(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116888073 A
(43)申请公布日 2023.10.13

(21)申请号 202280014541.2
(22)申请日 2022.01.19
(30)优先权数据
21156545.2 2021.02.11 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.08.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/051095 2022.01.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/171406 EN 2022.08.18
(71)申请人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森
(72)发明人 M·吉塞尔勒 F·门策尔 A·雷金 R·戈尔凯尔特
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 谭邦会
(51)Int.Cl.
C01B 33/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

具有降低的硅烷醇基团密度的气相二氧化硅粉末

(57)摘要

用于生产具有降低的硅烷醇基团密度的气相二氧化硅粉末的方法，其包含在350℃至1250℃的温度下，对硅烷醇密度d_{SiOH}为至少1.2SiOH/nm^2且粒度d_{90}不超过10μm的未经表面处理的气相二氧化硅粉末热处理5分钟至5小时，其中选择该热处理的温度和持续时间，使得该二氧化硅的d_{SiOH}相对于所采用的未经热处理的二氧化硅的d_{SiOH}，降低10%-70%，其中该热处理是在该气相二氧化硅粉末处于运动状态时进行的，之后进行任选的表面处理。由该方法获得的未经表面改性和经表面改性的气相二氧化硅粉末及其用途。

CN 116888073 A

1.一种用于生产气相二氧化硅粉末的方法,包括

步骤A)-使未经表面处理的气相二氧化硅粉末在350℃至1250℃的温度下进行热处理5分钟至5小时,所述未经表面处理的气相二氧化硅粉末尚未通过用任何表面处理剂处理进行表面改性,具有至少1.2SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH},如通过与氢化锂铝的反应所测定的,和不超过10μm的粒度d_{90},如通过静态光散射(SLS)法,在二氧化硅的5重量%含水分散液中在25℃下的120秒超声波处理之后所测定的,

其中选择热处理的温度和持续时间,使得所述二氧化硅的d_{SiOH}相对于所采用的未经热处理和未经表面处理的气相二氧化硅粉末的d_{SiOH}降低10%-70%,

其中所述热处理是在气相二氧化硅粉末处于运动状态时进行的。

2.根据权利要求1所述的方法,

其中所述二氧化硅在热处理步骤A)期间以至少1cm/min的运动速率移动。

3.根据权利要求1或2中任一项所述的方法,

其中在进行步骤A)之前、期间或之后不添加水。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中

所述热处理在回转窑中进行。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的用于生产气相二氧化硅粉末的方法,进一步包括

步骤B)-用表面处理剂对步骤A)中获得的所述气相二氧化硅粉末进行表面处理,所述表面处理剂选自:有机硅烷、硅氮烷、无环聚硅氧烷、环状聚硅氧烷及其混合物。

6.根据权利要求5所述的方法,其中在进行步骤B)之前、期间或之后,以小于所采用的气相二氧化硅粉末的1重量%的量添加水。

7.一种未经表面改性的气相二氧化硅粉末,其具有:

a)如通过与氢化锂铝的反应所测定的,不超过1.17SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH};

b)如通过静态光散射法,在二氧化硅的5重量%含水分散液中在25℃下的120秒超声波处理之后所测定的,不超过10μm的粒度d_{90}。

8.根据权利要求7所述的气相二氧化硅粉末,其中所述二氧化硅粉末具有0.8至3.5的粒度分布跨度$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$,如通过静态光散射在25℃下所述二氧化硅于水中的5重量%的分散液下120秒超声波处理之后测定的。

9.根据权利要求7或8所述的气相二氧化硅粉末,其中所述二氧化硅粉末具有30g/L至150g/L的夯实密度。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的气相二氧化硅粉末,其中所述二氧化硅粉末通过根据权利要求1至4中任一项所述的方法获得。

11.一种经表面改性的气相二氧化硅粉末,其具有:

a)如通过与氢化锂铝的反应所测定的,不超过0.29SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH};

b)如通过静态光散射法,在二氧化硅于甲醇中的5重量%分散液中在25℃下的120秒超声波处理之后所测定的,不超过10μm的粒度d_{90}。

12.根据权利要求11所述的气相二氧化硅粉末,其中所述经表面改性的二氧化硅的碳含量为0.5重量%至3.5重量%。

13.根据权利要求11或12所述的气相二氧化硅粉末,其通过根据权利要求5或6中任一项所述的方法获得。

14.一种包含根据权利要求7至13中任一项所述的气相二氧化硅粉末的组合物。

15.一种根据权利要求7至13中任一项所述的气相二氧化硅粉末的用途,其用作油漆或涂料、硅酮、医药或美容制剂、粘合剂或密封剂、调色剂组合物、锂离子电池的成分;以及用于改变液体体系的流变特性;用作抗沉降剂;用于改善粉末的流动性;和用于改善硅酮组合物的机械或光学特性。

具有降低的硅烷醇基团密度的气相二氧化硅粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及具有相对小粒度和降低的硅烷醇基团密度的气相二氧化硅粉末、制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 二氧化硅粉末，尤其气相二氧化硅粉末是用于多种不同应用的非常有用的添加剂。仅列举这些应用中的一些，二氧化硅可用作用于油漆、涂料、硅酮以及其他液体体系的流变改性剂或抗沉降剂。二氧化硅粉末可改善粉末的流动性或优化硅酮组合物的机械或光学特性，以及用作医药或美容制剂、粘合剂或密封剂、调色剂(toner)及其他组和物的填充剂。

[0003] 二氧化硅材料限定其对特定应用的适用性的一种关键特性与它们的硅烷醇基团密度(即，与二氧化硅的表面积相关的游离硅烷醇基团(SiOH)的量)相关。未经处理的二氧化硅由于其表面上存在极性硅烷醇基团而为亲水性的。二氧化硅的表面处的硅烷醇基团可彼此形成氢键且与含有羟基的粘合剂(例如末端二羟基聚二甲基硅氧烷)形成氢键。那些填充剂-聚合物相互作用的结果可以为具有二氧化硅的配制物的粘度的非期望增加、玻璃化转变温度的改变以及结晶行为。

[0004] 另一方面，具有高硅烷醇基团密度的气相二氧化硅往往会吸收大量的水，增加此类二氧化硅的含水量。然而，在一些应用中，例如作为锂离子电池的组件(例如，隔膜、电极、电解质)中的添加剂，水的存在是不期望的。因此，KR20150099648公开了涂布有用乙烯基改性的二氧化硅粒子的隔膜，其可用于具有凝胶聚合物电解质的锂离子电池中。存在于此类二氧化硅添加剂中的水将与锂离子电池的一些水敏性组分反应，例如常常包含于电解质中的$LiPF_6$，并且导致其分解且释放反应性物质(诸如HF)，促进此类电池失活。因此，具有降低的硅烷醇密度的二氧化硅是需要的或可用于涉及水敏性组分的此类应用。

[0005] 现有技术的描述

[0006] 依据亲水性二氧化硅的性质，可观察到约2-15SiOH/nm^2表面积的硅烷醇基团密度。

[0007] 降低二氧化硅的硅烷醇基团密度的一种典型方法是用有机硅烷基团至少部分地覆盖游离硅烷醇基团。因此，EP 1433749 A1描述了硅烷醇基团密度为0.9-1.7SiOH/nm^2粒子表面的部分疏水性二氧化硅的制备。此类部分疏水性粒子的制备是通过使用每g的BET表面积为100m^2/g的二氧化硅0.015-0.15mmol硅烷的降低量进行的。

[0008] DE 2123233描述了一种用于制备硅烷醇基团密度超过1.18SiOH/nm^2粒子表面的细碎二氧化硅的方法。

[0009] DE 1767226公开了一种用于通过在流化床中加热热解二氧化硅来生产细碎二氧化硅的方法。

[0010] 有意降低亲水性二氧化硅的硅烷醇基团密度较不常见。

[0011] 一种常见方法描述于US 4,664,679中，其公开了通过使硅烷醇基团与多种偶合剂

反应来对硅酸酐进行表面处理。

[0012] US2016/0355685 A1描述了一种通过水解四甲氧基硅烷,随后在电炉中在1050℃下干燥和煅烧所得产物1小时以提供具有2-35m^2/g的相对低BET表面积的二氧化硅,研磨所得粗粒并用硅烷对其进行疏水化来制备二氧化硅的溶胶凝胶法。

