經熱處理及表面處理之氣相二氧化矽粉末之 d_{SiOH} ，該二氧化矽之 d_{SiOH} 降低10%-70%。因此，如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，藉由本發明方法製備之氣相二氧化矽粉末的相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} 不超過1.55個SiOH/nm²、較佳0.6 SiOH/nm² - 1.55個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.5個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.4個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.3個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.2個SiOH/nm²、更佳0.7個SiOH/nm² - 1.2個SiOH/nm²、更佳0.8個SiOH/nm² - 1.2個SiOH/nm²、更佳0.9個SiOH/nm² - 1.2個SiOH/nm²。

【0046】 已發現，本發明方法之步驟A)中所用之二氧化矽的矽烷醇密度降低小於 d_{SiOH} 之初始值的10%不與二氧化矽之含水量顯著降低或任何其他有益效應相關。另一方面，矽烷醇基密度降低超過70%僅為可能的，同時形成較大燒結聚結物，其無法容易例如藉由超音波處理破壞。

【0047】 重要的是，與矽烷醇密度相比，在進行本發明方法之步驟A)期間，經熱處理之二氧化矽之BET表面積通常僅改變至相對較小程度。因此，在熱處理期間，氣相二氧化矽粉末之BET表面積相對於本發明方法之步驟A)中所用的未經熱處理及未經表面處理之二氧化矽的BET表面積，較佳降低至多50%、更佳至多45%、更佳至多40%、更佳至多35%。

【0048】 本發明方法中之熱處理可不連續（分批）、半連續或較佳連續進行。

【0049】 不連續方法之「熱處理之持續時間（duration of the thermal treatment）」定義為當在指定溫度下加熱未經表面處理之氣相二氧化矽時的完整時段。對於半連續或連續方法，「熱處理之持續時間」對應於指定熱處理溫度下未經表面處理之氣相二氧化矽粉末之平均滯留時間。

【0050】 本發明方法較佳連續進行，其中未經表面處理之氣相二氧化矽粉末在熱處理步驟A)中之平均滯留時間為10分鐘至3小時。

【0051】 在本發明方法中，熱處理係在氣相二氧化矽粉末處於運動狀態，較佳在該方法期間處於恆定運動狀態時進行熱處理，亦即在熱處理期間二氧化矽為移動的。此類「動態」方法與「靜態」熱處理方法相反，在該「靜態」熱處理方法中二氧化矽粒子在熱處理期間，例如在馬弗爐（muffle furnace）中不移動，例如存在於各層中。

【0052】 已出人意料地發現，此類動態熱處理方法與適合熱處理之溫度及持續時間的組合使得可產生具有窄粒度分佈之小粒子，其顯示出在各種組成物

中之尤其良好的分散性。相比之下，發現無二氧化矽之任何運動的「靜態」熱處理產生粒度大得多的燒結聚集體，在組成物中之彼等分散性非常差。

【0053】 本發明方法可在任何適合設備中進行，使得二氧化矽粉末可較佳在移動二氧化矽時在上述指定溫度下保持指定時段。一些適合設備為流體化床反應器及旋窯。在本發明方法中較佳使用旋窯，尤其直徑為1 cm至2 m、較佳5 cm至1 m、更佳10 cm至50 cm的旋窯。

【0054】 二氧化矽粉末至少在熱處理步驟A) 期間在時間上較佳以至少1 cm/分鐘、更佳至少10 cm/分鐘、更佳至少25 cm/分鐘、更佳至少50 cm/分鐘之運動速率移動。較佳地，二氧化矽在熱處理步驟之整個持續時間內以此運動速率連續移動。旋窯中之運動速率對應於此反應器類型之圓周速度。流體化床反應器中之運動速率對應於載氣流動速率（流體化速度）。

【0055】 進一步較佳地，在進行本發明方法之步驟A) 之前、期間或之後，基本上不添加水。更佳地，在進行本發明方法之步驟A) 之前、期間或之後不添加水。以此方式，避免所吸收之水的額外蒸發，且可獲得含水量較低的經熱處理之二氧化矽粉末。

【0056】 熱處理步驟A) 可在諸如空氣或氮氣之氣體流動下進行，該氣體較佳基本上不含水或經預乾燥。

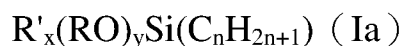
【0057】 「基本上不含水 (essentially free of water)」意謂就氣體而言，氣體之濕度不超過其在所採用之條件（諸如溫度及壓力）下的濕度，亦即在使用之前沒有向氣體中添加蒸汽或水蒸氣。本發明方法之步驟A) 中所用之氣體的含水量較佳小於5體積%、更佳小於3體積%、更佳小於1體積%、更佳小於0.5體積%。

表面處理

【0058】 用於產生氣相二氧化矽粉末之本發明方法可進一步包含

步驟B)-用表面處理劑對步驟A)中所獲得之氣相二氧化矽粉末進行表面處理，該表面處理劑選自由以下組成之群：有機矽烷、矽氮烷、非環狀聚矽氧烷、環狀聚矽氧烷及其混合物。

【0059】 較佳有機矽烷為例如通式 (Ia) 及 (Ib) 之烷基有機矽烷：



其中

R = 烷基，諸如甲基-、乙基-、正丙基-、異丙基-、丁基-

R' = 烷基或環烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、環己基、辛基、十六烷基。

$$n = 1-20$$

$$x+y = 3$$

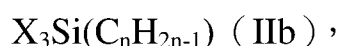
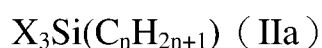
$$x = 0-2, \text{ 及}$$

$$y = 1-3。$$

【0060】 在式 (Ia) 及 (Ib) 之烷基有機矽烷中，尤佳為辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、十六烷基三乙氧基矽烷。

