(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103965658 A
(43)申请公布日 2014.08.06

(21)申请号 201310342722.0

(22)申请日 2013.08.08

(30)优先权数据
2013-013268 2013.01.28 JP

(71)申请人 富士施乐株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 岩永猛 钱谷优香 鹿岛保伸
滨睦 饭田能史

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.
C09C 1/28(2006.01)
C09C 3/08(2006.01)
C09C 3/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

二氧化硅复合颗粒及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及二氧化硅复合颗粒及其制备方法。在所述二氧化硅复合颗粒中，二氧化硅颗粒的表面依次受到钛化合物和疏水化剂的表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合，其中，使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量为0.001重量％～10重量％；所述二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式(1)；所述二氧化硅复合颗粒的平均粒径为30nm～500nm；并且所述二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数为1.1～1.5：$0.6<Y/X<1.8$ (1)其中，在式(1)中，X表示使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量(重量%)，Y表示通过XPS测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量(原子%)。

CN 103965658 A

1. 一种二氧化硅复合颗粒，其中，二氧化硅颗粒的表面依次受到钛化合物和疏水化剂的表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合，其中，

使用荧光 X 射线测定的所述二氧化硅复合颗粒中的钛含量为 0.001 重量％～ 10 重量％；

所述二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式 (1)；

所述二氧化硅复合颗粒的平均粒径为 30nm ～ 500nm；并且

所述二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数为 1.1 ～ 1.5：

$0.6<Y/X<1.8$ (1)

其中，在式 (1) 中，X 表示使用荧光 X 射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量（重量%），Y 表示通过 XPS 测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量（原子%）。

2. 如权利要求 1 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述二氧化硅复合颗粒的平均圆度为 0.5 ～ 0.85。

3. 如权利要求 1 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述有机基团是烷氧基。

4. 如权利要求 3 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述烷氧基中的碳原子数为 8 以下。

5. 如权利要求 1 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，有机基团通过氧原子与钛原子键合的所述钛化合物是原钛酸四丁酯、二（乙酰丙酮）钛酸二异丙酯和二（乙酰乙酸乙酯）钛酸二异丙酯中的任一种。

6. 如权利要求 1 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述疏水化剂是具有烷基的有机硅化合物。

7. 如权利要求 1 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述疏水化剂是六甲基二硅氮烷。

8. 一种二氧化硅复合颗粒，其中，二氧化硅颗粒的表面依次受到钛化合物和疏水化剂的表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合，其中，

使用荧光 X 射线测定的所述二氧化硅复合颗粒中的钛含量为 0.1 重量％～ 3 重量％；

所述二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式 (1)；

所述二氧化硅复合颗粒的平均粒径为 100nm ～ 250nm；并且

所述二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数为 1.25 ～ 1.4：

$0.6<Y/X<1.8$ (1)

其中，在式 (1) 中，X 表示使用荧光 X 射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量（重量%），Y 表示通过 XPS 测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量（原子%）。

9. 如权利要求 8 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述二氧化硅复合颗粒的平均圆度为 0.6 ～ 0.8。

10. 如权利要求 8 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述有机基团是烷氧基。

11. 如权利要求 10 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述烷氧基中的碳原子数为 8 以下。

12. 如权利要求 8 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，有机基团通过氧原子与钛原子键合的所述钛化合物是原钛酸四丁酯、二（乙酰丙酮）钛酸二异丙酯和二（乙酰乙酸乙酯）钛酸二异丙酯中的任一种。

13. 如权利要求 8 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述疏水化剂是具有烷基的有机硅化合物。

14. 如权利要求 8 所述的二氧化硅复合颗粒，其中，所述疏水化剂是六甲基二硅氮烷。

15. 一种制备二氧化硅复合颗粒的方法，所述方法包括：

制备碱性催化剂溶液，在所述碱性催化剂溶液中，碱性催化剂包含在含醇溶剂中；

向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂以形成二氧化硅颗粒；

在形成有二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中添加醇与钛化合物的混合溶液，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；和

用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理。

16. 一种制备二氧化硅复合颗粒的方法，所述方法包括：

制备碱性催化剂溶液，所述碱性催化剂溶液在含醇溶剂中包含浓度为 0.6mol/L ～ 0.85mol/L 的碱性催化剂；

向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂以形成二氧化硅颗粒，其中，所述四烷氧基硅烷的供给量相对于所述醇为 0.001mol/(mol・分钟) ～ 0.01mol/(mol・分钟)，所述碱性催化剂的供给量相对于所述四烷氧基硅烷的每分钟总供给量中的每 1mol 为 0.1mol ～ 0.4mol；

向形成有二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中供应醇与钛化合物的混合溶液，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；和

用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理。

二氧化硅复合颗粒及其制备方法

技术领域

[0001]　本发明涉及二氧化硅复合颗粒及其制备方法。

背景技术

[0002]　二氧化硅颗粒用作色调剂、化妆品、橡胶和研磨剂等的添加剂或主要成分，其作用在于例如改善树脂的强度、改善粉末的流动性或抑制填积。由于认为二氧化硅颗粒的性质很可能取决于二氧化硅颗粒的形状，因此已经提出了具有各种形状的二氧化硅颗粒。

[0003]　例如，日本特开平 1-317115 号公报（特许文献 1）、7-118008 号公报（特许文献 2）和 4-187512 号公报（特许文献 3）公开了非球形的二氧化硅颗粒，其中球形二氧化硅颗粒以链状连接。还公开了其中在不使用粘合剂时一次颗粒相互粘结的二氧化硅颗粒（例如，参见日本特开 2003-133267 号公报（特许文献 4））。

[0004]　另外，日本特开 2002-38049 号公报（特许文献 5）、2004-35293 号公报（特许文献 6）、2008-169102 号公报（特许文献 7）、2009-78935 号公报（特许文献 8）、2009-137791 号公报（特许文献 9）、2009-149493 号公报（特许文献 10）和 2009-161371 号公报（特许文献 11））提出了一种二氧化硅颗粒，其中，通过例如使突起物经化学键与母颗粒粘结而使该颗粒表面呈凸起状，从而使该颗粒为非球形形状。

[0005]　此外，日本特开平 11-60232 号公报（特许文献 12）或特开 2004-203638 号公报（特许文献 13）公开了茧形二氧化硅颗粒或花生状双子形二氧化硅颗粒，其中，球形二氧化硅颗粒发生聚结。

[0006]　另一方面，日本特开 2004-338969 号公报（特许文献 14）公开了表面经硅烷处理的球形二氧化硅－二氧化钛类细粒，其中，钛原子的含量为 0.001 重量％～ 5 重量％，粒径为 0.01μm ～ 5μm。

[0007]　日本特开 2005-084295 号公报（特许文献 15）公开了复合氧化物细粒，所述细粒的比表面积为 300m^2/g 以下，并含有至少包括 Si 的两种以上金属原子。