[0013] US2,866,716公开了一种对具有游离硅烷醇基团的胶态二氧化硅基板的表面进行改性的方法,其包括在300℃-700℃的温度下加热二氧化硅基板直至其比表面积降低至小于初始值的85%,但经热处理的二氧化硅的硅烷醇基团密度不小于约2OH/nm^2。

[0014] EP 1860066 A2描述了通过对沉淀二氧化硅进行喷雾干燥,随后在流化床反应器中在450℃下加热并研磨来制备残余水含量通常为3.5重量%且硅烷醇基团密度为约2.7OH/nm^2的沉淀二氧化硅。

[0015] 沉淀二氧化硅和胶态二氧化硅两者通常在含水介质中制备,并且因此包含相对高的含水量和通常高的硅烷醇基团密度。相比于气相二氧化硅,这种二氧化硅类型不太适用于制备具有降低的二氧化硅基团密度的二氧化硅。气相二氧化硅归因于它们在高温下的制造过程,具有通常为2.2-3.0SiOH/nm^2的相对低的硅烷醇基团密度,且是具有降低的硅烷醇基团密度的二氧化硅的较好前体。

[0016] 气相二氧化硅的硅烷醇基团密度可通过包括二氧化硅与氢化锂铝的反应的方法可靠地测量,如Journal of Colloid and Interface Science,Vol.125,No.1(1988),pp 61-68中所描述的。使用这种方法分析典型的亲水性二氧化硅(Aerosil®OX 50,BET=50m^2/g,Aerosil®130,BET=129m^2/g,Aerosil®150,BET=155m^2/g,Aerosil®200,BET=196m^2/g,Aerosil®300,BET=303m^2/g,Aerosil®380,BET=372m^2/g)和经表面处理的(疏水性)二氧化硅(Aerosil®R972,BET=102m^2/g,Aerosil®R 812,BET=245m^2/g)两者,其指示约2.0-2.5OH/nm^2的对于亲水性二氧化硅的典型硅烷醇基团密度和0.53-0.54OH/nm^2的对于疏水性二氧化硅的典型硅烷醇基团密度。

[0017] 从US 3,873,337得知,在用二甲基二氯硅烷进行疏水化之前,在流化床中用干燥惰性气体流在700℃-1000℃下处理气相二氧化硅1至60秒,以去除经物理结合的水。由于非常短的干燥时间,在该步骤期间仅可去除微弱结合的水,而二氧化硅的硅烷醇基团不受影响。实际上,在此方法中,需要亲水性前体的最大的可能硅烷醇基团密度以用二甲基二氯硅烷实现高度疏水化。因此,US 3,873,337未公开具有降低的硅烷醇基团密度的亲水性二氧化硅粉末的制备。

[0018] JP 2014055072 A描述了通过气相方法,例如热解方法制备BET表面积为50至400m^2/g且硅烷醇基团密度为约2.5OH/nm^2的无定形二氧化硅。此类二氧化硅粉末与粘合剂及溶剂混合,并且当在100℃-500℃下在含氧气体的氛围中加热后,形成模制体诸如颗粒。将由此获得的模制体在600℃-1200℃下煅烧30分钟至24小时以获得密度在0.55-2.09g/cm^3范围内的在mm尺寸范围内的机械稳定的烧结体。JP 2014055072 A未公开任何二氧化硅粉末的制备。

[0019] 热处理经压实的二氧化硅颗粒或碎片以获得烧结模制体是现有技术熟知的。因此,WO 2009/007180 A1公开了一种用于制备二氧化硅玻璃颗粒的方法,其中将气相二氧化硅粉末压实成块状物,随后将其压碎为粒度为100-800μm且夯实密度为300-600g/L的碎片。

将后者在600℃-1100℃下在适合于去除羟基的氛围中加热，并在1200℃-1400℃下进一步烧结。该专利申请没有公开小粒度的粉末。

[0020] 问题和解决方案

[0021] 气相二氧化硅填充剂在各种组合物中，例如在硅酮或缺乏的组合物中的良好分散性和触变性对于许多应用极具重要性。分散性主要与二氧化硅粒度及它们在组合物中的聚集和团聚相关。二氧化硅的触变性取决于二氧化硅的聚集和团聚以及硅烷醇基团密度。如从现有技术已知的，热处理后硅烷醇基团含量的降低通常与显著的BET表面减少和粒子团聚紧密联系。因此，难以获得亲水性二氧化硅中的硅烷醇基团密度的大量降低且同时保持BET表面积不变以及二氧化硅粒子较小且其粒度分布窄。因此，同时实现气相二氧化硅填充剂在用此类二氧化硅填充的组合物中的良好分散性和低粘度增加(增稠效应)非常具有挑战性。

[0022] 另一方面，亲水性且经表面处理的，尤其是疏水性气相二氧化硅的含水量需要降低以供其用于一些水敏性应用中，例如用于锂离子电池中。

[0023] 因此，由本发明解决的技术问题是提供在组合物中具有高分散性、低粘度增加和低含水量的气相二氧化硅粉末，以及适用于以高效方式制造此类二氧化硅粉末的方法。

[0024] 本发明提供用于生产气相二氧化硅粉末的方法，其包括

[0025] 步骤A)-使未经表面处理的气相二氧化硅粉末在350℃至1250℃的温度下进行热处理5分钟至5小时，该未经表面处理的气相二氧化硅粉末具有至少1.2SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}(如通过与氢化锂铝的反应所测定的)和不超过10μm的粒度d_{95}(如通过静态光散射(SLS)法，在二氧化硅的5重量％含水分散液中在25℃下的120秒超声波处理之后所测定的)，

[0026] 其中选择热处理的温度和持续时间，使得该二氧化硅的d_{SiOH}相对于所采用的未经热处理的二氧化硅的d_{SiOH}降低15％-70％，并且

[0027] 其中热处理是在气相二氧化硅粉末处于运动状态时进行的。

[0028] 已出人意料地发现，本发明方法允许制备具有特别低水含量的气相二氧化硅粉末，同时将其聚集体粒度保持在极低水平，即保持经热处理的二氧化硅粒子充分分散于各种组合物中。此外，通过该方法获得具有相对窄粒度分布的经热处理的气相二氧化硅粒子。正如其起始材料一样，所获得的材料的特征在于低夯实密度。这一事实允许在特别需要气相二氧化硅的低夯实密度的所有应用领域中使用此类经热处理的材料，例如用作填充剂或流动性改良剂。

[0029] 用于生产二氧化硅粉末的方法

[0030] 用于该方法的步骤A)中的未经表面处理的二氧化硅

[0031] 在本发明的上下文中，术语“粉末”涵盖细粒子，即，平均粒度d_{50}通常小于50μm、优选小于10μm的粒子。

[0032] 在本发明的上下文中，术语“未经表面处理”涉及尚未通过用任何表面处理剂处理进行表面改性的亲水性二氧化硅。

[0033] 如通过根据EN ISO3262-20:2000(第8章)的元素分析所测定的，此类未经表面处理的二氧化硅通常具有典型地小于1重量％、更优选小于0.5重量％的低碳含量。将分析的样品称重至陶瓷坩埚中，提供燃烧添加剂并在感应炉中在氧气流下加热。存在的碳被氧化

成CO_2。CO_2气体的量通过红外侦测器来定量。所陈述的碳含量是指除了在测试条件下不可燃烧的化合物例如碳化硅之外的二氧化硅的所有含碳组分。

[0034] 此类未经表面处理的气相二氧化硅的甲醇润湿性(methanol wettability)在甲醇/水混合物中通常小于20体积%、优选小于10体积%、更优选小于5体积%、更优选约0体积%甲醇。