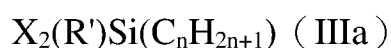
【0061】 用於表面處理之有機矽烷可含有鹵素，諸如Cl或Br。尤佳為以下類型之鹵化有機矽烷：

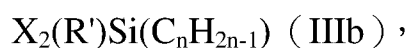
-通式 (IIa) 及 (IIb) 之有機矽烷：



其中X = Cl、Br，n = 1 - 20；

-通式 (IIIa) 及 (IIIb) 之有機矽烷：



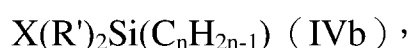


其中 $X = Cl、Br$

$R' =$ 烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基；環烷基，諸如環己基

$n = 1 - 20$ ；

-通式 (IVa) 及 (IVb) 之有機矽烷：



其中 $X = Cl、Br$

$R' =$ 烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基；環烷基，諸如環己基

$n = 1 - 20$

【0062】 在式 (II) - (IV) 之鹵化有機矽烷中，尤佳為二甲基二氯矽烷及氯三甲基矽烷。

【0063】 所用有機矽烷亦可含有除烷基或鹵素以外的取代基，例如氟取代基或一些官能基。較佳使用通式 (V) 之官能化有機矽烷：



其中

$R'' =$ 烷基，諸如甲基、乙基、丙基；或鹵素，諸如 Cl 或 Br ，

$R =$ 烷基，諸如甲基、乙基、丙基，

$$x+y = 3$$

$$x = 0-2,$$

$$y = 1-3,$$

$$m = 1-20,$$

$R' =$ 甲基-、芳基（例如苯基或經取代之苯基殘基）、雜芳基

$-C_4F_9$ 、 $OCF_2-CHF-CF_3$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-O-CF_2-CHF_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_3$ 、 $-SCN$ 、 $-CH=CH_2$ 、

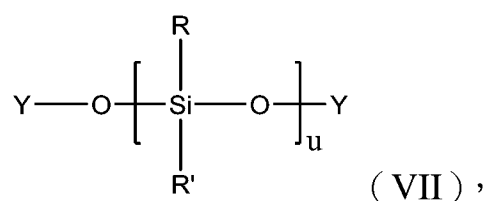
-NH-CH₂-CH₂-NH₂、-N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂、-OOC(CH₃)C=CH₂、-OCH₂-CH(O)CH₂、
-NH-CO-N-CO-(CH₂)₅、-NH-COO-CH₃、-NH-COO-CH₂-CH₃、-NH-(CH₂)₃Si(OR)₃、
-S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃、-SH、-NR¹R²R³ (R¹=烷基、芳基；R²=H、烷基、芳基；R³
=H、烷基、芳基、苯甲基、C₂H₄NR⁴R⁵，其中R⁴=H、烷基且R⁵=H、烷基)。

【0064】 在式(V)之官能化有機矽烷中，尤佳為3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷。

【0065】 通式R'R₂Si-NH-SiR₂R' (VI)之矽氮烷，其中R=烷基，諸如甲基、乙基、丙基；R'=烷基、乙烯基，亦適合作為表面處理劑。最佳的式(VI)之矽氮烷為六甲基二矽氮烷(hexamethyldisilazane；HMDS)。

【0066】 亦適合作為表面處理劑的為環狀聚矽氧烷，諸如八甲基環四矽氧烷(D4)、十甲基環五矽氧烷(D5)、十二甲基環六矽氧烷(D6)、六甲基環三矽氧烷(D6)。在環狀聚矽氧烷中，最佳使用D4。

【0067】 另一種有用類型之表面處理劑為通式(VII)之聚矽氧烷或聚矽氧油：



其中

Y = H；CH₃；C_nH_{2n+1}，其中n=1-20；Si(CH₃)_aX_b，

其中a = 2-3，b = 0或1，a + b = 3，

X = H、OH、OCH₃、C_mH_{2m+1}，其中m=1-20。

R、R' = 烷基，諸如C_oH_{2o+1}，其中o = 1至20；芳基，諸如苯基及經取代之苯基殘基；雜芳基；(CH₂)_k-NH₂，其中k = 1-10；H；

u = 2-1000，較佳u = 3-100。

【0068】 在式（VII）之聚矽氧烷及聚矽氧油中，最佳使用聚二甲基矽氧烷作為表面處理劑。此類聚二甲基矽氧烷通常具有162 g/mol至7500 g/mol之莫耳質量、0.76 g/mL至1.07 g/mL之密度及0.6 mPa*s至1 000 000 mPa*s之黏度。

【0069】 可將水額外用於本發明方法之步驟B）中之表面處理劑。在本發明方法之步驟B）中，水與表面處理劑之莫耳比較佳為0.1至100、更佳0.5至50、更佳1.0至10、更佳1.2至9、更佳1.5至8、更佳2至7。

【0070】 然而，若應獲得具有低含水量之經表面處理之二氧化矽粉末，則製程水中所用之量應降至最低且理想地，在方法步驟期間不應添加水。因此，在進行步驟B）之前、期間或之後較佳基本上不添加水。在本發明之上下文中，術語「基本上無水」係指添加在步驟B）中採用的氣相二氧化矽粉末的小於1重量%、較佳小於0.5重量%、更佳小於0.1重量%、更佳小於0.01重量%的水量，最佳完全不含水。