[0008]　日本特开 2007-022827 号公报（特许文献 16）公开了涂覆有无机氧化物膜的复合氧化物颗粒的制造方法。

[0009]　日本特开 2012-006781 号公报（特许文献 17）公开了一种制备二氧化硅颗粒的方法，所述方法包括：制备碱性催化剂溶液的步骤（其中，碱性催化剂以 0.6mol/L ～ 0.85mol/L 的浓度包含在含醇溶剂中），和向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷并以相对于四烷氧基硅烷的每分钟总供给量中的每 1mol 为 0.1mol ～ 0.4mol 的速率向所述碱性催化剂溶液中供应碱性催化剂的步骤。

[0010]　日本特开 2012-006789 号公报（特许文献 18）公开了一种二氧化硅颗粒，其中，一次颗粒（平均粒径为 100nm ～ 500nm，粒径分布指数为 1.40 ～ 1.80，平均圆度为 0.5 ～ 0.85）的 95%（就数量而言）以上在圆度和粒径（nm）方面满足式（1）：圆度 =α × 粒径 /1,000+β（其中，-2.5 ≤ α ≤ -0.9，0.8 ≤ β ≤ 1.2）。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供二氧化硅复合颗粒，即使在环境发生变动时其也能够改进在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0012] 以上目的采用以下手段来达成。

[0013] 根据本发明的第一方面，提供二氧化硅复合颗粒，其中，二氧化硅颗粒的表面依次受到钛化合物和疏水化剂的表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；其中，使用荧光X射线测定的所述二氧化硅复合颗粒中的钛含量为0.001重量％～10重量％；所述二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式(1)；所述二氧化硅复合颗粒的平均粒径为30nm～500nm；并且所述二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数为1.1～1.5：

[0014] $0.6<Y/X<1.8$ (1)

[0015] 其中，在式(1)中，X表示使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量(重量％)，Y表示通过XPS测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量(原子％)。

[0016] 根据本发明的第二方面，在第一方面的二氧化硅复合颗粒中，所述二氧化硅复合颗粒的平均圆度可以为0.5～0.85。

[0017] 根据本发明的第三方面，在第一方面的二氧化硅复合颗粒中，所述有机基团可以是烷氧基。

[0018] 根据本发明的第四方面，在第三方面的二氧化硅复合颗粒中，所述烷氧基中的碳原子数可以为8以下。

[0019] 根据本发明的第五方面，在第一方面的二氧化硅复合颗粒中，有机基团通过氧原子与钛原子键合的所述钛化合物可以是原钛酸四丁酯、二(乙酰丙酮)钛酸二异丙酯和二(乙酰乙酸乙酯)钛酸二异丙酯中的任一种。

[0020] 根据本发明的第六方面，在第一方面的二氧化硅复合颗粒中，所述疏水化剂可以是具有烷基的有机硅化合物。

[0021] 根据本发明的第七方面，在第一方面的二氧化硅复合颗粒中，所述疏水化剂可以是六甲基二硅氮烷。

[0022] 根据本发明的第八方面，提供二氧化硅复合颗粒，其中，二氧化硅颗粒的表面依次受到钛化合物和疏水化剂的表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；其中，使用荧光X射线测定的所述二氧化硅复合颗粒中的钛含量为0.1重量％～3重量％；所述二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式(1)；所述二氧化硅复合颗粒的平均粒径为100nm～250nm；所述二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数为1.25～1.4：

[0023] $0.6<Y/X<1.8$ (1)

[0024] 其中，在式(1)中，X表示使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量(重量％)，Y表示通过XPS测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量(原子％)。

[0025] 根据本发明的第九方面，在第八方面的二氧化硅复合颗粒中，所述二氧化硅复合颗粒的平均圆度可以为0.6～0.8。

[0026] 根据本发明的第十方面，在第八方面的二氧化硅复合颗粒中，所述有机基团可以是烷氧基。

[0027] 根据本发明的第十一方面，在第十方面的二氧化硅复合颗粒中，所述烷氧基中的碳原子数可以为8以下。

[0028] 根据本发明的第十二方面，在第八方面的二氧化硅复合颗粒中，有机基团通过氧原子与钛原子键合的所述钛化合物可以是原钛酸四丁酯、二（乙酰丙酮）钛酸二异丙酯和二（乙酰乙酸乙酯）钛酸二异丙酯中的任一种。

[0029] 根据本发明的第十三方面，在第八方面的二氧化硅复合颗粒中，所述疏水化剂可以是具有烷基的有机硅化合物。

[0030] 根据本发明的第十四方面，在第八方面的二氧化硅复合颗粒中，所述疏水化剂可以是六甲基二硅氮烷。

[0031] 根据本发明的第十五方面，提供一种制备二氧化硅复合颗粒的方法，所述方法包括：制备碱性催化剂溶液，在所述碱性催化剂溶液中，碱性催化剂包含在含醇溶剂中；向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂以形成二氧化硅颗粒；在形成有二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中，添加醇与钛化合物的混合溶液，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；和用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理。

[0032] 根据本发明的第十六方面，提供一种制备二氧化硅复合颗粒的方法，所述方法包括：制备碱性催化剂溶液，所述碱性催化剂溶液在含醇溶剂中包含浓度为 0.6mol/L ～ 0.85mol/L 的碱性催化剂；向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂以形成二氧化硅颗粒，其中，所述四烷氧基硅烷的供给量相对于所述醇为 0.001mol/(mol·分钟）～ 0.01mol/(mol·分钟)，所述碱性催化剂的供给量相对于所述四烷氧基硅烷的每分钟总供给量中的每 1mol 为 0.1mol ～ 0.4mol；向形成有二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中供应醇与钛化合物的混合溶液，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；和用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理。

[0033] 根据本发明的第一、第三～十四方面，与二氧化硅复合颗粒的表面层部分的钛含量不满足上式 (1) 或者二氧化硅复合颗粒的粒径和粒径分布指数之一不满足以上范围的情况相比，可以提供这样的二氧化硅复合颗粒：即使在环境发生变动时，其也能够改进在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0034] 根据本发明的第二方面，与二氧化硅复合颗粒的圆度不满足以上范围的情况相比，可以提供形状不规则的二氧化硅复合颗粒，其能够改进在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0035] 根据本发明的第十五和第十六方面，与将有机钛化合物添加到形成有二氧化硅颗粒的碱性催化剂溶液中并由此使用有机钛化合物进行表面处理的情况相比，可以提供这样一种制备二氧化硅复合颗粒的方法：即使在环境发生变动时，所述方法也能够改进在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

具体实施方式

[0036] 下面将详细说明描述本发明实例的示例性实施方式。

[0037] 二氧化硅复合颗粒

[0038] 示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒是二氧化硅颗粒表面依次受到 (1) 其中有

机基团通过氧原子与钛原子键合的钛化合物和(2)疏水化剂的表面处理而得到的二氧化硅复合颗粒。

[0039]　使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量为0.001重量%～10重量%，二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式(1)，其中，所述二氧化硅复合颗粒的平均粒径为30nm～500nm，且粒径分布指数为1.1～1.5。

[0040]　$0.6<Y/X<1.8$　(1)

[0041]　式(1)中，X表示使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量(重量%)，Y表示通过XPS测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量(原子%)。

[0042]　由于具有前述构成，即使在环境发生变动时，示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒也能够改进在待附着目标物(例如，树脂颗粒、铁粉和其他粉末)中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0043]　其原因尚不明确，不过据认为如下。