[0035] 二氧化硅粉末的亲水性程度可通过其甲醇润湿性测定,如例如WO2011/076518A1的第5-6页中详细描述的。在纯甲醇中,亲水性二氧化硅粉末完全与甲醇分离,而不用溶剂润湿。相比之下,在纯水中,亲水性二氧化硅分布在整个溶剂体积中;发生完全润湿。在测量亲水性二氧化硅粉末的甲醇润湿性期间,将测试的二氧化硅样品与不同甲醇/水混合物混合,并且测定仍不存在二氧化硅分离(即100%的所用二氧化硅仍很好地分布于测试混合物中)时的最大甲醇含量。甲醇/水混合物中按体积%计的该甲醇含量被称为甲醇润湿性。甲醇润湿性越低,所测试的二氧化硅粉末的亲水性越高。

[0036] 如通过与氢化锂铝的反应所测定的,用于本发明方法的步骤A)中的未经表面处理的气相二氧化硅优选具有至少1.3SiOH/nm^2、更优选至少1.4SiOH/nm^2、更优选至少1.5SiOH/nm^2、更优选1.5-3.0SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}。

[0037] 相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}也称为硅烷醇基团密度,其以每nm^2的SiOH基团数表示,可以通过EP 0725037 A1的第8页第17行至第9页第12行处所详述的方法,通过二氧化硅粉末与氢化锂铝的反应来测定。该方法也描述于Journal of Colloid and Interface Science,vol.125,no.1,(1988),pp.61-68中。

[0038] 使二氧化硅的硅烷醇(SiOH)基团与氢化锂铝($LiAlH_4$)反应,测定在该反应期间形成的气态氢的量,从而测定样品中硅烷醇基团的量$n_{SiOH}H$(以mmol SiOH/g为单位)。使用测试材料的相应BET表面积(以m^2/g为单位),以mmol SiOH/g为单位的硅烷醇基团含量可容易地转换成相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}:

[0039] $d_{SiOH}[SiOH/nm^2]=(n_{SiOH}[mmol\ SiOH/g]\times N_A)/(BET[m^2/g]\times 10^{21})$,

[0040] 其中N_A是阿佛加德罗数(~$6.022*10^{23}$)。

[0041] 在本发明方法的步骤A)中采用的未经表面处理的气相二氧化硅可具有大于20m^2/g、优选20m^2/g至600m^2/g、更优选30m^2/g至500m^2/g、更优选40m^2/g至400m^2/g的BET表面积。比表面积,也简称为BET表面积,可根据DIN 9277:2014,根据Brunauer-Emmett-Teller方法通过氮吸附来测定。

[0042] 在本发明的上下文中,术语“二氧化硅”涉及单独化合物(二氧化硅,SiO_2)、基于二氧化硅的混合氧化物、基于二氧化硅的掺杂氧化物或其混合物。“基于二氧化硅”意指相应二氧化硅材料包含至少70重量%、优选至少80重量%、更优选至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少98重量%的二氧化硅。

[0043] “气相”二氧化硅也称为“热解”或“热解产生的”二氧化硅,借助于热解法,诸如火焰水解或火焰氧化制备。这涉及对可水解或可氧化的起始材料进行氧化或水解,通常在氢/氧火焰中进行。用于热解方法的起始材料包括有机和无机物质。四氯化硅是特别适合的。由此获得的亲水性二氧化硅是无定形的。气相二氧化硅通常以聚集形式。“聚集”应理解为意指最初在起源中形成的所谓初级粒子后来在反应中彼此牢固结合,形成三维网路。初级粒子基本上不含孔且在它们的表面上具有游离羟基。此类亲水性二氧化硅可视需要进行疏水

化，例如通过用反应性硅烷处理。

[0044] 已知通过使至少两种不同的金属源以挥发性金属化合物(例如氯化物)的形式在H_2/O_2火焰中同时反应来产生热解混合氧化物。由此制备的混合氧化物的所有组分与其他类型的材料(如若干金属氧化物、掺杂的金属氧化物及诸如此类的机械混合物)相比通常均匀地分布于整个混合氧化物材料中。在后一种情况下，例如对于若干金属氧化物的混合物，可能存在相应纯氧化物的分离域(domain)，其决定此类混合物的特性。

[0045] 本发明方法中所用的未经表面处理的气相二氧化硅粉末可以具有5nm至50nm、优选5nm至40nm的平均初始粒度d_{50}。

[0046] 初级粒子的平均尺寸d_{50}可通过透射电子显微镜法(TEM)分析来测定。应分析至少100个粒子以计算d_{50}的代表性平均值。

[0047] 如通过静态光散射(SLS)，在25℃下二氧化硅于水中的5重量％分散液下的120秒超声波处理之后所测定的，本发明方法中所用的未经表面处理的气相二氧化硅粉末具有不超过10μm、优选不超过5μm、更优选不超过3μm、更优选不超过2μm、优选不超过1μm的粒度d_{90}。所得测量的粒度分布用于限定值d_{90}，其反映不超出所有粒子的90％的粒度。上述粒度d_{90}是指聚集和团聚的气相二氧化硅粒子的粒度。

[0048] 本发明方法中所用的未经表面处理的气相二氧化硅粉末优选具有相对窄的粒度分布，其特征可以在于不超过3.5、优选0.7-3.5、更优选0.8-3.5、更优选1.0-3.2、更优选1.1-3.1、更优选1.2-3.0的粒度分布的跨度$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$值。

[0049] 本发明方法中所用的未经表面处理的气相二氧化硅粉末具有优选不超过300g/L、更优选不超过250g/L、更优选20g/L至250g/L、更优选20g/L至200g/L、更优选25g/L至180g/L、更优选30g/L至150g/L的夯实密度。各种粉状或粗粒粒状材料的夯实密度(也称为“振实密度”)可根据DIN ISO 787-11:1995″颜料和增量剂的通用测试方法－－第11部分:夯实后的夯实体积和表观密度的测定(General methods of test for pigments and extenders--Part 11:Determination of tamped volume and apparent density after tamping)″来测定。这涉及在搅拌和夯实后测量床的表观密度。

[0050] 如通过卡尔费歇尔(Karl Fischer)滴定法所测定的，本发明方法中所用的未经表面处理的气相二氧化硅粉末具有优选不超过3重量％、更优选不超过2重量％、更优选不超过1.5重量％、更优选不超过1.2重量％的水含量。此卡尔费歇尔滴定法可使用任何适合的卡尔费歇尔滴定器，例如根据STN ISO 760进行。

[0051] 热处理

[0052] 本发明方法中的未经表面处理的气相二氧化硅粉末的热处理是在350℃至1250℃、优选400℃-1250℃、更优选400℃-1200℃、更优选500℃-1200℃、更优选700℃-1200℃、更优选1000℃至1200℃的温度下进行。该热处理的持续时间取决于所施加的温度，且一般为5分钟至5小时、优选10分钟至4小时、更优选20分钟至3小时、更优选30分钟至2小时。

[0053] 已观察到热处理步骤的持续时间可大大影响所获得的气相二氧化硅粉末的特性。因此，如果在350℃-1250℃下进行的热处理步骤的持续时间小于5分钟，则通常观察到二氧化硅的含水量无显著降低，尤其如果用于热处理的起始材料在热处理之前被预干燥且因此未被湿润，并且例如具有如通过卡尔费歇尔滴定法所测定的不超过3重量％的水含量。相反地，热处理步骤的持续时间超过5小时通常不会引起所获得的二氧化硅的水含量的任何显