【0071】 表面處理劑及視情況選用之水可以蒸氣及液體形式用於本發明方法中。

【0072】 本發明方法之步驟B）可在10°C至250°C之溫度下進行1分鐘至24小時。步驟B）之時間及持續時間可根據方法及/或目標二氧化矽特性之具體要求來選定。因此，較低的處理溫度通常需要較長的疏水化時間。在本發明之一個較佳具體實例中，氣相二氧化矽粉末之疏水化係在10°C至80°C下進行3小時至24小時、較佳5小時至24小時。在本發明之另一個較佳具體實例中，該方法之步驟B）係在90°C至200°C下、較佳在100°C至180°C下、最佳在120°C至160°C下進行0.5小時至10小時，較佳1小時至8小時。根據本發明方法之步驟B）可在0.1巴至10巴、較佳0.5巴至8巴、更佳1巴至7巴、最佳1.1巴至5巴之壓力下進行。最佳地，步驟B）在反應溫度下在所使用之表面處理劑的自然蒸汽壓下在封閉系統中進行。

【0073】 在本發明方法之步驟B）中，較佳在環境溫度（約25°C）下用液

體表面處理劑噴塗步驟A)中進行熱處理之氣相二氧化矽粉末，且隨後在50°C至400°C之溫度下歷經1小時至6小時之時段熱處理混合物。

【0074】 步驟B)中之表面處理之替代方法可藉由用表面處理劑處理在步驟A)中進行熱處理之氣相二氧化矽粉末來進行，其中該表面處理劑呈蒸氣形式且隨後在50°C至800°C之溫度下歷經0.5小時至6小時之時段熱處理混合物。

【0075】 在步驟B)中表面處理後之熱處理可在諸如氮氣之保護氣體下進行。表面處理可在具有噴塗裝置之可加熱混合器及乾燥器中連續或分批進行。適合裝置可為例如犁鏵式混合器或板式、旋風式或流體化床乾燥器。

【0076】 所使用之表面處理劑之量視粒子類型及所施用之表面處理劑之類型而定。然而，通常採用與在步驟A)中進行熱處理之氣相二氧化矽粉末之量相關的1重量%至25重量%、較佳2重量%至20重量%、更佳5重量%至18重量%之表面處理劑。

【0077】 表面處理劑之所需量可視所採用之氣相二氧化矽粉末之BET表面積而定。因此，每平方公尺的在步驟A)中進行熱處理之氣相二氧化矽粉末之BET比表面積較佳採用0.1 μmol -100 μmol 、更佳1 μmol -50 μmol 、更佳3.0 μmol -20 μmol 的表面處理劑。

【0078】 在本發明方法之視情況選用之步驟C)中，壓碎或研磨在步驟A)中進行熱處理之氣相二氧化矽粉末及/或在該方法之步驟B)中獲得之氣相二氧化矽粉末以降低所獲得之二氧化矽粒子之平均粒度。

【0079】 本發明方法之視情況選用之步驟C)中的壓碎可藉助於任何適用於該目的之機器，例如藉由適合研磨機來實現。

【0080】 然而，在大多數情況下，進行本發明方法之視情況選用之步驟C)為不必要的且甚至不合乎需要。儘管粗二氧化矽粒子之壓碎或研磨通常提供具有經降低之平均粒度的二氧化矽粒子，但此類粒子顯示相對較寬粒度分佈。此類

粒子通常含有相對較大比率之細粒，使此等壓碎/研磨粒子之處理變複雜。

【0081】 因此，本發明方法較佳不含有任何壓碎及/或研磨步驟。

未經表面改性之氣相二氧化矽粉末

【0082】 本發明進一步提供藉由本發明方法獲得之未經表面改性之二氧化矽粉末。

【0083】 本發明進一步提供未經表面改性之二氧化矽粉末，其可較佳根據本發明方法製備，具有：

a) 如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，不超過1.17個SiOH/nm²、較佳0.6 SiOH/nm² - 1.15個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.14個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.1個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.05個SiOH/nm²、更佳0.6個SiOH/nm² - 1.05個SiOH/nm²、更佳0.7個SiOH/nm² - 1.05個SiOH/nm²、更佳0.8個SiOH/nm² - 1.05個SiOH/nm²、更佳0.9個SiOH/nm² - 1.05個SiOH/nm²的相對於BET表面積之矽烷醇基數d_{SiOH}；

b) 如藉由靜態光散射 (SLS)，在二氧化矽於水中之5重量%分散液中在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，不超過10 μm、較佳不超過5 μm、更佳不超過3 μm、更佳不超過2 μm、較佳不超過1 μm的粒度d₉₀。所得量測粒度分佈用於界定d₉₀值，其反映不超出所有粒子之90%的粒度。

【0084】 藉由特徵a) 及b) 進行特徵界定之此本發明未經表面改性之二氧化矽粉末可藉由上述本發明方法獲得。

【0085】 上述未經表面改性之氣相二氧化矽粉末未經表面處理，亦即其未經任何表面處理劑改性且因此在本質上為親水性的。

【0086】 根據本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的含碳量較佳小於1.0重量%、較佳小於0.5重量%、更佳小於0.3重量%、更佳小於0.2重量%、

甚至更佳小於0.1重量%、再甚至更佳小於0.05重量%。含碳量可藉由根據EN ISO3262-20:2000（第8章）進行之元素分析來測定。

【0087】 根據本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的含水量較佳小於1.0重量%、更佳小於0.7重量%、更佳小於0.5重量%、更佳小於0.4重量%、更佳小於0.3重量%、更佳小於0.2重量%。含水量可藉由卡爾費雪滴定法來測定。

【0088】 本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的甲醇可濕度在甲醇/水混合物中較佳呈不超過15體積%、更佳不超過10體積%、更佳不超過5體積%、尤佳約0體積%甲醇。未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的甲醇可濕度可如例如WO2011/076518 A1，第5-6頁中所詳述來測定。

