

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97194022.3

C09C 1/30  
C01B 33/18 C08K 3/36  
D21H 17/68 D21H 19/40  
C09D 7/12 B01J 20/10  
A61K 7/16 A61K 7/42  
C04B 14/04

[43]公开日 1999年5月12日

[11]公开号 CN 1216565A

[22]申请日 97.4.22 [21]申请号 97194022.3

[30]优先权

[32]96.4.22 [33]FR [31]96/05136

[86]国际申请 PCT/FR97/00722 97.4.22

[87]国际公布 WO97/40105 法 97.10.30

[85]进入国家阶段日期 98.10.22

[71]申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 F·阿米切

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王杰

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备中空二氧化硅颗粒的方法

[57]摘要

本发明公开了一种制备包括致密二氧化硅芯的中空颗粒的方法,其中包括从碱金属硅酸盐水溶液中沉淀活性二氧化硅到非二氧化硅材料上,去除该材料而不破坏二氧化硅壳。所述颗粒可以用作隔离材料,聚合物、建筑材料、橡胶、纸或颜料的中空填料,吸附剂,牙膏磨料或添加剂,吸附和/或释放活性物质的载体,通过机械破裂或二氧化硅壳在碱性介质中的溶解作用或扩散作用破坏二氧化硅芯释放所述活性材料,防晒剂或防晒剂载体,或用作固体形式的液体材料的配料。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1.一种制备含有致密二氧化硅壳的中空颗粒的方法,其中包括通过用酸化剂调节 pH 值,从具有  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比例至少为 2,优选为约 2.5-4 的碱金属 M 硅酸盐水溶液中沉淀活性二氧化硅到非二氧化硅材料制成的载体上,分离所形成的二氧化硅浆料并干燥回收的二氧化硅悬浮体,除去载体,所述方法的特征在于

-按照下列步骤完成通过沉淀作用形成二氧化硅浆料的操作:

\*第一步包括在约 80 - 98 °C 下使用 pH 值约 8-10 的初始反应物包括

- 水
- 至少一种非二氧化硅的有机或无机载体,在形成浆料的操作温度和 pH 值条件下,载体是不溶于水的,但是在接着的除去操作过程中,能够至少部分的将其除去而不溶解或破坏二氧化硅壳,
- 一种选自碱金属盐的电解质,每升反应物中电解质的量至少约为 0.4mol,优选约 0.4-1.5mol 碱金属离子,
- 视具体情况而存在的缓冲剂或碱性试剂;

\*第二步包括将下列成分加入到所述的反应物中,

- 包含至少约 100g  $\text{SiO}_2/\text{l}$ ,优选约 100-330g  $\text{SiO}_2/\text{l}$  的碱金属硅酸盐水溶液,
- 和酸化剂

条件是以二氧化硅的克数/小时/载体的克数表示的形成活性二氧化硅的动力学 K 值为

$$K \geq 3(A/200)2^n,$$

$$\text{优选 } K \geq 4(A/200)2^n,$$

和特别优选  $K \geq 6(A/200)2^n$

- $n$  等于  $(T-90)/10$
- $A$  代表被涂敷的载体的比表面,以  $\text{m}^2/\text{g}$  表示
- 温度  $T$  以 °C 表示

反应混合物具有基本上恒定的约为 8-10 的 pH 值,保持反应混合物的温度为约 80-98 ℃,直到形成所希望量的二氧化硅为止,

-其特征还在于对所得到的包括活性二氧化硅壳和由所述的载体组成的芯的颗粒进行处理以除去构成载体的材料而不溶解或破坏活性二氧化硅壳。

2.按照权利要求 1 的方法,其特征在于碱金属硅酸盐是硅酸钠或硅酸钾。

3.按照权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于酸化剂是无机酸或有机酸。

4.按照权利要求 3 的方法,其特征在于酸化剂是硫酸,硝酸,盐酸,醋酸,甲酸或碳酸。

5.按照权利要求 4 的方法,其特征在于酸化剂是具有浓度约 60-400g/l 的硫酸水溶液。

6.按照前面任一项权利要求的方法,其特征在于用下面的任何一种操作除去构成载体的材料:热处理固体或液体材料,用 pH 值小于 8,优选约 2-7 的无机酸或有机酸通过溶解作用处理,或对于固体材料使用非极性溶剂,或分离液体材料,其特征还在于通过使用适应的方法除去所述的材料。

7.按照权利要求 6 的方法,其特征在于通过用酸的溶解作用能够除去的固体材料选自 pH 值小于 8,优选约 2-7 的可溶性无机盐,金属,有机聚合物或交联的多糖。