著的进一步改变，而所获得的粒子的粒度可能变得更大。

[0054] 本发明方法中的热处理显然会通过游离硅烷醇基团的缩合和形成O-Si-O桥键而使得此类基团的数目减少。

[0055] 选择热处理步骤的温度和持续时间，使得二氧化硅的d_{SiOH}相对于所采用的未经热处理和表面处理的气相二氧化硅粉末的d_{SiOH}降低10％-70％。因此，如通过与氢化锂铝的反应所测定的，通过本发明方法制备的气相二氧化硅粉末具有不超过1.55SiOH/nm^2、优选0.6SiOH/nm^2-1.55SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.5SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.4SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.3SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.2SiOH/nm^2、更优选0.7SiOH/nm^2-1.2SiOH/nm^2、更优选0.8SiOH/nm^2-1.2SiOH/nm^2、更优选0.9SiOH/nm^2-1.2SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}。

[0056] 已发现，对于本发明方法的步骤A)中所用的二氧化硅的硅烷醇密度小于d_{SIOH}的初始值的10％的降低不与二氧化硅的含水量显著降低或任何其他有益效应相关。另一方面，硅烷醇基团密度降低超过70％仅为可能的，同时形成较大烧结团聚体，该较大烧结团聚体不能轻易例如通过超声波处理破坏。

[0057] 重要地，与硅烷醇密度相比，在进行本发明方法的步骤A)期间，经热处理的二氧化硅的BET表面积通常仅改变至相对较小程度。因此，在热处理期间，气相二氧化硅粉末的BET表面积相对于本发明方法的步骤A)中所用的未经热处理和未经表面处理的二氧化硅的BET表面积，优选降低至多50％、更优选至多45％、更优选至多40％、更优选至多35％。

[0058] 本发明方法中的热处理可不连续(分批)、半连续或优选连续进行。

[0059] 不连续方法的“热处理的持续时间”定义为当在指定温度下加热未经表面处理的气相二氧化硅时的完整时段。对于半连续或连续方法，“热处理的持续时间”对应于指定热处理温度下未经表面处理的气相二氧化硅粉末的平均停留时间。

[0060] 本发明方法优选连续进行，其中未经表面处理的气相二氧化硅粉末在热处理步骤A)中的平均停留时间为10分钟至3小时。

[0061] 在本发明方法中，热处理是在气相二氧化硅粉末处于运动状态，优选在该方法期间处于恒定运动状态时进行的，即二氧化硅在热处理期间是移动的。此类“动态”方法与“静态”热处理方法相反，其中二氧化硅粒子在热处理期间，例如在马弗炉中不移动，例如存在于各层中。

[0062] 已出人意料地发现，此类动态热处理方法与热处理的适合温度和持续时间的组合使得允许产生具有窄粒度分布的小粒子，其显示出在各种组合物中的尤其良好的分散性。相比之下，发现无二氧化硅的任何运动的“静态”热处理产生粒度大得多的烧结聚集体，这些聚集体在组合物中的分散性要差得多。

[0063] 本发明的方法可以在任何合适的允许在移动二氧化硅的同时将二氧化硅粉末在上述指定温度下保持指定时间段的设备中进行。一些合适的设备是流化床反应器和回转窑。在本发明方法中优选使用回转窑，特别是直径为1cm至2m、优选5cm至1m、更优选10cm至50cm的那些。

[0064] 二氧化硅粉末在热处理步骤A)期间至少暂时地优选以至少1cm/min、更优选至少10cm/min、更优选至少25cm/min、更优选至少50cm/min的运动速率移动。优选地，二氧化硅在热处理步骤的整个持续时间内以此运动速率连续移动。回转窑中的运动速率对应于此反

应器类型的圆周速度。流化床反应器中的运动速率对应于载气流动速率(流化速度)。

[0065] 进一步优选的是,在进行本发明方法的步骤A)之前、期间或之后,基本上不添加水。更优选地,在进行本发明方法的步骤A)之前、期间或之后不添加水。以此方式,避免所吸收的水的额外蒸发,且可获得水含量较低的经热处理的二氧化硅粉末。

[0066] 热处理步骤A)可在诸如空气或氮气的气体流下进行,该气体优选基本上不含水或经预干燥。

[0067] "基本上不含水"意指就气体而言,气体的湿度不超过其在所采用的条件(诸如温度和压力)下的湿度,即在使用前没有向气体中加入蒸汽或水蒸气。本发明方法的步骤A)中所用的气体的水含量优选小于5体积%、更优选小于3体积%、更优选小于1体积%、更优选小于0.5体积%。

[0068] 表面处理

[0069] 用于生产气相二氧化硅粉末的本发明方法可进一步包含

[0070] 步骤B)-用表面处理剂对步骤A)中获得的气相二氧化硅粉末进行表面处理,该表面处理剂选自:有机硅烷、硅氮烷、无环聚硅氧烷、环状聚硅氧烷及其混合物。

[0071] 优选的有机硅烷是例如通式(Ia)和(Ib)的烷基有机硅烷:

[0072] $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$ (Ia)

[0073] $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n-1})$ (Ib)

[0074] 其中

[0075] R=烷基,诸如甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、丁基-

[0076] R'=烷基或环烷基,例如,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、环己基、辛基、十六烷基。

[0077] n=1-20

[0078] x+y=3

[0079] x=0-2,并且

[0080] y=1-3。

[0081] 在式(Ia)和(Ib)的烷基有机硅烷中,特别优选的是辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧氧基硅烷。

[0082] 用于表面处理的有机硅烷可含有卤素,诸如Cl或Br。特别优选的是以下类型的卤代有机硅烷:

[0083] -通式(IIa)和(IIb)的有机硅烷:

[0084] $X_3Si(C_nH_{2n+1})$ (IIa)

[0085] $X_3Si(C_nH_{2n-1})$ (IIb),

[0086] 其中X=Cl、Br,n=1-20;

[0087] -通式(IIIa)和(IIIb)的有机硅烷:

[0088] $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$ (IIIa)

[0089] $X_2(R')Si(C_nH_{2n-1})$ (IIIb),

[0090] 其中X=Cl、Br

[0091] R'=烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基,环烷基,诸如环己基

[0092] n=1-20;

[0093] -通式(IVa)和(IVb)的有机硅烷：

[0094] $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$ (IVa)

[0095] $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$ (IVb)，

[0096] 其中X＝Cl、Br

[0097] R'＝烷基，诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基，环烷基，诸如环己基

[0098] n＝1-20

[0099] 在式(II)-(IV)的卤代有机硅烷中，特别优选的是二甲基二氯硅烷和氯三甲基硅烷。

[0100] 所用的有机硅烷也可含有除烷基或卤素以外的取代基，例如氟取代基或一些官能基。优选使用的是通式(V)的官能化有机硅烷：

[0101] $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_mR'$ (V)，

[0102] 其中

[0103] R″＝烷基，诸如甲基、乙基、丙基，或卤素诸如Cl或Br，

[0104] R＝烷基，诸如甲基、乙基、丙基，

[0105] x+y＝3

[0106] x＝0-2，

[0107] y＝1-3，

[0108] m＝1-20，

[0109] R'＝甲基-、芳基(例如苯基或取代的苯基残基)、杂芳基

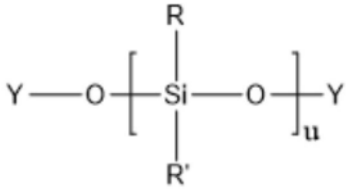
[0110] $-C_4F_9$、$OCF_2-CHF-CF_3$、$-C_6F_{13}$、$-O-CF_2-CHF_2$、$-NH_2$、$-N_3$、-SCN、$-CH=CH_2$、$-NH-CH_2-CH_2-NH_2$、$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$、$-OOC(CH_3)C=CH_2$、$-OCH_2-CH(O)CH_2$、$-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$、$-NH-COO-CH_3$、$-NH-COO-CH_2-CH_3$、$-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$、$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$、-SH、$-NR^1R^2R^3$ (R^1＝烷基、芳基；R^2＝H、烷基、芳基；R^3＝H、烷基、芳基、苄基、$C_2H_4NR^4R^5$，其中R^4＝H、烷基和R^5＝H、烷基)。