【0089】 如藉由靜態光散射（SLS），在二氧化矽於水中之5重量%分散液中在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，根據本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的數值中值粒度 d_{50} 較佳至多2 μm 、更佳0.05 μm 至1.5 μm 、更佳0.10 μm 至1.2 μm 、更佳0.15 μm 至1.0 μm 、更佳0.20 μm 至0.90 μm 、更佳0.25 μm 至0.80 μm 。所得量測粒度分佈用於界定中值 d_{50} ，其反映不超出所有粒子之50%的粒度作為數值中值粒度。

【0090】 本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末較佳具有相對較窄粒度分佈，其可藉由小於7.0、小於4.0、更佳0.8-3.5、更佳0.9-3.2、更佳1.0-3.1、更佳1.0-3.0、更佳1.0-2.5、更佳1.0-2.0之粒度分佈的跨度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 值進行特徵界定。具有此類窄粒度分佈之親水性二氧化矽粉末在各種組成物中具有尤其良好分散性且因此為優先的。

【0091】 本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的夯實密度較佳不超過300 g/L、更佳不超過250 g/L、更佳20 g/L至250 g/L、更佳20 g/L至200 g/L、更佳25 g/L至180 g/L、更佳30 g/L至150 g/L。夯實密度可根據DIN ISO 787-11:1995測定。

【0092】 本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末的BET表面積可大於20 m²/g、較佳20 m²/g至600 m²/g、更佳30 m²/g至500 m²/g、更佳40 m²/g至400 m²/g、更佳50 m²/g至300 m²/g。比表面積，亦簡稱為BET表面積，可根據DIN 9277:2014，根據Brunauer-Emmett-Teller方法藉由氮吸附來測定。

【0093】 本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末可在進行本發明方法之步驟A)之後獲得，較佳藉由進行本發明方法之步驟A)獲得根據本發明之未經表面改性之氣相二氧化矽粉末。

經表面改性之氣相二氧化矽粉末

【0094】 本發明進一步提供可藉由本發明方法之步驟A)及B)獲得之經表面改性之氣相二氧化矽粉末，較佳藉由進行本發明方法之步驟A)及B)獲得根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末。

【0095】 本發明進一步提供經表面改性之氣相二氧化矽粉末，其具有：

a) 如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，不超過0.29個SiOH/nm²的相對於BET表面積之矽烷醇基數d_{SiOH}；

b) 如藉由靜態光散射(SLS)，在經表面處理之二氧化矽於甲醇中之5重量%分散液在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，不超過10 μm之粒度d₉₀。

【0096】 藉由特徵a)及b)進行特徵界定的此類根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末可藉由包含本發明方法之步驟A)及B)之本發明方法獲得。

【0097】 在本發明中，術語「經表面改性(surface modified)」類似於術語「經表面處理」使用，且係關於未經表面處理之親水性二氧化矽與相應表面處理劑之化學反應，該表面處理劑完全或部分改性二氧化矽之自由矽烷醇基。

【0098】 此表面處理劑可選自由以下組成之群：有機矽烷、矽氮烷、非環狀聚矽氧烷、環狀聚矽氧烷及其混合物。較佳地，在該方法中使用有機矽烷、矽

氮烷或其混合物。一些尤其適用的表面處理劑與上文針對本發明方法之表面處理步驟B)所述之表面處理劑相同。

【0099】 可較佳地根據本發明方法製備的本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} 不超過0.45個 SiOH/nm^2 、較佳不超過0.43個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.41個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.39個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.37個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.35個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.33個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.31個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.29個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.28個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.25個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.20個 SiOH/nm^2 。尤佳地，本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} 可超過0.02個 SiOH/nm^2 、更佳0.02個 SiOH/nm^2 - 0.45個 SiOH/nm^2 、更佳0.03個 SiOH/nm^2 - 0.40個 SiOH/nm^2 、更佳0.05個 SiOH/nm^2 - 0.35個 SiOH/nm^2 、更佳0.05個 SiOH/nm^2 - 0.33個 SiOH/nm^2 、更佳0.05個 SiOH/nm^2 - 0.30個 SiOH/nm^2 、更佳0.03個 SiOH/nm^2 - 0.29個 SiOH/nm^2 、更佳0.05個 SiOH/nm^2 - 0.28個 SiOH/nm^2 、更佳0.05個 SiOH/nm^2 - 0.25個 SiOH/nm^2 、更佳0.07個 SiOH/nm^2 - 0.20個 SiOH/nm^2 、更佳0.10個 SiOH/nm^2 - 0.20個 SiOH/nm^2 。

【0100】 與典型的經表面處理之氣相二氧化矽相比，本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的矽烷醇基密度前所未有地低。此產生該等二氧化矽之獨特特性，例如此類經表面處理之二氧化矽之經降低之含水量。

【0101】 視所用表面處理劑之化學結構而定，本發明之經表面改性之二氧化矽粉末可為親水性或疏水性的。較佳地，使用賦予疏水性特性之表面處理劑，使得形成具有疏水性特性之經表面處理之二氧化矽粉末。

【0102】 在本發明之上下文中，術語「疏水性 (hydrophobic)」係關於經表面處理之二氧化矽粒子，其對極性介質（諸如水）具有低親和力。經表面處理之二氧化矽粉末之疏水性程度可經由包括其甲醇可濕度在內之參數來測定，如

例如WO2011/076518 A1，第5-6頁中所詳述。在純水中，疏水二氧化矽完全與水分離且漂浮在其表面而不會被溶劑潤濕。相比之下，在純甲醇中，疏水性二氧化矽分佈在整個溶劑體積中；發生完全潤濕。在甲醇可濕度之量測中，將測試二氧化矽樣品與不同甲醇/水混合物混合，且測定二氧化矽仍未濕潤（亦即100%測試二氧化矽與測試混合物保持分離）之最大甲醇含量。甲醇/水混合物中按體積%計的此甲醇含量被稱為甲醇可濕度。此類甲醇可濕度之水準愈高，二氧化矽疏水性愈大。