8.按照权利要求 7 的方法,其特征在于所述的材料是碳酸钙。

9.按照权利要求 6 的方法,其特征在于通过用非极性溶剂的溶解作用能够除去的固体材料选自非碱可溶的有机聚合物。

10.按照权利要求 6 的方法,其特征在于通过分离作用能够除去的液体材料选自植物油,矿物油,液体石蜡或硅油。

11.按照权利要求 10 的方法,其特征在于分离操作是离心,过滤,蒸馏,蒸发,渗析,渗透操作。

12.按照前面任一项权利要求的方法,其特征在于非二氧化硅材料

具有尺寸约 20nm-30 $\mu$ m,优选为约 50nm-20 $\mu$ m。

13. 按照前面任一项权利要求的方法,其特征在于电解质是硫酸钠,氯化钠,硝酸钠或碳酸氢钠。

14. 按照前面任一项权利要求的方法,其特征在于当载体是固体时,它以含水分散体的形式被使用,或如果载体是液体,那么以含水乳液的形式被使用。

15. 按照前面任一项权利要求的方法,其特征在于载体的用量使所形成的反应物含有其重量的至少约 10%固体载体或其体积的至少约 10%液体载体。

16. 按照权利要求 15 的方法,其特征在于反应物含有高达其重量或体积 50%的固体载体或液体载体。

17. 按照前面任一项权利要求的方法,其特征在于通过同时加入碱金属硅酸盐和酸化剂,直到每 100 重量份载体形成至少 1-150 重量份 SiO<sub>2</sub> 而完成形成浆料的第二阶段。

18. 前面任一项权利要求的方法得到的二氧化硅中空颗粒的用途,其特征在于被用作隔热或隔音材料或它们的成分,聚合物、建筑材料、橡胶、纸或颜料的中空填料,吸附剂,牙膏添加剂或磨料,吸附和/或释放活性物质的载体,通过机械破裂或使二氧化硅壳溶在碱性介质中或扩散作用破坏二氧化硅壳而释放所述活性材料,防晒剂或防晒剂载体,或用作固体形式的液体材料的配料。

19. 致密二氧化硅中空颗粒,其特征具有  
-BET 表面约 15-800m<sup>2</sup>/g  
-DOP 油吸收大于 500ml/100g 二氧化硅  
-和壳厚度为约 2-小于 10nm。

20. 按照权利要求 19 的致密二氧化硅中空颗粒,其特征在于它具有颗粒尺寸为大于约 1 $\mu$ m,优选大于约 10 $\mu$ m,更优选大于约 15 $\mu$ m。

# 说明书

## 制备中空二氧化硅颗粒的方法

本发明的主题是制备包含致密二氧化硅壳层的中空二氧化硅颗粒的方法,包括通过从含水碱金属硅酸盐溶液中沉淀活性二氧化硅到由非二氧化硅材料构成的芯上,并在不破坏二氧化硅壳的条件下去掉所述的材料。可以将所述的颗粒用作隔离材料,聚合物、建筑材料、橡胶、纸或颜料的 中空填料,吸附剂,牙膏磨擦剂或添加剂,吸附和/或释放活性物质的载体,可通过用机械破裂或用二氧化硅壳在碱性介质中的溶解作用或用扩散作用释放所述活性材料,用作防晒剂或防晒剂载体,或用于液体材料的固体形式的配方。

众所周知,通过用酸调节 pH 值,从含水碱金属硅酸盐溶液中缓慢沉淀活性二氧化硅到所述的芯上来制备多相颗粒,多相颗粒由沉积到由非二氧化硅填料构成的芯上的致密二氧化硅壳组成(US-A-2,885,366)。按照该文件,为了避免形成二氧化硅的致密颗粒核,必须在具有硅酸盐加入速度低于一定参数 S(表示为根据被涂敷芯的重量而每小时所加入的二氧化硅的重量)的低离子强度介质中进行沉淀操作,S 由下式所定义

$$S=(A/200)2^n$$

- $n$  等于  $(T-90)/10$
- $A$  代表被涂敷载体的比表面,以  $m^2/g$  表示
- 温度  $T$  以  $^{\circ}C$  表示。

为此,沉淀活性二氧化硅的操作时间长,因此,于约  $80-90^{\circ}C$ ,在 100 重量份碳酸钙上沉淀约 20 重量份二氧化硅需要沉淀反应持续 3-5 小时。