[0111] 在式(V)的官能化有机硅烷中，特别优选的是3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0112] 通式$R'R_2Si-NH-SiR_2R'$ (VI)的硅氮烷，其中R＝烷基，诸如甲基、乙基、丙基；R'＝烷基、乙烯基，也适合作为表面处理剂。最优选的式(VI)的硅氮烷是六甲基二硅氮烷(HMDS)。

[0113] 也适合作为表面处理剂的是环状聚硅氧烷，诸如八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)、六甲基环三硅氧烷(D6)。在环状聚硅氧烷中，最优选使用D4。

[0114] 另一种有用类型的表面处理剂是通式(VII)的聚硅氧烷或硅油：

[0115] 

(VII)，

[0116] 其中

[0117] Y＝H、CH_3、C_nH_{2n+1}，其中n＝1-20，$Si(CH_3)_aX_b$，

[0118] 其中a＝2-3,b＝0或1,a+b＝3,

[0119] X＝H、OH、OCH_3、C_mH_{2m+1},其中m＝1-20。

[0120] R,R'＝烷基,诸如C_oH_{2o+1}(其中o＝1至20),芳基,诸如苯基和取代的苯基残基,杂芳基,$(CH_2)_k$-NH_2(其中k＝1-10),H,

[0121] u＝2-1000,优选u＝3-100。

[0122] 最优选地,在式(VII)的聚硅氧烷和硅油中,使用聚二甲基硅氧烷作为表面处理剂。此类聚二甲基硅氧烷通常具有162g/mol至7500g/mol的摩尔质量、0.76g/mL至1.07g/mL的密度和0.6mPa*s至1 000 000mPa*s的粘度。

[0123] 可将水额外用于本发明方法的步骤B)中的表面处理剂。在本发明方法的步骤B)中,水与表面处理剂的摩尔比优选为0.1至100、更优选0.5至50、更优选1.0至10、更优选1.2至9、更优选1.5至8、更优选2至7。

[0124] 然而,如果应获得具有低水含量的经表面处理的二氧化硅粉末,则工艺用水中所用的量应最小化且理想地,在方法步骤期间根本不应添加水。因此,在进行步骤B)之前、期间或之后优选基本上不添加水。在本发明的上下文中,术语"基本上无水"是指在步骤B)中采用的气相二氧化硅粉末的小于1重量%、优选小于0.5重量%、更优选小于0.1重量%、更优选小于0.01重量%的添加的水量,最优选完全没有水。

[0125] 表面处理剂和任选存在的水可以蒸气和液体形式用于本发明方法中。

[0126] 本发明方法的步骤B)可在10℃至250℃的温度下进行1分钟至24小时。步骤B)的时间和持续时间可根据方法和/或目标二氧化硅特性的具体要求来选择。因此,较低的处理温度通常需要较长的疏水化时间。在本发明的一个优选实施方案中,气相二氧化硅粉末的疏水化在10℃至80℃下进行3小时至24小时、优选5小时至24小时。在本发明的另一个优选实施方案中,该方法的步骤B)是在90℃至200℃下、优选在100℃至180℃下、最优选在120℃至160℃下进行0.5小时至10小时,优选1小时至8小时。根据本发明的方法的步骤B)可在0.1巴至10巴、优选0.5巴至8巴、更优选1巴至7巴、最优选1.1巴至5巴的压力下进行。最优选地,步骤B)在反应温度下在所使用的表面处理剂的天然蒸气压下在封闭系统中进行。

[0127] 在本发明方法的步骤B)中,优选在环境温度(约25℃)下用液体表面处理剂喷涂在步骤A)中经受热处理的气相二氧化硅粉末,且随后在50℃至400℃的温度下将混合物热处理1小时至6小时的时间段。

[0128] 步骤B)中的表面处理的替代方法可通过用表面处理剂处理在步骤A)中经受热处理的气相二氧化硅粉末来进行,其中该表面处理剂呈蒸气形式且随后在50℃至800℃的温度下将混合物热处理0.5小时至6小时的时间段。

[0129] 在步骤B)中的表面处理之后的热处理可在诸如氮气的保护气体下进行。表面处理可在具有喷涂装置的可加热混合器和干燥器中连续或分批进行。适合的装置可以为例如犁铧式混合器或板式、旋风式或流化床干燥器。

[0130] 所使用的表面处理剂的量取决于粒子类型及所施用的表面处理剂的类型。然而,通常采用与在步骤A)中经受热处理的气相二氧化硅粉末的量相关的1重量%至25重量%、优选2重量%至20重量%、更优选5重量%至18重量%的表面处理剂。

[0131] 表面处理剂的所需量可取决于所采用的气相二氧化硅粉末的BET表面积。因此,每m^2的在步骤A)中经受热处理的气相二氧化硅粉末的BET比表面积优选采用0.1μmol-100μ

mol、更优选1μmol-50μmol、更优选3.0μmol-20μmol的表面处理剂。

[0132] 在本发明方法的任选步骤C)中,压碎或研磨该方法的步骤A)中经受热处理的气相二氧化硅粉末和/或在步骤B)中获得的气相二氧化硅粉末以降低所获得的二氧化硅粒子的平均粒度。

[0133] 本发明方法的任选步骤C)中的压碎可借助于任何适用于该目的的机器,例如通过适合的研磨机来实现。

[0134] 然而,在大多数情况下,进行本发明方法的任选步骤C)是不必要的并且甚至是不可取的。尽管粗二氧化硅粒子的压碎或研磨通常提供具有降低的平均粒度的二氧化硅粒子,但此类粒子显示相对宽的粒度分布。此类粒子通常含有相对大比率的细粒,使这些压碎/研磨粒子的处理变复杂。

[0135] 因此,本发明方法优选不含有任何压碎和/或研磨步骤。

[0136] 未经表面改性的气相二氧化硅粉末

[0137] 本发明进一步提供通过本发明方法获得的未经表面改性的二氧化硅粉末。

[0138] 本发明进一步提供未经表面改性的二氧化硅粉末,其可优选根据本发明方法制备,其具有:

[0139] a)如通过与氢化锂铝的反应所测定的,不超过1.17SiOH/nm^2、优选0.6SiOH/nm^2-1.15SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.14SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.1SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.05SiOH/nm^2、更优选0.6SiOH/nm^2-1.05SiOH/nm^2、更优选0.7SiOH/nm^2-1.05SiOH/nm^2、更优选0.8SiOH/nm^2-1.05SiOH/nm^2、更优选0.9SiOH/nm^2-1.05SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH};

[0140] b)如通过静态光散射(SLS),在25℃下二氧化硅于水中的5重量%分散液下的120秒超声波处理之后所测定的,不超过10μm、优选不超过5μm、更优选不超过3μm、更优选不超过2μm、优选不超过1μm的粒度d_{90}。所得测量的粒度分布用于限定d_{90}值,其反映不超出所有粒子的90%的粒度。

[0141] 这种由特征a)和b)表征的本发明的表面未改性的二氧化硅粉末可以通过上述本发明方法获得。

[0142] 上述未经表面改性的气相二氧化硅粉末未经表面处理,即其未用任何表面处理剂改性且因此在本质上是亲水性的。

[0143] 根据本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末具有优选小于1.0重量%、优选小于0.5重量%、更优选小于0.3重量%、更优选小于0.2重量%、甚至更优选小于0.1重量%、还甚至更优选小于0.05重量%的碳含量。碳含量可通过根据EN ISO3262-20:2000(第8章)的元素分析来测定。

[0144] 根据本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末具有优选小于1.0重量%、更优选小于0.7重量%、更优选小于0.5重量%、更优选小于0.4重量%、更优选小于0.3重量%、更优选小于0.2重量%的水含量。水含量可通过卡尔费歇尔滴定法来测定。

[0145] 本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末优选在甲醇/水混合物中具有不超过15体积%、更优选不超过10体积%、更优选不超过5体积%、尤其优选约0体积%甲醇的甲醇润湿性。未经表面改性的气相二氧化硅粉末的甲醇润湿性可如例如WO2011/076518A1的第5-6页中所详述来测定。