[0044]　具有所述体积平均粒径和粒径分布指数的二氧化硅复合颗粒是具有尺寸范围适当且其粒径分布均匀的特性的颗粒。

[0045]　由于该二氧化硅复合颗粒在适当的范围内且具有均匀的粒径分布，因此与具有更宽的粒径分布的颗粒相比，认为其颗粒间的粘着性较低，因而不太可能引起颗粒间的摩擦。因此认为，二氧化硅复合颗粒本身即具有优异的流动性。

[0046]　另外，由于所述二氧化硅复合颗粒在适当的范围内且满足上式(1)，因此，与中央部相比，其表面上存在许多对待附着目标物的亲和力比二氧化硅高的钛。据认为，当附着于待附着目标物时，其不太可能嵌入待脱离的目标物。

[0047]　因此认为，示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒改进了在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0048]　另外，由于示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒含有适当范围的钛，因此与仅包含二氧化硅的二氧化硅颗粒相比，吸湿性降低，换言之，当环境发生变动(例如，在以夏季环境为代表的高温高湿环境和以冬季环境为代表的低温低湿环境之间的环境变动)时，水分保持量的变动减小，由此认为抑制了特性的变动(例如，二氧化硅复合颗粒本身的流动性)。

[0049]　据以上内容认为，即使在环境发生变动时，示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒也能够改进在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0050]　具体而言，认为由于示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒具有平均圆度为0.5～0.85的不规则形状，因此，在附着于待附着目标物时，与颗粒具有球形形状(平均圆度大于0.85的形状)的情况相比，抑制了在待附着目标物中的嵌埋或转动所致的不均匀分布或脱离，并且抑制了机械负荷造成的破坏。因此认为，易于改进在待附着目标物中的分散性和待附着目标物的流动维持性。

[0051]　以下将详细描述示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒。

[0052]　示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒是用有机钛化合物和疏水化剂对包含硅氧化物(二氧化硅，硅石)的颗粒的表面进行了表面处理而得到的复合颗粒，即，二氧化硅颗粒的表面层具有比中央部更多的钛的复合颗粒。

[0053]　具体而言，使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量为0.001重

量%～10重量%，二氧化硅复合颗粒的表面层的钛含量满足下式(1)。

[0054] $0.6<Y/X<1.8$ (1)

[0055] 在式(1)中，X表示使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量(重量%)，Y表示通过XPS测定获得的所述二氧化硅复合颗粒表面的钛含量(原子%)。

[0056] 此处，使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量优选为0.001重量%～5重量%，更优选为0.1重量%～3重量%。

[0057] 如果钛含量低于以上范围，所述二氧化硅复合颗粒的特性会因环境变动而发生变动。

[0058] 另一方面，如果钛含量超过以上范围，在制备所述二氧化硅复合颗粒时，会引发钛化合物(特别是四烷氧基钛)的剧烈反应，从而导致粗粉末的过多出现，或者粒径分布和形状的劣化，因此不能获得所需的粒径。特别是，在向二氧化硅复合颗粒施加机械负荷时，颗粒容易具有缺陷，并且难以改善流动维持性。

[0059] 使用荧光X射线测定的二氧化硅复合颗粒中的钛含量按如下方法获得：使用荧光X射线分析仪XRF1500(由Shimadzu Corporation制造)测量颗粒中的构成元素的NET强度，并由以上NET强度以及钛含量为0%和100%时的NET强度的标准曲线定量测定钛的含量。

[0060] 利用X射线光电子光谱仪计算出通过XPS测定获得的二氧化硅复合颗粒表面的钛含量。具体而言，使用JPS9000MX(由JEOL Ltd.制造)作为测定装置，利用MgKα射线，在10kV和20mmA的条件下测定各元素的峰的强度，由此计算钛含量。

[0061] 平均粒径

[0062] 示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的平均粒径为30nm～500nm(优选为60nm～500nm，更优选为100nm～350nm，进一步优选为100nm～250nm)。

[0063] 另外，所述平均粒径是所述二氧化硅复合颗粒的一次颗粒的平均粒径。

[0064] 如果二氧化硅复合颗粒的平均粒径小于30nm，二氧化硅复合颗粒的形状倾向于为球形，二氧化硅复合颗粒难以具有平均圆度为0.50～0.85的形状。另外，即使这些颗粒具有不规则的形状，也难以抑制二氧化硅复合颗粒嵌入待附着目标物中，并且难以实现待附着目标物的流动维持性。

[0065] 另一方面，如果二氧化硅复合颗粒的平均粒径超过500nm，在对二氧化硅复合颗粒施加机械负荷时，颗粒容易具有缺陷，使得难以实现待附着目标物的流动维持性。

[0066] 在测定二氧化硅复合颗粒的平均粒径时，将二氧化硅复合颗粒分散在粒径为100μm的树脂颗粒(聚酯，重均分子量Mw=50000)中，然后用SEM(扫描电子显微镜)装置观察所分散的二氧化硅复合颗粒的100个一次颗粒。平均粒径是指通过图像分析获得的一次颗粒的等价圆直径的累积频率中的50%直径(D50v)。

[0067] 粒径分布指数

[0068] 示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数为1.1～1.5，优选为1.25～1.40。

[0069] 另外，所述粒径分布指数是所述二氧化硅复合颗粒的一次颗粒的粒径分布指数。

[0070] 二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数小于1.1的二氧化硅颗粒将难以制备。

[0071] 另一方面，如果二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数超过1.5，会出现粗颗粒，或者，

由于粒径的差异化，在待附着目标物中的分散性会变差。另外，随着粗颗粒的存在的增多，颗粒缺陷的数量因机械负荷而增多，从而难以实现待附着目标物的流动维持性。

[0072]　在测定二氧化硅复合颗粒的粒径分布指数时，将二氧化硅复合颗粒分散在粒径为 100μm 的树脂颗粒（聚酯，重均分子量 Mw=50000）中，然后用 SEM 装置观测所分散的二氧化硅复合颗粒的 100 个一次颗粒。粒径分布指数指的是通过图像分析获得的一次颗粒的等价圆直径的累积频率中的 84% 直径除以 16% 直径所得到的值的平方根。

[0073]　平均圆度

[0074]　示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的平均圆度例如优选为 0.5 ～ 0.85，更优选为 0.6 ～ 0.8。

[0075]　另外，所述平均圆度是所述二氧化硅复合颗粒的一次颗粒的平均圆度。

[0076]　如果二氧化硅复合颗粒的平均圆度小于 0.5，颗粒将具有二氧化硅复合颗粒的纵横比较大的球形形状。结果，在对该复合二氧化硅颗粒施加机械负荷时，会出现应力集中，导致颗粒容易具有缺陷，从而难以实现待附着目标物的流动维持性。

[0077]　另一方面，如果二氧化硅复合颗粒的平均圆度超过 0.85，二氧化硅复合颗粒将接近球形。因此，在与待附着目标物混合时，由于搅拌等机械负荷，二氧化硅复合颗粒可能会不均匀地附着，或在长期保存后二氧化硅复合颗粒可能会不均匀地附着，因而在待附着目标物中的分散性变差，另外，二氧化硅复合颗粒趋于从待附着目标物上脱落。