当如此获得的所述二氧化硅颗粒的芯是由对酸敏感的化合物组成时,可以用酸化学侵蚀去掉芯而得到中空的二氧化硅颗粒(US-A-5,024,826)。

本申请人已经发现一种能制备致密二氧化硅中空颗粒的新方法,该

方法快速将活性二氧化硅沉积到由非二氧化硅材料构成的芯上,而不会有形成二氧化硅颗粒核的危险,然后去掉所述的材料而不破坏致密的活性二氧化硅壳。

简单地讲,“致密”的意思是指与由二氧化硅基本颗粒的多孔晶格组成的层相比较,由二氧化硅晶格组成的连续层形成的二氧化硅壳。

因此,本发明包括制备含有致密的二氧化硅壳的中空颗粒的方法,它包括通过用酸化剂调节 pH 值,从具有  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比例至少为 2,优选为约 2.5-4 的碱金属 M 硅酸盐水溶液中沉淀活性二氧化硅到非二氧化硅材料制成的载体上,分离所形成的二氧化硅浆料并干燥回收的二氧化硅悬浮体,除去载体,所述方法的特征在于

-按照下列步骤完成通过沉淀作用形成二氧化硅浆料的操作:

\* 第一步包括使用 pH 值约 8-10,温度约 80-98 °C 的初始反应物,它包括

- 水
- 至少一种非二氧化硅有机或无机载体,在形成浆料操作的的温度和 pH 值条件下,载体是不溶于水的,但是在接着的除去操作过程中,能够至少部分的将其除去而不溶解或破坏二氧化硅壳,
- 一种选自碱金属盐的电解质,每升初始反应物中电解质的量至少约为 0.4mol,优选约 0.4-1.5mol 碱金属离子,
- 视具体情况而存在的缓冲剂或碱性试剂;

\* 第二步包括将下列成分加入到所述的初始反应物中,

- 每升包含至少约 100g  $\text{SiO}_2$ ,优选约 100-330g  $\text{SiO}_2$  的碱金属硅酸盐水溶液,
- 和酸化剂

条件是以二氧化硅的克数/小时/载体的克数表示的形成活性二氧化硅的动力学 K 值为

$$K \geq 3(A/200)2^n,$$

$$\text{优选 } K \geq 4(A/200)2^n,$$

$$\text{和特别优选 } K \geq 6(A/200)2^n$$

- $n$  等于  $(T-90)/10$
- $A$  代表被涂敷的载体的比表面,以  $m^2/g$  表示
- 温度  $T$  以  $^{\circ}C$  表示

反应混合物具有基本上恒定的约为 8-10 的 pH 值,保持反应混合物的温度为约 80-98  $^{\circ}C$ ,直到形成所希望量的二氧化硅为止,

-其特征还在于对所得到的包括活性二氧化硅壳和由所述载体组成的芯的颗粒进行处理以除去构成载体的材料而不溶解或破坏活性二氧化硅壳。

为了实施本发明的方法以已知方式选择硅酸盐和酸化剂。

有益的碱金属硅酸盐是硅酸钠或硅酸钾。特别优选的是硅酸钠。

在形成浆料的第二步,通常使用的酸化剂是无机酸如硫酸,硝酸或盐酸,或有机酸如醋酸,甲酸或碳酸。优选硫酸。可以以稀释的或浓缩形式使用硫酸,优选使用具有浓度约 60-400g/l 的水溶液。如果优选使用碳酸,则以气态的形式加入。

在用于实施本发明方法的作为载体使用的材料中,可提及对于活性二氧化硅(羟基化的二氧化硅)呈惰性的任何无机的或有机的,固体或液体的化合物,它在形成浆料的操作温度和 pH 值条件下是不溶于水的,载体可以具有任何形状(球形的,针形的等等),并能依靠其化学和物理性能从含有它的颗粒中将其去掉。

优选所述载体呈固体形式。

“对二氧化硅呈惰性的化合物”的意思是指在沉淀二氧化硅的条件下保持稳定的任何化合物。“不溶于水的化合物”是指在 25  $^{\circ}C$ ,在水中的溶解度小于约 0.5%重量的任何化合物。

关于去掉构成载体(芯)材料的操作,可以按照所述材料的性质通过对固体进行溶解(使用酸或非极性溶剂)处理,接着进行分离来完成;无论何种材料进行热处理;或当它是液体时进行简单的分离操作。

无论何种性质的材料(固体,液体,有机的或无机的),在至少等于所述材料的蒸发温度或分解温度的温度下,均可以通过热处理将其去掉,但是对二氧化硅壳没有损害。

可以使用的固体材料包括那些可以用 pH 值小于 8, 优选为约 2-7 的无机酸或有机酸, 或用非极性溶剂溶解除去的材料, 溶解操作后, 接着分离, 例如用离心, 过滤, 蒸馏, 蒸发, 渗析, 渗透等方法分离。