【0103】 本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的甲醇可濕度在甲醇/水混合物中較佳呈甲醇含量大於體積20%、更佳30體積%至90體積%、更佳30體積%至80體積%、尤佳35體積%至75體積%、最佳40體積%至70體積%。

【0104】 如藉由靜態光散射（SLS），在二氧化矽於甲醇中之5重量%分散液在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的粒度 d_{90} 不超過10 μm 、較佳不超過5 μm 、更佳不超過3 μm 、更佳不超過2 μm 、更佳不超過1 μm 。所得量測粒度分佈用於界定值 d_{90} ，其反映不超出所有粒子之90%的粒度。

【0105】 如藉由靜態光散射（SLS），在二氧化矽於甲醇中之5重量%分散液在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的數值中值粒度 d_{50} 較佳至多2 μm 、更佳0.05 μm 至1.5 μm 、更佳0.10 μm 至1.2 μm 、更佳0.15 μm 至1.0 μm 、更佳0.20 μm 至0.90 μm 、更佳0.25 μm 至0.80 μm 。所得量測粒度分佈用於界定中值 d_{50} ，其反映不超出所有粒子之50%的粒度作為數值中值粒度。

【0106】 本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末較佳具有相對較窄粒度分佈，其可藉由不超過7.0、更佳不超過4.0、更佳不超過3.5、較佳0.7-3.5、更佳0.8-3.5、更佳1.0-3.2、更佳1.1-3.1、更佳1.2-3.0之粒度分佈的跨度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 值

進行特徵界定。具有此類窄粒度分佈之經表面改性之氣相二氧化矽粉末在各種組成物中具有尤其良好分散性且因此為優先的。

【0107】 本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的BET表面積可大於15 m²/g、較佳15 m²/g至500 m²/g、更佳30 m²/g至400 m²/g、更佳40 m²/g至300 m²/g、更佳50 m²/g至250 m²/g。

【0108】 本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的夯實密度超過10 g/L、更佳20 g/L至300 g/L、更佳25 g/L至250 g/L、更佳30 g/L至220 g/L、更佳35 g/L至200 g/L、更佳40 g/L至150 g/L、更佳45 g/L至120 g/L、更佳50 g/L至100 g/L。夯實密度可根據DIN ISO 787-11:1995測定。

【0109】 如藉由元素分析所測定，根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的含碳量可為0.2%至10重量%、較佳0.3%至7重量%、更佳0.4%至5重量%、更佳0.5%至4重量%、更佳0.5%至3.5重量%、更佳0.5%至3.2 重量%、更佳0.5%至3.0重量%、更佳0.5%至2.5重量%、更佳0.5%至2.0重量%、更佳0.5%至1.5重量%。元素分析可根據EN ISO3262-20:2000（第8章）進行。將分析樣品稱重至陶瓷坩堝中，提供燃燒添加劑且在感應爐中在氧氣流下加熱。存在的碳被氧化成CO₂。CO₂氣體之量係藉由紅外偵測器來定量。

【0110】 尤佳地，根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末之特徵界定為極低含碳量，諸如0.5重量%至3.5重量%、更佳0.5重量%至3.0重量%或甚至0.5重量%至2.0重量%，然而足以達成高表面處理程度，例如，在甲醇/水混合物中呈30%至80%、更佳35%至75%、更佳40%至70%的此類經表面處理之氣相二氧化矽之高疏水度。在此類經表面處理之氣相二氧化矽粉末中，使用極小量之表面處理劑來達成最大程度之表面處理，例如二氧化矽粉末之最大疏水度。

【0111】 亦尤佳地，根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末具有低含碳量，諸如0.5重量%至3.5重量%、更佳0.5重量%至3.0重量%或甚至0.5重量%

至2.0重量%，以及較低相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} ，諸如不超過0.35個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.30個 SiOH/nm^2 、更佳不超過0.25個 SiOH/nm^2 。在此情況下，經表面處理之氣相二氧化矽之最低可能含水量可藉由使用極少量之表面處理劑來達成。

【0112】 本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末之乾燥損失（loss on drying；LOD）較佳小於5.0 wt%、更佳小於3.0 wt%、更佳小於2.0 wt%、更佳小於1.0 wt%、更佳小於0.8 wt%、更佳小於0.5 wt%。乾燥損失可根據ASTM D280-01（方法A）來測定。

【0113】 根據本發明之經表面改性之氣相二氧化矽粉末的含水量較佳小於0.8重量%，更佳小於0.6重量%，更佳小於0.4重量%，更佳小於0.3重量%，更佳小於0.2重量%，更佳小於0.1重量%。含水量可藉由卡爾費雪滴定法來測定。

包含氣相二氧化矽粉末之組成物

【0114】 本發明之另一目標為包含根據本發明的本發明未經表面改性之氣相二氧化矽粉末及/或本發明經表面改性之氣相二氧化矽粉末的組成物。

【0115】 根據本發明之組成物可包含至少一種黏合劑，其將組成物之各個部分彼此接合且視情況接合一或多種填充劑及/或其他添加劑，且可因此改良組成物之機械特性。此類黏合劑可含有有機或無機物質。黏合劑視情況含有反應性有機物質。有機黏合劑可例如選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸酯、醇酸樹脂、環氧樹脂、阿拉伯膠、酪蛋白、植物油、聚胺脂、聚矽氧樹脂、蠟、纖維素膠及其混合物。此類有機物質可引起所用組成物之固化，例如藉由溶劑蒸發、聚合、交聯反應或其他類型之物理或化學轉化。此類固化可例如以熱方式或在UV輻射或其他輻射之作用下進行。單（一）組分（1-C）及多組分系統，特別是雙組分系統（2-C）均可用作黏合劑。對於本發明尤佳的為基於水的或可與水混溶的基