[0078]　关于二氧化硅复合颗粒的圆度“100/SF2”，将二氧化硅复合颗粒分散在粒径为 100μm 的树脂颗粒（聚酯，重均分子量 Mw=50000）中，然后用 SEM 装置观测分散后的二氧化硅颗粒的一次颗粒。由图像分析通过下式计算得到一次颗粒的圆度。

[0079]　圆度 $(100/SF2)=4\pi\times(A/I^2)$　式 (2)

[0080]　式 (2) 中，I 表示图像中所示的一次颗粒的周长，A 表示该一次颗粒的投影面积。

[0081]　另外，在通过图像分析获得的 100 个一次颗粒的等价圆直径的累积频率中，取 50% 的圆度作为二氧化硅复合颗粒的平均圆度。

[0082]　二氧化硅复合颗粒的制备方法

[0083]　示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的制备方法是用于获得上述示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的制备方法，具体如下。

[0084]　示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的制备方法是包括以下步骤的二氧化硅复合颗粒的制备方法：制备碱性催化剂溶液的步骤，在所述溶液中，碱性催化剂包含在含醇溶剂中；向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂以形成二氧化硅颗粒的步骤；在形成有所述二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中添加醇与钛化合物的混合溶液，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理的步骤，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；和用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理的步骤。

[0085]　也就是说，示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的制备方法是通过以下方式来获得二氧化硅复合颗粒的方法：向用溶胶-凝胶法制得的二氧化硅颗粒的溶液中供应用醇稀释钛化合物得到的醇稀释液，利用所述钛化合物对二氧化硅颗粒的表面进行表面处理，然后用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理。

[0086]　在示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的制备方法中，通过上述技术获得了示例

性实施方式的二氧化硅复合颗粒。其原因尚不明确，不过据认为如下。利用钛化合物进行表面处理时，如果使用以醇稀释钛化合物得到的醇稀释液而不是使用单独的钛化合物，会降低钛化合物的反应速率，并且会抑制偏向钛化合物的聚合反应，因此形成了具有所需的粒径和粒径分布的二氧化硅复合颗粒。

[0087] 此处，在示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒的制备方法中，对用来形成二氧化硅颗粒的溶胶-凝胶法不做具体限定，可以使用公知的方法。

[0088] 另一方面，具体而言，在示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒中，为了获得形状不规则的二氧化硅复合颗粒，优选采用以下方法。

[0089] 以下将描述制备形状不规则的二氧化硅复合颗粒的方法，将其称为“示例性实施方式的制备二氧化硅复合颗粒的方法”。

[0090] 示例性实施方式的制备二氧化硅复合颗粒的方法是制备形状不规则的二氧化硅复合颗粒的方法，包括以下步骤：制备碱性催化剂溶液的步骤，所述碱性催化剂溶液在含醇溶剂中包含浓度为0.6mol/L～0.85mol/L的碱性催化剂；向所述碱性催化剂溶液中供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂以形成二氧化硅颗粒的步骤，其中，所述四烷氧基硅烷的供给量相对于所述醇为0.001mol/(mol·分钟)～0.01mol/(mol·分钟)，所述碱性催化剂的供给量相对于所述四烷氧基硅烷的每分钟总供给量中的每1mol为0.1mol～0.4mol；向形成有所述二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中供应醇与钛化合物的混合溶液从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理的步骤，在所述钛化合物中，有机基团通过氧原子与钛原子键合；和用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理的步骤。

[0091] 即，在示例性实施方式的制备二氧化硅复合颗粒的方法中，在提供满足上述关系的量的作为原料的四烷氧基硅烷和作为催化剂的碱性催化剂的同时，在含有上述浓度的碱性催化剂的醇的存在下，使得四烷氧基硅烷发生相应反应，由此形成二氧化硅颗粒；然后，在形成有所述二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中添加醇与钛化合物的混合溶液、利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理并用疏水化剂对经所述钛化合物处理的所述二氧化硅颗粒的表面进行表面处理，从而获得二氧化硅复合颗粒。

[0092] 在示例性实施方式的制备二氧化硅复合颗粒的方法中，通过上述技术，减少了粗聚集体的出现，并且获得了形状不规则的二氧化硅复合颗粒。其原因尚不明确，不过据认为如下。

[0093] 首先，制备了在含醇溶剂中含有碱性催化剂的碱性催化剂溶液。当向该溶液中分别供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂时，使供应到碱性催化剂溶液中的四烷氧基硅烷反应，由此形成核颗粒。此时，当碱性催化剂溶液中的碱性催化剂浓度处在上文限定的范围内时，认为在抑制粗聚集体（例如二次聚集体）形成的同时可以形成形状不规则的核颗粒。据认为其原因如下。除了其催化作用之外，碱性催化剂与所形成的核颗粒的表面形成配位，并有助于核颗粒的形状和分散稳定性。不过，当该量在上述范围内时，碱性催化剂不会均匀覆盖核颗粒的表面（也就是说，碱性催化剂不均匀地分布在核颗粒的表面上并附着在该表面上）。因此，即使维持了核颗粒的分散稳定性，但核颗粒的表面张力和化学亲和力存在局部偏向，因而形成了形状不规则的核颗粒。

[0094] 当分别持续供给四烷氧基硅烷和碱性催化剂时，生成的核颗粒因四烷氧基硅烷的

反应而得以生长，由此得到二氧化硅复合颗粒。

[0095] 据认为，当将供给量设定为满足上述关系并同时供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂时，形状不规则的核颗粒在维持不规则形状的同时生长成颗粒，并且抑制了粗聚集体（例如二次聚集体）的生成，结果，生成了形状不规则的二氧化硅复合颗粒。据认为其原因如下：当使四烷氧基硅烷和碱性催化剂的供给量维持上述关系时，维持了核颗粒的分散，同时保持了核颗粒表面的表面张力和化学亲和力的局部偏向，因此，核颗粒在维持不规则形状的同时生长成颗粒。

[0096] 此处，认为四烷氧基硅烷的供给量影响二氧化硅复合颗粒的粒径分布或圆度。据认为，通过将四烷氧基硅烷的供给量控制在相对于醇为0.001mol/(mol·分钟)～0.01mol/(mol·分钟)，会使所滴加的四烷氧基硅烷与核颗粒的接触概率降低，并且在四烷氧基硅烷相互反应之前，四烷氧基硅烷被均匀地供应给核颗粒。因此认为，四烷氧基硅烷与核颗粒能够均匀地发生反应。结果，认为能够抑制颗粒生长的差异化，并制得分布宽度窄的二氧化硅复合颗粒。

[0097] 另外还认为，二氧化硅复合颗粒的平均粒径取决于四烷氧基硅烷的总供给量。

[0098] 据上述内容，认为在示例性实施方式的制造二氧化硅复合颗粒的方法中，可以获得上述示例性实施方式的形状不规则的二氧化硅复合颗粒。

[0099] 此外还认为，在该示例性实施方式的制造二氧化硅复合颗粒方法中，形成了形状不规则的核颗粒，并且使核颗粒在维持该不规则形状的同时生长，由此形成二氧化硅复合颗粒。因此认为，获得了在机械负荷下具有高度的形状稳定性的形状不规则的二氧化硅复合颗粒。