[0146] 如通过静态光散射(SLS)，在25℃下二氧化硅于水中的5重量%分散液下的120秒超声波处理之后所测定的，根据本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末优选具有至多2μm、更优选0.05μm至1.5μm、更优选0.10μm至1.2μm、更优选0.15μm至1.0μm、更优选0.20μm至0.90μm、更优选0.25μm至0.80μm的数值中值粒度d_{50}。所得测量的粒度分布用于限定中值d_{50}，其反映不超出所有粒子的50%的粒度作为数值中值粒度。

[0147] 本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末优选具有相对窄的粒度分布，其特征可以在于小于7.0、小于4.0、更优选0.8-3.5、更优选0.9-3.2、更优选1.0-3.1、更优选1.0-3.0、更优选1.0-2.5、更优选1.0-2.0的粒度分布的跨度$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$。具有此类窄粒度分布的亲水性二氧化硅粉末在各种组合物中具有特别良好的分散性且因此是优先的。

[0148] 本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末优选具有不超过300g/L、更优选不超过250g/L、更优选20g/L至250g/L、更优选20g/L至200g/L、更优选25g/L至180g/L、更优选30g/L至150g/L的夯实密度。夯实密度可根据DIN ISO 787-11:1995测定。

[0149] 本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末可具有大于20m^2/g、优选20m^2/g至600m^2/g、更优选30m^2/g至500m^2/g、更优选40m^2/g至400m^2/g、更优选50m^2/g至300m 2/g的BET表面积。比表面积，也简称为BET表面积，可根据DIN 9277:2014，根据Brunauer-Emmett-Teller方法通过氮吸附来测定。

[0150] 本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末可在进行本发明方法的步骤A)之后获得，优选通过进行本发明方法的步骤A)获得根据本发明的未经表面改性的气相二氧化硅粉末。

[0151] 经表面改性的气相二氧化硅粉末

[0152] 本发明进一步提供可通过本发明方法的步骤A)和B)获得的经表面改性的气相二氧化硅粉末，优选通过进行本发明方法的步骤A)和B)获得根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末。

[0153] 本发明进一步提供经表面改性的气相二氧化硅粉末，其具有：

[0154] a)如通过与氢化锂铝的反应所测定的，不超过0.29SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}；

[0155] b)如通过静态光散射(SLS)，在25℃下在经表面处理的二氧化硅于甲醇中的5重量%分散液下的120秒超声波处理之后所测定的，不超过10μm的粒度d_{90}。

[0156] 特征在于a)和b)的此类根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末可通过包含本发明方法的步骤A)和B)的本发明方法获得。

[0157] 在本发明中，术语“经表面改性”类似于术语“经表面处理”使用，且涉及未经表面处理的亲水性二氧化硅与相应表面处理剂的化学反应，该表面处理剂完全或部分改性二氧化硅的游离硅烷醇基团。

[0158] 该表面处理剂可选自：有机硅烷、硅氮烷、无环聚硅氧烷、环状聚硅氧烷及其混合物。优选地，在该方法中使用有机硅烷、硅氮烷或其混合物。一些特别有用的表面处理剂与上文针对本发明方法的表面处理步骤B)所述的表面处理剂相同。

[0159] 可优选地根据本发明方法制备的本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末具有不超过0.45SiOH/nm^2、优选不超过0.43SiOH/nm^2、更优选不超过0.41SiOH/nm^2、更优选不超过0.39SiOH/nm^2、更优选不超过0.37SiOH/nm^2、更优选不超过0.35SiOH/nm^2、更优选不超过

0.33SiOH/nm^2、更优选不超过0.31SiOH/nm^2、更优选不超过0.29SiOH/nm^2、更优选不超过0.28SiOH/nm^2、更优选不超过0.25SiOH/nm^2、更优选不超过0.20SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}。特别优选地，本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末可具有超过0.02SiOH/nm^2、更优选0.02SiOH/nm^2-0.45SiOH/nm^2、更优选0.03SiOH/nm^2-0.40SiOH/nm^2、更优选0.05SiOH/nm^2-0.35SiOH/nm^2、更优选0.05SiOH/nm^2-0.33SiOH/nm^2、更优选0.05SiOH/nm^2-0.30SiOH/nm^2、更优选0.03SiOH/nm^2-0.29SiOH/nm^2、更优选0.05SiOH/nm^2-0.28SiOH/nm^2、更优选0.05SiOH/nm^2-0.25SiOH/nm^2、更优选0.07SiOH/nm^2-0.20SiOH/nm^2、更优选0.10SiOH/nm^2-0.20SiOH/nm^2的相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}。

[0160] 与典型的经表面处理的气相二氧化硅相比，本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末的硅烷醇基团密度前所未有地低。这产生此类二氧化硅的独特特性，例如此类经表面处理的二氧化硅的降低的含水量。

[0161] 取决于所用表面处理剂的化学结构，本发明的经表面改性的二氧化硅粉末可以为亲水性或疏水性的。优选地，使用赋予疏水性特性的表面处理剂，导致形成具有疏水性特性的经表面处理的二氧化硅粉末。

[0162] 在本发明的上下文中，术语“疏水性”涉及对极性介质(诸如水)具有低亲和力的经表面处理的二氧化硅粒子。经表面处理的二氧化硅粉末的疏水性程度可经由包括其甲醇润湿性在内的参数来测定，如例如WO2011/076518A1，第5-6页中所详述。在纯水中，疏水性二氧化硅完全与水分离且漂浮在其表面而不会被溶剂润湿。相比之下，在纯甲醇中，疏水性二氧化硅分布在整个溶剂体积中；发生完全润湿。在甲醇润湿性的测量中，将测试的二氧化硅样品与不同的甲醇/水混合物混合，且测定二氧化硅仍未湿润(即100％的测试的二氧化硅与测试混合物保持分离)时的最大甲醇含量。甲醇/水混合物中按体积％计的该甲醇含量被称为甲醇润湿性。这种甲醇润湿性的水平越高，二氧化硅疏水性越大。

[0163] 本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末在甲醇/水混合物中优选具有大于体积20％、更优选30体积％至90体积％、更优选30体积％至80体积％、尤其优选35体积％至75体积％、最优选40体积％至70体积％甲醇含量的甲醇润湿性。

[0164] 如通过静态光散射(SLS)，在25℃下二氧化硅于甲醇中的5重量％分散液下120秒超声波处理之后所测定的，本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末具有不超过10μm、优选不超过5μm、更优选不超过3μm、更优选不超过2μm、更优选不超过1μm的粒度d_{90}。所得测量的粒度分布用于限定值d_{90}，其反映不超出所有粒子的90％的粒度。

[0165] 如通过静态光散射(SLS)，在25℃下二氧化硅于甲醇中的5重量％分散液下120秒超声波处理之后所测定的，根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末优选具有至多2μm、更优选0.05μm至1.5μm、更优选0.10μm至1.2μm、更优选0.15μm至1.0μm、更优选0.20μm至0.90μm、更优选0.25μm至0.80μm的数值中值粒度d_{50}。所得测量的粒度分布用于限定中值d_{50}，其反映不超出所有粒子的50％的粒度作为数值中值粒度。

[0166] 本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末优选具有相对窄的粒度分布，其特征可以在于不超过7.0、更优选不超过4.0、更优选不超过3.5、优选0.7-3.5、更优选0.8-3.5、更优选1.0-3.2、更优选1.1-3.1、更优选1.2-3.0的粒度分布的跨度$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$值。具有此类窄粒度分布的经表面改性的气相二氧化硅粉末在各种组合物中具有特别良好的分散性且因此是优先的。

[0167] 本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末可具有大于15m^2/g、优选15m^2/g至500m^2/g、更优选30m^2/g至400m^2/g、更优选40m^2/g至300m^2/g、更优选50m^2/g至250m^2/g的BET表面积。