於(甲基)丙烯酸酯之黏合劑及環氧樹脂(較佳作為雙組分系統)。

【0116】 除了有機黏合劑或作為其替代物，本發明之組成物可含有無機可固化物質。此類無機黏合劑，亦稱為礦物黏合劑，具有與有機黏合劑基本上相同的任務，亦即將添加劑物質彼此接合。此外，無機黏合劑分成非水硬性黏合劑及水硬性黏合劑。非水硬性黏合劑為水溶性黏合劑，諸如石灰鈣、白雲石石灰、石膏及硬石膏，其僅在空氣中固化。水硬性黏合劑為在空氣中及在水存在下固化且在固化後不溶於水的黏合劑。其包括水硬性石灰、水泥及墁砌水泥。不同無機黏合劑之混合物亦可用於本發明之組成物中。

【0117】 除黏合劑之外或取而代之，本發明組成物亦可含有基質聚合物，諸如聚烯烴樹脂，例如聚乙烯或聚丙烯；聚酯樹脂，例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚丙烯腈樹脂、纖維素樹脂，或其混合物。本發明之氣相二氧化矽粉末可併入此類基質聚合物中或在其表面上形成塗層。

【0118】 除氣相二氧化矽粉末及黏合劑之外，根據本發明之組成物可另外含有至少一種溶劑及/或填充劑及/或其他添加劑。

【0119】 本發明之組成物中所用之溶劑可選自由以下組成之群：水、醇、脂族及芳族烴、醚、酯、醛、酮及其混合物。舉例而言，所用溶劑可為水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊烷、己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙醚、甲基三級丁基醚、乙酸乙酯及丙酮。尤佳地，用於保溫組成物中之溶劑之沸點小於300℃，尤佳小於200℃。此類相對易揮發的溶劑可在根據本發明之組成物的固化期間容易地蒸發或汽化。

【0120】 本發明經表面改性之氣相二氧化矽粉末尤其適用於調色劑組成物中。

氣相二氧化矽粉末之用途

【0121】 本發明未經表面改性及/或本發明經表面改性之二氧化矽粉末可用作油漆或塗料、聚矽氧、醫藥或美容製劑、黏著劑或密封劑、調色劑組成物、鋰離子電池，尤其其隔件、電極及/或電解質之成分；且用於改變液體系統之流變特性；用作抗沉降劑；用於改良粉末流動性；且用於改良聚矽氧組成物之機械或光學特性。

實施例

分析方法.

【0122】 具體BET表面積[m²/g]係根據DIN 9277:2014，根據Brunauer-Emmett-Teller方法藉由氮吸附來測定。

【0123】 相對於BET表面積之矽烷醇基數d_{SiOH} [SiOH/nm²]係藉由預乾燥的二氧化矽粉末樣品與氫化鋰鋁溶液之反應來測定，如EP 0725037 A1之第8頁第17行至第9頁第12行處所詳述。此方法亦描述於Journal of Colloid and Interface Science, 第125卷, 第1期, (1988), 第61-68頁中。

【0124】 夯實密度[g/L]係根據DIN ISO 787-11:1995 「General methods of test for pigments and extenders -- Part 11: Determination of tamped volume and apparent density after tamping」來測定。

【0125】 粒度分佈，亦即值d₁₀、d₅₀、d₉₀及跨度(d₉₀-d₁₀)/d₅₀ [μm]係藉由靜態光散射 (SLS)，使用雷射繞射粒度分析器 (HORIBA LA-950)，在經表面處理之二氧化矽於甲醇(對於疏水性二氧化矽粉末)或水(對於親水性二氧化矽粉末)中之5重量%分散液在25°C下進行120秒超音波處理之後進行量測。

【0126】 甲醇可濕度[甲醇/水混合物中甲醇之vol%]係根據WO2011/076518 A1第5-6頁中所詳述的方法來測定。

【0127】 含碳量[wt.%]係藉由根據EN ISO3262-20:2000 (第8章)進行之元

素分析來測定。將分析樣品稱重至陶瓷坩堝中，提供燃燒添加劑且在感應爐中在氧氣流下加熱。存在的碳被氧化成 CO_2 。 CO_2 氣體之量係藉由紅外偵測器來定量。

【0128】 含水量[wt.%]係藉由卡爾費雪滴定使用卡爾費雪滴定器來測定。

起始材料.

【0129】 將BET表面積為 $46 \text{ m}^2/\text{g}$ 且夯實密度為 117 g/L 之Aerosil® EG 50（製造商：Evonik Operations有限公司）用作起始材料1。將BET表面積為 $282 \text{ m}^2/\text{g}$ 且夯實密度為 43 g/L 之Aerosil® 300（製造商：Evonik Operations有限公司）用作起始材料2。

實施例1

【0130】 在直徑為約 160 mm 且長度為 2 m 之旋窯中在 400°C 下對起始材料1進行熱處理。二氧化矽在旋窯中之平均滯留時間為1小時。將旋轉速度設定為 5 rpm ，產生大約 1 kg/h 二氧化矽之輸送量。將乾燥且過濾之壓縮空氣以約 $1 \text{ m}^3/\text{小時}$ 之流動速率連續進給至旋窯出口（與經熱處理之二氧化矽流呈逆流），以提供用於管中對流的預調節空氣。該過程很順利。未觀測到旋窯出現堵塞。所獲得之經熱處理之二氧化矽的物理-化學特性示於表1中。