[0100] 此外认为，在示例性实施方式的制造二氧化硅复合颗粒的方法中，所形成的形状不规则的核颗粒在维持不规则形状的同时生长成颗粒，由此得到了二氧化硅复合颗粒。因此认为，获得了在机械负荷下具有强度且难以破裂的二氧化硅复合颗粒。

[0101] 此外，在示例性实施方式的制造二氧化硅复合颗粒的方法中，将烷氧基硅烷与碱性催化剂分别供应给碱性催化剂溶液，并引发了烷氧基硅烷的反应，因此实现了颗粒的形成。因此，与现有技术中用溶胶-凝胶法制备形状不规则的二氧化硅复合颗粒的情况相比，减少了碱性催化剂的总用量，结果，还省略了除去碱性催化剂的步骤。这对于将二氧化硅复合颗粒应用于需要高纯度的产品的情形是有利的。

[0102] 首先，将描述碱性催化剂溶液的制备步骤。

[0103] 碱性催化剂溶液的制备步骤包括：准备含醇溶剂，并向该溶剂中加入碱性催化剂，由此制得碱性催化剂溶液。

[0104] 含醇溶剂可以仅由醇构成，也可以是组合有其他溶剂的混合溶剂，所述其他溶剂包括水、酮（例如，丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮）、溶纤剂（例如，甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂或乙酸溶纤剂）和醚（例如，二噁烷或四氢呋喃）等。对于混合溶剂的情况，相对于其他溶剂，醇的量优选为80重量%以上，更优选为90重量%以上。

[0105] 醇的实例包括低级醇，例如甲醇或乙醇。

[0106] 另一方面，碱性催化剂是用来促进四烷氧基硅烷的反应（水解反应或缩合反应）的催化剂，其实例包括例如氨、脲、一元胺或季铵盐等碱性催化剂，特别优选氨。

[0107] 碱性催化剂的浓度（含量）为0.6mol/L～0.85mol/L，优选为0.63mol/L～

0.78mol/L，更优选为 0.66mol/L ～ 0.75mol/L。

[0108]　如果碱性催化剂的浓度小于 0.6mol/L，生长过程中形成的核颗粒的分散性会变得不稳定。结果，可能形成粗聚集体（例如二次聚集体）或可能形成凝胶，而且在一些情况中粒径分布可能变差。

[0109]　另一方面，如果碱性催化剂的浓度大于 0.85mol/L，生成的核颗粒的稳定性可能过高。结果可能生成球形核颗粒，而不能得到平均圆度为 0.85 以下的形状不规则的核颗粒。因此，可能得不到形状不规则的二氧化硅复合颗粒。

[0110]　另外，碱性催化剂的浓度是相对于醇催化剂溶液（碱性催化剂 + 含醇溶剂）的浓度。

[0111]　下面描述颗粒形成步骤。

[0112]　颗粒形成步骤是形成二氧化硅颗粒的步骤，即，向碱性催化剂溶液中分别供应四烷氧基硅烷和碱性催化剂，然后使四烷氧基硅烷在碱性催化剂溶液中发生相应反应（水解反应或缩合反应）。

[0113]　在该颗粒形成步骤中，通过在供应四烷氧基硅烷的初期使四烷氧基硅烷反应来形成核颗粒（核颗粒形成阶段），然后使核颗粒生长（核颗粒生长阶段），从而形成二氧化硅颗粒。

[0114]　四烷氧基硅烷的实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷。从反应速率的可控性或者即将得到的二氧化硅颗粒（二氧化硅复合颗粒）的形状、粒径和粒径分布等方面考虑，优选四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。

[0115]　相对于碱性催化剂溶液中的醇，四乙氧基硅烷的供给量为 0.001mol/(mol·分钟）～ 0.01mol/(mol·分钟），优选为 0.002mol/(mol·分钟）～ 0.009mol/(mol·分钟），更优选为 0.003mol/(mol·分钟）～ 0.008mol/(mol·分钟）。

[0116]　该量是指：四烷氧基硅烷的供给量相对于碱性催化剂溶液制备步骤中所用的每 1mol 醇为每分钟 0.001mol ～ 0.01mol。

[0117]　此外，二氧化硅复合颗粒的粒径取决于四烷氧基硅烷的种类或反应条件，不过，通过将颗粒形成反应中所用的四烷氧基硅烷的总供给量设定在相对于 1L 二氧化硅复合颗粒分散液为 1.08mol 以上，可以获得粒径为 100nm 以上的一次颗粒；通过将四烷氧基硅烷的总供给量设定在相对于 1L 二氧化硅复合颗粒分散液为 5.49mol 以下，可以获得粒径为 500nm 以下的一次颗粒。

[0118]　如果四烷氧基硅烷的供给量小于 0.001mol/(mol·分钟），会进一步降低所滴加的四烷氧基硅烷与核颗粒之间的接触概率。不过，在该情况中，因为要耗费较长的时间来完成四烷氧基硅烷总供给量的滴加，因此生产效率降低。

[0119]　据认为，如果四烷氧基硅烷的供给量为 0.01mol/(mol·分钟）以上，在所滴加的四烷氧基硅烷与核颗粒开始相互反应之前，会引发四烷氧基硅烷之间的反应。因此，由于供应给核颗粒的四烷氧基硅烷的分布不均匀性容易形成，并可能导致核颗粒的形成差异化，所以，平均粒径和形状分布的分布宽度会增大。

[0120]　另一方面，用来供应到碱性催化剂溶液中的碱性催化剂的实例包括上述的物质。所要供应的碱性催化剂可以与碱性催化剂溶液中预先包含的碱性催化剂相同或不同，但优选相同。

[0121] 碱性催化剂的供给量相对于每分钟供应的四烷氧基硅烷的总供给量中的每 1mol 为 0.1mol ～ 0.4mol、优选为 0.14mol ～ 0.35mol、更优选为 0.18mol ～ 0.30mol。

[0122] 如果碱性催化剂的供给量小于 0.1mol，所形成的核颗粒在生长过程中的分散性会变得不稳定。结果可能形成粗聚集体（例如二次聚集体）或可能形成凝胶，由此粒径分布可能变差。

[0123] 另一方面，如果碱性催化剂的供给量大于 0.4mol，所形成的核颗粒的稳定性过高，即使在核颗粒形成阶段形成了形状不规则的核颗粒，核颗粒也会在核颗粒生长阶段生长为球形颗粒，从而不能获得形状不规则的二氧化硅复合颗粒。

[0124] 此处，在颗粒形成步骤中，尽管将四烷氧基硅烷和碱性催化剂分别供应至碱性催化剂溶液中，不过该供应方法可以是连续供应材料的方法或间歇供应材料的方法。

[0125] 此外，在颗粒形成步骤中，碱性催化剂溶液的温度（供应期间的温度）例如适宜为 5℃～ 50℃，优选为 15℃～ 40℃。

[0126] 接下来将描述表面处理步骤。

[0127] 表面处理步骤是下述步骤：向通过上述步骤形成了二氧化硅颗粒的碱性催化剂溶液中，供应醇与钛化合物的混合溶液，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理。