[0168] 本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末具有超过10g/L、更优选20g/L至300g/L、更优选25g/L至250g/L、更优选30g/L至220g/L、更优选35g/L至200g/L、更优选40g/L至150g/L、更优选45g/L至120g/L、更优选50g/L至100g/L的夯实密度。夯实密度可根据DIN ISO 787-11:1995测定。

[0169] 如通过元素分析所测定的，根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末可具有0.2重量％至10重量％、优选0.3重量％至7重量％、更优选0.4重量％至5重量％、更优选0.5重量％至4重量％、更优选0.5重量％至3.5重量％、更优选0.5重量％至3.2重量％、更优选0.5重量％至3.0重量％、更优选0.5重量％至2.5重量％、更优选0.5重量％至2.0重量％、更优选0.5重量％至1.5重量％的碳含量。元素分析可根据EN ISO3262-20:2000(第8章)进行。将分析的样品称重至陶瓷坩埚中，提供燃烧添加剂并在感应炉中在氧气流下加热。存在的碳被氧化成CO_2。CO_2气体的量通过红外侦测器来定量。

[0170] 特别优选地，根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末的特征在于为极低碳含量，诸如0.5重量％至3.5重量％、更优选0.5重量％至3.0重量％或甚至0.5重量％至2.0重量％，然而其足以实现高表面处理程度，例如，在甲醇/水混合物中为30体积％至80体积％、更优选35体积％至75体积％、更优选40体积％至70体积％的此类经表面处理的气相二氧化硅的高疏水度。在此类经表面处理的气相二氧化硅粉末中，使用极小量的表面处理剂来获得最大程度的表面处理，例如二氧化硅粉末的最大疏水度。

[0171] 还特别优选地，根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末具有低碳含量，诸如0.5重量％至3.5重量％、更优选0.5重量％至3.0重量％或甚至0.5重量％至2.0重量％，以及相对于BET表面积的低硅烷醇基团数d_{SiOH}，诸如不超过0.35SiOH/nm^2、更优选不超过0.30SiOH/nm^2、更优选不超过0.25SiOH/nm^2。在该情况下，经表面处理的气相二氧化硅的最低的可能水含量可通过使用极小量的表面处理剂来达成。

[0172] 本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末的干燥损失优选小于5.0重量％、更优选小于3.0重量％、更优选小于2.0重量％、更优选小于1.0重量％、更优选小于0.8重量％、更优选小于0.5重量％。干燥损失可根据ASTM D280-01(方法A)来测定。

[0173] 根据本发明的经表面改性的气相二氧化硅粉末优选具有小于0.8重量％、更优选小于0.6重量％、更优选小于0.4重量％、更优选小于0.3重量％、更优选小于0.2重量％、更优选小于0.1重量％的水含量。水含量可通过卡尔费歇尔滴定法来测定。

[0174] 包含气相二氧化硅粉末的组合物

[0175] 本发明的另一目标是包含根据本发明的本发明未经表面改性的气相二氧化硅粉末和/或本发明经表面改性的气相二氧化硅粉末的组合物。

[0176] 根据本发明的组合物可包含至少一种粘合剂，其将组合物的各个部分彼此接合且任选地接合至一或多种填充剂和/或其他添加剂，并且可因此改善组合物的机械特性。此类粘合剂可含有有机或无机物质。粘合剂任选地含有反应性有机物质。有机粘合剂可例如选自由：(甲基)丙烯酸酯、醇酸树脂、环氧树脂、阿拉伯胶、酪蛋白、植物油、聚氨酯、硅酮树脂、蜡、纤维素胶及其混合物。此类有机物质可引起所用组合物的固化，例如通过溶剂蒸发、聚

合、交联反应或其他类型的物理或化学转化。此类固化可例如以热方式或在UV辐射或其他辐射的作用下进行。单(一)组分(1-C)和多组分体系,特别是双组分体系(2-C)均可用作粘合剂。对于本发明特别优选的是基于水的或可与水混溶的基于(甲基)丙烯酸酯的粘合剂和环氧树脂(优选作为双组分体系)。

[0177] 除了有机粘合剂或作为其替代物,本发明的组合物可含有无机可固化物质。此类无机粘合剂,也称为矿物粘合剂,具有与有机粘合剂基本上相同的任务,即将添加剂物质彼此接合。此外,无机粘合剂分成非水硬性粘合剂和水硬性粘合剂。非水硬性粘合剂是水溶性粘合剂,诸如石灰钙、白云石石灰、石膏及硬石膏,其仅在空气中固化。水硬性粘合剂是在空气中并在水存在下固化且在固化后不溶于水的粘合剂。它们包括水硬性石灰、水泥和砌筑水泥。不同无机粘合剂的混合物也可用于本发明的组合物中。

[0178] 除粘合剂之外或取而代之,本发明组合物也可含有基质聚合物,诸如聚烯烃树脂,例如聚乙烯或聚丙烯;聚酯树脂,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯腈树脂、纤维素树脂,或其混合物。本发明的气相二氧化硅粉末可并入此类基质聚合物中或在其表面上形成涂层。

[0179] 除气相二氧化硅粉末和粘合剂之外,根据本发明的组合物可另外含有至少一种溶剂和/或填充剂和/或其他添加剂。

[0180] 本发明的组合物中所用的溶剂可选自:水、醇、脂族和芳族烃、醚、酯、醛、酮及其混合物。例如,所用溶剂可以是水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊烷、己烷、苯、甲苯、二甲苯、二乙醚、甲基叔丁基醚、乙酸乙酯和丙酮。特别优选地,用于保温组合物中的溶剂具有小于300℃、特别优选小于200℃的沸点。此类相对易挥发的溶剂可在根据本发明的组合物的固化期间容易地蒸发或汽化。

[0181] 本发明经表面改性的气相二氧化硅粉末特别适用于调色剂组合物中。

[0182] 气相二氧化硅粉末的用途

[0183] 本发明经表面改性和/或本发明经表面改性的二氧化硅粉末可用作油漆或涂料、硅酮、医药或美容制剂、粘合剂或密封剂、调色剂组合物、锂离子电池,尤其其隔膜、电极和/或电解质的成分;以及用于改变液体体系的流变特性;用作抗沉降剂;用于改善粉末流动性;且用于改善硅酮组合物的机械或光学特性。

实施例

[0184] 分析方法.

[0185] BET比表面积[m^2/g]根据DIN 9277:2014,根据Brunauer-Emmett-Teller方法通过氮吸附来测定。

[0186] 相对于BET表面积的硅烷醇基团数d_{SiOH}[$SiOH/nm^2$]通过预干燥的二氧化硅粉末样品与氢化锂铝溶液的反应来测定,如EP 0725037 A1的第8页第17行至第9页第12行处所详述的。该方法也描述于Journal of Colloid and Interface Science,vol.125,no.1,(1988),pp.61-68中。

[0187] 根据DIN ISO 787-11:1995"颜料和增量剂的一般测试方法--第11部分:夯实后的夯实体积和表观密度的测定(General methods of test for pigments and extenders--Part 11:Determination of tamped volume and apparent density after tamping)"测

定夯实密度。

[0188] 粒度分布，即值d_{10}、d_{50}、d_{90}和跨度$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$[μm]是通过静态光散射(SLS)，使用激光衍射粒度分析仪(HORIBALA-950)，在25℃下经表面处理的二氧化硅于甲醇(对于疏水性二氧化硅粉末)或水(对于亲水性二氧化硅粉末)中的5重量％分散液下的120秒超声波处理之后测量的。

[0189] 甲醇润湿性[甲醇/水混合物中甲醇的体积％]是根据WO2011/076518A1第5-6页中所详述的方法来测定。

[0190] 碳含量[重量％]是通过根据EN ISO3262-20:2000(第8章)的元素分析来测定。将分析的样品称重至陶瓷坩埚中，提供燃烧添加剂并在感应炉中在氧气流下加热。存在的碳被氧化成CO_2。CO_2气体的量通过红外侦测器来定量。

[0191] 水含量[重量％]是通过卡尔费歇尔滴定使用卡尔费歇尔滴定器来测定。

[0192] 起始材料.