【0131】 **實施例2-5及比較實施例1**係以與實施例1類似之方式進行，但施加 700°C 至 1300°C 之熱處理溫度。在實施例2-5中未觀測到旋窯出現堵塞，而在比較實施例1中，則觀測到明顯堵塞。所獲得之經熱處理之二氧化矽的物理-化學特性示於表1中。

【0132】 **比較實施例2**係藉由在室窯（製造商：Nabertherm）中熱處理起始材料1進行。在 1200°C 下對床高至多 1 cm 之層進行熱處理持續1小時。所獲得之經熱處理之二氧化矽的物理-化學特性示於表1中。

實施例6

【0133】 在直徑為約160 mm且長度為2 m之旋窯中在400°C下對起始材料2進行熱處理。二氧化矽在旋窯中之平均滯留時間為1小時。該過程很順利。未觀測到旋窯出現堵塞。所獲得之經熱處理之二氧化矽的物理-化學特性示於表2中。

【0134】 **實施例7-10及比較實施例3**係以與實施例6類似之方式進行，但施加700°C至1300°C之熱處理溫度。在實施例7-10中未觀測到旋窯出現堵塞，而在比較實施例3中，則觀測到明顯堵塞。所獲得之經熱處理之二氧化矽的物理-化學特性示於表2中。

【0135】 **比較實施例4**係藉由在室窯（製造商：Nabertherm）中熱處理起始材料2進行。在1100°C下對床高至多1 cm之層進行熱處理持續1小時。所獲得之經熱處理之二氧化矽的物理-化學特性示於表2中。

實施例11

【0136】 用六甲基二矽氮烷（HMDS）表面處理實施例10中所獲得之經熱處理之親水性二氧化矽（100 g）。出於此目的，蒸發HMDS（8.6 g）。在乾燥器中將二氧化矽粉末以薄層加熱至100°C，且隨後抽空。隨後，使蒸發之HMDS進入乾燥器中直至壓力上升至300毫巴。在樣品已用空氣吹掃之後，將其自乾燥器移除。由此獲得之經表面處理之二氧化矽的BET表面積為190 m²/g，含碳量為1.13%，矽烷醇密度為0.16 SiOH/nm²，甲醇/水混合物中之甲醇可濕度呈45%甲醇，粒度d₉₀小於10 μm，如藉由靜態光散射（SLS），在經表面處理之二氧化矽於甲醇中之5重量%分散液在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定。

【0137】 表1顯示藉由熱處理起始材料1（BET=46 m²/g，夯實密度=117 g/L）獲得之氣相二氧化矽粉末之物理化學特性。在實施例1-5中，在熱處理係在

至多1200°C之溫度下進行之情況下，起始材料1之BET表面積、夯實密度及粒度未變化許多。相反地，在1300°C之較高溫度（比較實施例1）下，觀測到BET表面積之急劇降低及夯實密度及粒度，例如 d_{90} 值兩者之增加（表1）。BET表面積及粒度之變化在比較實施例2中甚至更明顯，其中在1200°C下進行熱處理，但在熱處理期間不移動二氧化矽。起始材料1之矽烷醇基密度（2.78個OH/nm²）在實施例1-5及比較實施例1中顯著降低，在區域400°C至1000°C中發生最大變化。引起關注地，在1300°C之較高溫度（比較實施例1）下，無法達成矽烷醇基密度之進一步降低。

【0138】 表2概述與表1類似之測試（實施例6-10及比較實施例3及4），但用起始材料2（BET = 282 m²/g，夯實密度=43 g/L），結果顯示與表1中之趨勢類似的結果。

【0139】 因此，在氣相二氧化矽粉末處於運動狀態時在400°C-1200°C之溫度範圍內對親水性氣相二氧化矽粉末進行熱處理持續特定時段使得可產生具有相對較低粒度、BET表面積及夯實密度幾乎不變之二氧化矽粉末。此類經熱處理之二氧化矽粉末之特徵界定為尤低含水量。

【0140】 在不添加水之情況下進行之此類經熱處理之二氧化矽的表面處理使得可產生具有尤低矽烷醇基密度及含水量之高度疏水性二氧化矽粉末（實施例11）。

表1：起始材料1之熱處理

樣品	熱處理 [℃]	熱處理 時間， [小時]	BET [m²/g]	BET [未經處理 之 SiO₂的%]	夯實 密度 [g/L]	SiOH [OH/nm²]	SiOH [未經處理之 SiO₂的%]	d ₁₀ * [µm]	d ₅₀ * [µm]	d ₉₀ * [µm]	(d ₉₀ *-d ₁₀ *) /d ₅₀ *	含水量 [%]**
起始 材料 1	-	-	46	100	117	2.78	100	0.05	0.16	0.51	2.88	0.46
實施 例 1	400	1	46	100	115	2.40	86.3	0.05	0.06	0.45	6.67	0.32
實施 例 2	700	1	46	100	121	1.82	65.5	0.05	0.31	0.62	1.84	0.16
實施 例 3	1000	1	46	100	126	1.19	42.8	0.06	0.34	0.65	1.74	0.13
實施 例 4	1100	1	44	95.7	120	1.08	38.8	0.07	0.65	0.87	1.23	0.12
實施 例 5	1200	1	43	93.5	125	1.08	38.8	0.15	0.67	0.93	1.16	0.12
比較 實施 例 1	1300	1	33	71.7	198	1.11	39.9	0.89	6.37	19.08	2.86	0.08
比較 實施 例 2	1200 (批料 溫度)	1	29	63.0				4.73	13.99	42.61	2.71	0.05