[0128] 具体而言，通过例如使二氧化硅颗粒表面上的硅醇基团与钛化合物的有机基团（例如，烷氧基）反应，从而利用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒的表面进行处理。

[0129] 所述钛化合物是其中钛原子通过氧原子与有机基团键合的金属化合物，其实例包括例如以下钛化合物：钛的醇盐（例如甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐和叔丁醇盐等），和钛的螯合物或酰化物（例如 β－二酮，如乙酰丙酮；β－酮酯，如乙酰乙酸乙酯；胺，如三乙醇胺；羧酸，如乙酸、丁酸、乳酸和柠檬酸；等等）。

[0130] 不过，从反应速率的可控性或所得到的二氧化硅复合颗粒的形状、粒径和粒径分布等方面考虑，所述钛化合物优选是具有一个或多个（优选两个以上）烷氧基的钛化合物。即所述钛化合物优选是其中一个或多个（优选两个以上）烷氧基（通过氧与钛原子键合的烷基）与钛原子键合的钛化合物。

[0131] 另外，从反应速率的可控性或得到的二氧化硅复合颗粒的形状、粒径和粒径分布等方面考虑，所述烷氧基中的碳原子数为 8 以下，优选为 1 ～ 4。

[0132] 钛化合物的具体实例包括四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四叔丁氧基钛、二异丙氧基双（乙基丙酮）钛、二异丙氧基双（乙酰丙酮）钛、二异丙氧基双（三乙醇胺）钛、二异丙氧基二乙酸钛和二异丙氧基二丙酸钛。

[0133] 另一方面，醇的实例包括具有 1 ～ 4 个碳原子（优选 2 ～ 4 个碳原子）的醇，所述醇的具体实例包括甲醇、乙醇、异丙醇和 1- 丁醇。

[0134] 具体而言，从钛化合物的反应速率的可控性或将要得到的二氧化硅复合颗粒的形状、粒径和粒径分布等方面考虑，所述醇可以是碳原子数少于所述钛化合物的烷氧基的碳原子数（具体而言，例如，碳原子数差异为 0 ～ 2（优选为 0 ～ 1））的醇。

[0135] 另外，所述醇与碱性催化剂溶液中含有的醇可以相同或不同。

[0136] 在钛化合物与醇的混合溶液中，钛化合物相对于醇的浓度为 0.1 重量％～ 50 重量％，优选为 0.1 重量％～ 5 重量％。

[0137] 在供应钛化合物与醇的混合溶液时，例如，钛化合物与二氧化硅颗粒之比优选为0.001 重量％～ 10 重量％。

[0138] 将混合溶液的供给量设定在上述范围内时，钛化合物的反应速率得到控制，而且能够更容易地控制凝胶化，并且能够容易地获得二氧化硅复合颗粒的所需的钛含量、形状、粒径和粒径分布。

[0139] 利用钛化合物对二氧化硅颗粒的表面进行处理的条件不受特别限定，例如，表面处理通过使钛化合物在搅拌下于 5℃～ 40℃的温度反应来进行。

[0140] 通过上述步骤获得了经钛化合物表面处理了的二氧化硅复合颗粒。

[0141] 在这种情况下，获得了分散液形式的目标二氧化硅复合颗粒，其可按原样作为二氧化硅复合颗粒分散液来使用，或在除去溶剂后作为提取的二氧化硅复合颗粒粉末来使用。

[0142] 当二氧化硅复合颗粒作为二氧化硅复合颗粒分散液使用时，必要时可以用水或醇稀释该分散液或浓缩该分散液来调节二氧化硅复合颗粒的固体浓度。此外，二氧化硅复合颗粒分散液可以在用水溶性有机溶剂（例如其他醇、酯或酮）替换上述溶剂后使用。

[0143] 另一方面，当二氧化硅复合颗粒作为粉末使用时，必须从二氧化硅复合颗粒分散液中除去溶剂。除去溶剂的方法的实例包括已知的方法，例如 :1) 通过过滤、离心分离、蒸馏等除去溶剂然后用真空干燥机和托盘式干燥机等进行干燥的方法 ;2) 用流化床式干燥机和喷雾干燥机等直接干燥浆料的方法。对干燥温度不做具体限定，不过优选为 200℃以下。如果干燥温度高于 200℃，因二氧化硅复合颗粒表面上残留的硅醇基团的缩合，易发生一次颗粒间的结合或粗颗粒的形成。

[0144] 必要时优选对干燥的二氧化硅复合颗粒进行粉碎或筛分以从中除去粗颗粒或聚集体。对粉碎方法不做具体限定，可以使用诸如喷射磨机、振动磨机、球磨机或销棒磨机等干式粉碎装置来进行。筛分方法可以用诸如振动筛或风力分级器等已知装置来执行。

[0145] 接下来将描述疏水化处理步骤。

[0146] 疏水化处理步骤是用疏水化剂对通过上述步骤得到的二氧化硅复合颗粒的表面进行疏水化处理。

[0147] 所述疏水化剂的实例包括具有烷基（例如，甲基、乙基、丙基或丁基）的已知有机硅化合物。其具体实例包括硅氮烷化合物（例如，硅烷化合物，如甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷或三甲基甲氧基硅烷 ;六甲基二硅氮烷和四甲基二硅氮烷）。这些疏水化剂可以单独使用，或者两种以上组合使用。

[0148] 在这些疏水化剂中，优选的是具有三甲基基团的有机硅化合物，如三甲基甲氧基硅烷或六甲基二硅氮烷。

[0149] 对疏水化剂的用量不做具体限定，不过为了获得疏水化效果，该用量相对于二氧化硅复合颗粒为例如 1 重量～ 100 重量％、优选为 5 重量％～ 80 重量％。

[0150] 获得已经用疏水化剂进行了疏水化处理的疏水性二氧化硅复合颗粒的分散液的方法的实例包括如下方法 :向二氧化硅复合颗粒分散液中加入所需量的疏水化剂，使其在30℃～ 80℃的温度下在搅拌下反应，由此对二氧化硅复合颗粒进行疏水化处理，从而获得疏水性二氧化硅复合颗粒的分散液。如果该反应温度低于 30℃，则疏水化反应难以进行 ；如果反应温度超过 80℃，很可能发生因疏水化剂的自缩合而导致的分散液凝胶化，或二氧

化硅复合颗粒的聚集。

[0151] 另一方面，获得疏水性二氧化硅复合颗粒粉末的方法的实例包括：用上述方法获得疏水性二氧化硅复合颗粒分散液并随后用上述方法干燥所述分散液从而获得疏水性二氧化硅复合颗粒的粉末的方法；干燥二氧化硅复合颗粒分散液以获得亲水性二氧化硅复合颗粒的粉末并随后向其中加入疏水化剂以进行疏水化处理从而获得疏水性二氧化硅复合颗粒的粉末的方法；获得疏水性二氧化硅复合颗粒的分散液、干燥所述分散液以获得疏水性二氧化硅复合颗粒的粉末、向其中再加入疏水化剂以进行疏水化处理从而获得疏水性二氧化硅复合颗粒的粉末的方法。