[0193] 将BET表面积为46m^2/g且夯实密度为117g/L的Aerosil® EG 50(制造商:Evonik Operations GmbH)用作起始材料1。将BET表面积为282m^2/g且夯实密度为43g/L的Aerosil® 300(制造商:Evonik Operations GmbH)用作起始材料2。

[0194] 实施例1

[0195] 在约160mm直径且2m长度的回转窑中在400℃下对起始材料1进行热处理。二氧化硅在回转窑中的平均停留时间为1小时。将旋转速度设定为5rpm，导致约1kg/h二氧化硅的生产量。将干燥且过滤的压缩空气以约1m^3/h的流动速率连续进给至窑出口(与经热处理的二氧化硅流呈逆流)，以提供用于管中对流的预调节空气。该过程很顺利。未观察到回转窑的堵塞。所获得的经热处理的二氧化硅的物理-化学特性示于表1中。

[0196] 实施例2-5和对比例1是以与实施例1类似的方式进行，但施加700℃至1300℃的热处理温度。在实施例2-5中未观察到回转窑的堵塞，而在对比例1中，观察到明显堵塞。所获得的经热处理的二氧化硅的物理-化学特性示于表1中。

[0197] 对比例2是通过在室窑(制造商:Nabertherm)中热处理起始材料1进行。在1200℃下对床高至多1cm的层进行热处理1小时。所获得的经热处理的二氧化硅的物理-化学特性示于表1中。

[0198] 实施例6

[0199] 在约160mm直径且2m长度的回转窑中在400℃下对起始材料2进行热处理。二氧化硅在回转窑中的平均停留时间为1小时。该过程很顺利。未观察到回转窑的堵塞。所获得的经热处理的二氧化硅的物理-化学特性示于表2中。

[0200] 实施例7-10和对比例3是以与实施例6类似的方式进行，但施加700℃至1300℃的热处理温度。在实施例7-10中未观察到回转窑的堵塞，而在对比例2中，观察到明显堵塞。所获得的经热处理的二氧化硅的物理-化学特性示于表2中。

[0201] 对比例4是通过在室窑(制造商:Nabertherm)中热处理起始材料2进行。在1100℃下对床高至多1cm的层进行热处理1小时。所获得的经热处理的二氧化硅的物理-化学特性示于表1中。

[0202] 实施例11

[0203] 用六甲基二硅氮烷(HMDS)对实施例10中获得的经热处理的亲水性二氧化硅

(100g)进行表面处理。出于此目的,蒸发HMDS(8.6g)。在干燥器中将二氧化硅粉末以薄层加热至100℃,且随后抽空。随后,使蒸发的HMDS进入干燥器中直至压力上升至300毫巴。在样品已用空气吹扫之后,将其从干燥器移除。由此获得的经表面处理的二氧化硅具有190m^2/g的BET表面积,1.13%的碳含量,0.16SiOH/nm^2的硅烷醇密度,在甲醇/水混合物中45%甲醇的甲醇润湿性,小于10μm的粒度d_{90},如通过静态光散射(SLS),在25℃下经表面处理的二氧化硅于甲醇中的5重量%分散液下的120秒超声波处理之后所测定的。

[0204] 表1显示通过热处理起始材料1(BET=46m^2/g,夯实密度=117g/L)获得的气相二氧化硅粉末的物理化学特性。在实施例1-5中,在热处理是在至多1200℃的温度下进行的情况下,起始材料1的BET表面积、夯实密度和粒度变化不大。相反地,在1300℃的较高温度(对比例1)下,观察到BET表面积的急剧降低以及夯实密度和粒度(例如d_{90}值)两者的增加(表1)。BET表面积和粒度的变化在对比例2中甚至更明显,其中在1200℃下进行热处理,但在热处理期间二氧化硅不移动。起始材料1的硅烷醇基团密度(2.78OH/nm^2)在实施例1-5和对比例1中显著降低,在区域400-1000℃中发生最大变化。有趣地,在1300℃的较高温度(对比例1)下,无法实现硅烷醇基团密度的进一步降低。

[0205] 表2概述与表1类似的测试(实施例6-10以及对比例3和4),但用起始材料2(BET=282m^2/g,夯实密度=43g/L),结果显示出与表1相似的趋势。

[0206] 因此,在气相二氧化硅粉末处于运动状态时在400-1200℃的温度范围内对亲水性气相二氧化硅粉末进行热处理持续特定时间段允许生产具有相对低粒度、几乎不变的BET表面积和夯实密度的二氧化硅粉末。此类经热处理的二氧化硅粉末的特征在于特别低的水含量。

[0207] 在不添加水的情况下进行的此类经热处理的二氧化硅的表面处理允许生产具有特别低的硅烷醇基团密度和水含量的高度疏水性二氧化硅粉末(实施例11)。

[0208]

表 1：起始材料 1 的热处理

样品	热处理 [°C]	热处理时间，[h]	BET [m²/g]	BET［未经处理的 SiO₂ 的%]	夯实密度 [g/L]	SiOH [OH/nm²]	SiOH［未经处理的 SiO₂ 的%]	d_{10}* [μm]	d_{50}* [μm]	d_{90}* [μm]	(d_{90}*-d_{10}*) /d_{50}*	水含量 [%]**
起始材料 1	-	-	46	100	117	2.78	100	0.05	0.16	0.51	2.88	0.46
实施例 1	400	1	46	100	115	2.40	86.3	0.05	0.06	0.45	6.67	0.32
实施例 2	700	1	46	100	121	1.82	65.5	0.05	0.31	0.62	1.84	0.16
实施例 3	1000	1	46	100	125	1.19	42.8	0.06	0.34	0.65	1.71	0.13
实施例 4	1100	1	44	95.7	120	1.08	38.8	0.07	0.65	0.87	1.23	0.12
实施例 5	1200	1	43	93.5	125	1.08	38.8	0.15	0.67	0.93	1.16	0.12
对比例 1	1300	1	33	71.7	198	1.11	39.9	0.89	6.37	19.08	2.86	0.08
对比例 2	1200（分批）	1	29	63.0				4.73	13.99	42.61	2.71	0.05

*通过静态光散射(SLS)，在 25°C 下二氧化硅于水中的 5 重量%分散液下的 120 秒超声波处理之后测定；

**通过卡尔费歇尔滴定测定。

[0209]

表 2：起始材料 2 的热处理

样品	热处理 [°C]	热处理时间，[h]	BET [m²/g]	BET [未经处理的 SiO₂ 的%]	夯实密度[g/L]	SIOH [OH/nm²]	SiOH [未经处理的 SiO₂ 的%]	d_{10}* [μm]	d_{50}* [μm]	d_{90}* [μm]	$(d_{90}$*-d_{10}*)/d_{50}*	水含量 [%]**
起始材料 2	-	-	282	100	43	1.61	100	0.08	0.14	0.38	2.14	1.09
实施例 6	400	1	278	98.6	41	1.34	83.2	0.07	0.11	0.20	1.18	0.60
实施例 7	700	1	275	97.5	42	1.22	75.8	0.08	0.14	0.34	1.85	0.39
实施例 8	1000	1	259	91.8	41	1.03	64.0	0.08	0.17	0.61	3.12	0.17
实施例 9	1100	1	233	82.6	41	0.99	61.5	0.08	0.15	0.40	2.13	0.13
实施例 10	1200	1	186	66.0	43	0.74	46.0	0.10	0.26	4.19	15.73	0.11
对比例 3	1300	1	94	51.6	110	0.94	58.4	5.53	11.48	20.38	1.29	0.09
对比例 4	1100（分批）	1	162	57.4				0.11	0.32	87.87	274.25	

*通过静态光散射(SLS)，在 25℃下二氧化硅于水中的 5 重量%分散液下的 120 秒超声波处理之后测定；

**通过卡尔费歇尔滴定测定。