*藉由靜態光散射（SLS），在二氧化矽於水中之5重量%分散液在25℃下進行120秒超音波處理之後來測定；

**藉由卡爾-費雪滴定測定。

表2：起始材料2之熱處理

樣品	熱處理 [°C]	熱處理時 間，[小 時]	BET [m ² /g]	BET [未經處 理之 SiO ₂ 的 %]	夯實密 度[g/L]	SiOH [OH/nm ²]	SiOH [未經處理 之 SiO ₂ 的 %]	d ₁₀ * [μm]	d ₅₀ * [μm]	d ₉₀ * [μm]	(d ₉₀ *-d ₁₀ *) /d ₅₀ *	含水 量 [%]**
起始 材料 2	-	-	282	100	43	1.61	100	0.08	0.14	0.38	2.14	1.09
實施 例 6	400	1	278	98.6	41	1.34	83.2	0.07	0.11	0.20	1.18	0.60
實施 例 7	700	1	275	97.5	42	1.22	75.8	0.08	0.14	0.34	1.86	0.39
實施 例 8	1000	1	259	91.8	41	1.03	64.0	0.08	0.17	0.61	3.12	0.17
實施 例 9	1100	1	233	82.6	41	0.99	61.5	0.08	0.15	0.40	2.13	0.13
實施 例 10	1200	1	186	66.0	43	0.74	46.0	0.10	0.26	4.19	15.73	0.11
比較 實施 例 3	1300	1	94	51.6	110	0.94	58.4	5.53	11.48	20.38	1.29	0.09
比較 實施 例 4	1100（批 料溫度）	1	162	57.4				0.11	0.32	87.87	274.25	

*藉由靜態光散射（SLS），在二氧化矽於水中之5重量%分散液在25°C下進行120秒超音波處理之後來測定；

**藉由卡爾-費雪滴定測定。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於產生氣相二氧化矽粉末之方法，其包含

步驟A)-使未經表面處理之氣相二氧化矽粉末在350°C至1250°C之溫度下進行熱處理持續5分鐘至5小時，

該未經表面處理之氣相二氧化矽粉末尚未藉由用任何表面處理劑處理進行表面改性，具有如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，相對於BET表面積之矽烷醇基數 d_{SiOH} 為至少1.2個 SiOH/nm^2 ，且

具有如藉由靜態光散射法，在該二氧化矽之5重量%水性分散液中在25°C下進行120秒超音波處理之後所測定，粒度 d_{90} 不超過10 μm ，

其中選定該熱處理之溫度及持續時間，以使得相對於所採用的未經熱處理及表面處理之該氣相二氧化矽粉末之 d_{SiOH} ，該二氧化矽之 d_{SiOH} 降低10%-70%，

其中該熱處理係在該氣相二氧化矽粉末處於運動狀態時進行。

【請求項2】如請求項1之方法，

其中，該二氧化矽在該熱處理步驟A)期間係以至少1 cm/分鐘之運動速率移動。

【請求項3】如請求項1或2中任一項之方法，

其中在進行步驟A)之前、期間或之後不添加水。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之方法，其中

該熱處理係在旋窯中進行。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之用於產生氣相二氧化矽粉末之方法，其進一步包含

步驟B)-用表面處理劑對步驟A)中所獲得之該氣相二氧化矽粉末進行表面處理，該表面處理劑選自由以下組成之群：有機矽烷、矽氮烷、非環狀聚矽氧烷、環狀聚矽氧烷及其混合物。

【請求項6】如請求項5之方法，其中在進行步驟B)之前、期間或之後，以小於所採用之該氣相二氧化矽粉末之1重量%之量添加水。

【請求項7】一種未經表面改性之氣相二氧化矽粉末，其具有：

a) 如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，不超過1.17個SiOH/nm²的相對於BET表面積之矽烷醇基數d_{SiOH}；

b) 如藉由靜態光散射法，在該二氧化矽之5重量%水性分散液中在25℃下進行120秒超音波處理之後所測定，粒度d₉₀不超過10 μm。

【請求項8】如請求項7之氣相二氧化矽粉末，其中如藉由靜態光散射，在該二氧化矽於水中之5重量%分散液在25℃下進行120秒超音波處理之後所測定，該二氧化矽粉末具有0.8至3.5之粒度分佈跨度(d₉₀-d₁₀)/d₅₀。

【請求項9】如請求項7或8之氣相二氧化矽粉末，其中該二氧化矽粉末之夯實密度為30 g/L至150 g/L。

【請求項10】如請求項7至9中任一項之氣相二氧化矽粉末，其中該二氧化矽粉末係藉由如請求項1至4中任一項之方法獲得。

【請求項11】一種經表面改性之氣相二氧化矽粉末，其具有：

a) 如藉由與氫化鋰鋁之反應所測定，不超過0.29個SiOH/nm²的相對於BET表面積之矽烷醇基數d_{SiOH}；

b) 如藉由靜態光散射法，在該二氧化矽於甲醇中之5重量%分散液中在25℃下進行120秒超音波處理之後所測定，粒度d₉₀不超過10 μm。

【請求項12】如請求項11之氣相二氧化矽粉末，其中該經表面改性之二氧化矽之含碳量為0.5重量%至3.5重量%。

【請求項13】如請求項11或12之氣相二氧化矽粉末，其藉由如請求項5或6中任一項之方法獲得。

【請求項14】一種組成物，其包含如請求項7至13中任一項之氣相二氧化矽

粉末。

【請求項15】一種如請求項7至13中任一項之氣相二氧化矽粉末之用途，其用作油漆或塗料、聚矽氧、醫藥或美容製劑、黏著劑或密封劑、調色劑組成物、鋰離子電池之成分；且用於改變液體系統之流變特性；用作抗沉降劑；用於改良粉末之流動性；且用於改良聚矽氧組成物之機械或光學特性。