[0152] 此处，对二氧化硅复合颗粒的粉末进行疏水化处理的方法的实例包括如下方法：在处理浴槽（例如亨舍尔混合机或流化床）中搅拌亲水性二氧化硅复合颗粒的粉末，向其中加入疏水化剂，加热处理浴槽以使疏水化剂气化，由此使其与二氧化硅复合颗粒粉末表面上的硅醇基团反应。对处理温度不做具体限定，但例如优选为 80℃～ 300℃，更优选为 120℃～ 200℃。

[0153] 如上所述的示例性实施方式的二氧化硅复合颗粒可以应用于例如色调剂、化妆品或研磨剂等多种领域。

[0154] 实施例

[0155] 下面将参考实施例对本发明进行更具体的说明。不过，这些实施例并非意图限制本发明的范围。除非另有规定，“份”和“%”均是基于重量。

[0156] 实施例 1

[0157] 碱性催化剂溶液制备步骤［碱性催化剂溶液的制备］

[0158] 在配备有搅拌器、滴嘴和温度计的 2.5L 玻璃反应容器中装入 400 份甲醇和 70 份 10% 的氨水 (NH_4OH)，然后在搅拌下进行混合，由此获得碱性催化剂溶液。此时，碱性催化剂溶液中氨催化剂的量（即 NH_3 量）（即 NH_3[mol]/(NH_3+ 甲醇 + 水）[L]）为 0.71mol/L。

[0159] 颗粒形成步骤（二氧化硅颗粒悬浮液的制备）

[0160] 随后，将碱性催化剂溶液的温度调为 25℃，并用氮气对碱性催化剂溶液进行置换。之后，在以 120rpm 搅拌碱性催化剂溶液的同时，用 60 分钟在碱性催化剂溶液中以下述供给量开始同时滴加 200 份四甲氧基硅烷 (TMOS) 和 158 份含有浓度为 3.8% 的催化剂 (NH_3) 的氨水 (NH_4OH)，由此获得二氧化硅颗粒的悬浮液（二氧化硅颗粒悬浮液）。

[0161] 此时，将四甲氧基硅烷的供给量调节至相对于碱性催化剂溶液中的甲醇的总摩尔数为 0.0018mol/(mol·分钟）。

[0162] 另外，将 3.8% 的氨水的供给量调节至相对于每分钟提供的四烷氧基硅烷的总供给量中的每 1mol 为 0.27mol/ 分钟。

[0163] 二氧化硅复合颗粒的表面处理步骤

[0164] 用丁醇将原钛酸四丁酯（四正丁氧基钛）稀释至 1.0 重量 % 以制备醇稀释液。

[0165] 将醇稀释液添加至形成有二氧化硅颗粒的溶液中，并使该混合物与二氧化硅颗粒的表面反应以进行表面处理，由此获得二氧化硅复合颗粒。另外，加入醇稀释液以将作为钛化合物的原钛酸四丁酯的量调节至相对于 100 份的二氧化硅颗粒为 1.75 份。

[0166] 之后，通过加热蒸馏从所得到的二氧化硅复合颗粒悬浮液中蒸馏除去 500 份溶剂，并向残余物中加入 500 份纯水，然后通过冷冻干燥机干燥由此获得的溶液，从而获得形

状不规则的亲水性二氧化硅复合颗粒。

[0167] 二氧化硅复合颗粒的疏水化处理

[0168] 此外，将 7 份六甲基二硅氮烷添加至 35 份亲水性二氧化硅复合颗粒中，使该混合物在 150℃下反应 2 小时，由此获得具有疏水化颗粒表面的形状不规则的疏水性二氧化硅复合颗粒。

[0169] 实施例 2 ～ 12 和比较例 1 ～ 8

[0170] 以与实施例 1 相同的方法获得形状不规则的疏水性二氧化硅复合颗粒，不同之处在于按照表 1 和表 2 所示改变碱性催化剂溶液制备步骤、颗粒形成步骤和二氧化硅颗粒的表面处理步骤中的各种条件。

[0171] 不过，在实施例 9 中，使用二（乙酰丙酮）钛酸二异丙酯代替原钛酸四丁酯作为钛化合物。

[0172] 另外，在实施例 10 中，使用二（乙酰乙酸乙酯）钛酸二异丙酯代替四丁氧基钛作为钛化合物。

[0173] 此外，在表 1 和表 2 中，“TMOS 供给量”是相对于碱性催化剂溶液中的醇的摩尔数的 TMOS 供给量。

[0174] 另外，“NH_3 供给量”表示的是相对于每分钟提供的金属化合物的总供给量中的每 1mol 的摩尔数。

[0175] 另外，“醇稀释液供给量”表示通过加入醇稀释液而提供的钛化合物的份数（相对于 100 份二氧化硅颗粒的份数）。

[0176] 表 1 和表 2 中，缩写如下。

[0177] TBT= 原钛酸四丁酯（四正丁氧基钛）

[0178] BuOH= 丁醇

[0179] 评估

[0180] 二氧化硅复合颗粒的性质

[0181] 对于各实施例中获得的疏水性二氧化硅复合颗粒，根据前述方法来研究二氧化硅复合颗粒的表面部分中的钛含量、平均粒径、粒径分布和平均圆度。

[0182] 此外，对于实施例 1 ～ 12 中得到的疏水性二氧化硅复合颗粒，使用荧光 X 射线分析仪 XRF1500（由 Shimadzu Corporation 制造）并利用颗粒中的构成元素的 NET 强度来定量钛的含量，然后用 SEM-EDX（由 Hitachi Ltd.，制造，S-3400N）进行面扫描分析（mapping）处理。由研究结果可以确认钛不均匀地分布在二氧化硅复合颗粒的表面上。

[0183] 分散性

[0184] 在将各实施例中得到的疏水性二氧化硅复合颗粒分散在树脂颗粒中的情况下，评估疏水性二氧化硅复合颗粒在树脂颗粒中的分散性。

[0185] 具体而言，将 0.01g 疏水性二氧化硅复合颗粒添加到 6g 粒径为 50μm 的树脂颗粒中，将所得混合物在高温高湿的环境下（温度为 10℃和湿度为 15%RH 的环境下）放置 17 小时，在将混合物移至低温低湿环境下（温度为 10℃和湿度为 15%RH 的环境下）放置后立即使用振动器振动混合该混合物 5 分钟，之后用 SEM 装置观察树脂颗粒的表面，并根据以下评估标准进行评估（环境变动后即刻进行的分散性评估）。

[0186] 同样，将混合物移至低温低湿环境下（温度为 10℃和湿度为 15%RH 的环境下）放

置 17 小时，也用 SEM 装置观察树脂颗粒的表面，并以相同的方式根据以下评估标准进行评估（环境变动一段时间后的分散性评估）。

[0187] 评估标准（分散性）

[0188] A：二氧化硅复合颗粒均匀地分散在树脂颗粒的表面上。

[0189] B：观察到二氧化硅复合颗粒的轻微程度的聚集体，不过对树脂颗粒表面的覆盖（覆盖量）并未降低。实际应用中可以接受。

[0190] C：部分观察到二氧化硅复合颗粒的聚集体，对树脂颗粒表面的覆盖（覆盖量）明显降低。分散性差。

[0191] 流动维持性

[0192] 在将各实施例中得到的疏水性二氧化硅复合颗粒分散在树脂颗粒中的情况下，评估了树脂颗粒的流动维持性。

[0193] 具体而言，将 0.1g 疏水性二氧化硅复合颗粒添加到 2g 粒径为 10μm 的树脂颗粒中，使所得混合物在高温高湿的环境下（温度为 10℃和湿度为 15%RH 的环境下）放置 17 小时，将混合物移至低温低湿环境下（温度为 10℃和湿度为 15%RH 的环境下）放置后立即使用振动器振动混合该混合物 25 分钟。之后，将树脂颗粒置于 75μm 筛上，并以 1mm 的振荡幅度振荡 90 秒，观察树脂颗粒落下的状态，并根据下列评估标准进行评估（环境变动后即刻进行的对流动维持性的评估）。

[0194] 同样，将混合物移至低温低湿环境下（温度为 10℃和湿度为 15%RH 的环境下）放置 17 小时，观察树脂颗粒落下的状态，并以相同的方式根据下列评估标准进行评估（环境变动一段时间后对流动维持性的评估）。

[0195] 评估标准（流动性）

[0196] A：筛上未残留树脂颗粒。

[0197] B：筛上残留了少量树脂颗粒。

[0198] C：筛上残留了相当大量的树脂颗粒。

[0199] 各实施例和比较例的细节和评估结果列于表 3 和表 4 中。

[0200] 表 1

[0201]

	碱性催化剂溶液制备步骤(碱性催化剂溶液的组成)			颗粒形成步骤(TMOS 和氨水的供给条件)				表面处理步骤(醇稀释液的组成和供给条件)		颗粒中的Ti含量	颗粒表面中的Ti的含量
	甲醇	氨水	NH_3的量	TMOS总供给量	TMOS供给量	氨水总供给量	NH_3供给量	醇稀释液的组成/钛化合物的浓度	醇稀释液供给量(相对于二氧化硅颗粒)	荧光X射线测定	XPS 测定
	份数	份数	mol/L	份数	mol/(mol·分钟)	份数	mol	-	份数	重量%	原子%
实施例1	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.73	2.61
实施例2	400	60	0.62	30	0.0011	24	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.75	2.25
实施例3	400	58	0.60	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.57	1.83
实施例4	400	85	0.83	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	0.88	0.75	0.81
实施例5	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.74	2.20
实施例6	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.73	2.10
实施例7	400	70	0.71	135	0.0012	107	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.75	2.15
实施例8	400	70	0.71	1100	0.0096	869	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.65	2.48
实施例9	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	二(乙酰丙酮)钛酸二异丙酯+BuOH/1.0重量%	1.75	1.70	2.75
实施例10	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	二(乙酰乙酸乙酯)钛酸二异丙酯+BuOH/1.0重量%	1.75	1.72	2.73
实施例11	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	0.10	0.10	0.17
实施例12	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	5.00	9.50	5.86

[0202] 表 2

[0203]

	碱性催化剂溶液制备步骤(碱性催化剂溶液的组成)			颗粒形成步骤(TMOS 和氨水的供给条件)				表面处理步骤(醇稀释液的组成和供给条件)		颗粒中的Ti含量	颗粒表面中的Ti含量
	甲醇	氨水	NH_3量	TMOS总供给量	TMOS供给量	氨水总供给量	NH_3供给量	醇稀释液的组成/钛化合物的浓度	醇稀释液供给量(相对于二氧化硅颗粒)	荧光X射线测定	XPS 测定
	份数	份数	mol/L	份数	mol/(mol·分钟)	份数	mol	-	份数	重量%	原子%
比较例 1	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	无	0.00	0.00	0.00
比较例 2	400	60	0.62	72	0.0006	57	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	-	-
比较例 3	400	60	0.62	910	0.0080	719	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.70	2.18
比较例 4	400	60	0.58	200	0.0018	158	0.20	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.57	1.99
比较例 5	400	50	0.58	200	0.0018	158	0.09	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	-	-
比较例 6	400	90	0.88	200	0.0018	158	0.41	TBT+BuOH/1.0重量%	1.75	1.74	0.46
比较例 7	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH/1.0重量%	5.20	-	-
比较例 8	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT	1.75	-	-

[0204] 表 3

[0205]

	二氧化硅复合颗粒的性质					评估			
	颗粒中的Ti含量	颗粒表面中的Ti含量	平均粒径D50v	粒径分布	平均圆度	分散性		流动维持性	
	荧光X射线测定(重量%)	XPS 测定(原子%)	(nm)	(-)	(-)	环境变动之后即刻	环境变动一段时间之后	环境变动之后即刻	环境变动一段时间之后
实施例1	1.73	2.61	158	1.34	0.72	A	A	A	A
实施例2	1.75	2.25	36	1.25	0.8	B	B	A	A
实施例3	1.57	1.83	156	1.39	0.62	A	A	A	A
实施例4	0.75	0.81	163	1.29	0.85	A	A	A	A
实施例5	1.74	2.20	158	1.35	0.7	A	A	B	B
实施例6	1.73	2.10	157	1.31	0.81	A	A	A	A
实施例7	1.75	2.15	161	1.32	0.78	A	A	A	A
实施例8	1.65	2.48	499	1.28	0.62	A	A	B	B
实施例9	1.70	2.75	155	1.28	0.62	A	A	A	A
实施例10	1.72	2.73	152	1.29	0.85	A	A	A	A
实施例11	0.10	0.17	158	1.35	0.7	A	A	A	B
实施例12	9.50	5.86	160	1.31	0.81	B	B	A	A

[0206]　表 4

[0207]

	二氧化硅复合颗粒的性质					评估			
	颗粒中的Ti含量	颗粒表面中的Ti含量	平均粒径D50v	粒径分布	平均圆度	分散性		流动维持性	
	荧光X射线测定(重量%)	XPS 测定(原子%)	(nm)	(-)	(-)	环境变动之后即刻	环境变动一段时间之后	环境变动之后即刻	环境变动一段时间之后
比较例1	0.00	0.00	158	1.34	0.72	B	B	B	C
比较例2	-	-	-	-	-	无法评估	无法评估	无法评估	无法评估
比较例3	1.70	2.18	550	1.21	0.82	C	C	B	B
比较例4	1.57	1.99	135	1.55	0.53	C	C	B	B
比较例5	-	-	-	-	-	无法评估	无法评估	无法评估	无法评估
比较例6	1.74	0.46	162	1.12	0.92	A	C	C	C
比较例7	-	-	-	-	-	无法评估	无法评估	无法评估	无法评估
比较例8	-	-	-	-	-	无法评估	无法评估	无法评估	无法评估

[0208]　由以上结果可知，与比较例相比，本发明的实施例在分散性和流动维持性方面显示出更低的环境依赖性。

[0209] 提供对本发明的示例性实施方式的前述描述是为了说明和描述的目的。并非试图穷尽本发明所披露的精确形式或将本发明限制于所披露的精确形式。显然，许多改进和变化对于本领域技术人员是显而易见的。选择并描述示例性实施方式是为了能够最好地解释本发明的原理及其实际用途，由此使得本领域的其他技术人员能够理解预计适用于特定用途的本发明的各种实施方式和各种改进方案。本发明的范围由下述权利要求及其等同物所限定。