用酸(优选水溶液)通过溶解作用能够去掉的固体材料可以是无机盐如碳酸钙, 碳酸钡和类似物, 金属如铜和类似物, 酸可溶的有机聚合物如含有胺的聚合物(如那些衍生自乙烯基吡啶的物质), 交联的多糖和类似物。当然, 所用酸的性质随所述材料的化学性质而改变。

用非极性溶剂能够溶解的固体材料可以是非碱可溶的有机聚合物如特别是聚苯乙烯, 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 聚乙烯, 聚酰胺, 聚酯和类似物, 当然, 所用非极性溶剂的性质随所述材料的化学性质而改变。通常较适合的是氯化溶剂(二氯甲烷, 和类似物), 四氢呋喃和类似物。

可以使用通过简单的分离操作例如用离心, 过滤, 蒸馏, 蒸发, 渗析, 渗透等等能去掉的液体材料。

能够被分离的材料可以是植物油, 矿物油, 液体石蜡, 硅油和类似物。

所使用的载体可以具有取决于所希望中空容积的任何尺寸, 例如约 20nm-30 $\mu$ m, 优选为约 50nm-20 $\mu$ m。

可以用于制备反应物的电解质特别是原料金属硅酸盐和酸化剂; 优选硫酸钠; 但是如果不希望存在残余硫酸根离子, 优选氯化钠, 硝酸钠或碳酸氢钠。

形成浆料操作的第一阶段包括制备初始反应物。

如果所用的载体是固体材料, 那么可以以固体形式加入或优选以水分散体的形式加入该固体。如果所用载体是液体, 那么优选以含水乳液的形式加入该液体。

所用载体的量是所形成的反应物含有至少约 10%(重量)的固体载体或至少约 10%(体积)液体载体; 所述的反应物通常能含有高达其重量或体积 50%的固体载体或液体载体。

为了保证所述反应物的 pH 值约为 8-10, 在初始反应物中使用缓冲剂或碱性试剂。缓冲剂或碱性试剂可以是碱金属氢氧化物如氢氧化钠,



可溶解的碱金属硅酸盐,碱金属磷酸盐,碱金属碳酸氢盐,以及类似物。

使获得的反应物温度达到约 80-98 °C。

通过沉淀作用形成浆料的操作的第二阶段包括边搅拌边将硅酸盐溶液或酸化剂同时加入到反应物中。

为了获得上述提到的形成活性二氧化硅的动力学 K 值和在两种反应物的加入全过程中保持反应混合物的 pH 值基本上约为 8-10 的恒定值,分别选择相应的碱金属硅酸盐的量和酸化剂的量。当混合物的温度保持在约 80-98 °C 时,加入这两种溶液。

当形成所希望的二氧化硅的量时,停止加入硅酸盐溶液。所希望的二氧化硅的最小量相当于每 100 重量份载体沉积约 1-150 重量份  $\text{SiO}_2$ 。

通常第二阶段持续约 30 分钟-2 小时。

如果需要的话,停止加入反应剂后,可继续将第二阶段最终得到的混合物的 pH 值降至小于 7,优选为约 4-5。

停止加入反应剂后,可视具体情况而定将第二阶段最终得到的混合物在相同的温度条件下熟化约 10-30 分钟。如果需要校正 pH 值,那么既可以在混合物的 pH 值降至小于 7,优选为约 4-5 前,也可以在其后进行这种视具体情况而定的熟化操作。

在上述浆料形成操作结束后,继续分离(液体/固体分离)得到的二氧化硅浆料。该操作通常包括过滤例如倾析、用旋转真空过滤器分离,接着用水洗涤,和视具体情况而定用醇和醚洗涤。

随后干燥(用烘箱,干燥炉,喷雾法、抽真空)如此回收的二氧化硅悬浮体(滤饼)。

对于尺寸约 20nm-30 $\mu\text{m}$ ,优选约 50nm-20 $\mu\text{m}$  的载体芯,如此得到的颗粒具有厚度为约 2-200nm,优选约 2-50nm 的二氧化硅壳。

正如上述提到的,可以用各种形式的处理方法除去构成载体的材料:无论何种性质的载体均可以热处理,如果是固体经过溶解作用,接着分离,或如果是液体简单分离。

当热处理时,在至少等于所需要蒸发或煅烧构成载体材料的温度下

进行热处理;对洗涤滤饼或干燥后得到的颗粒进行热处理。

在分离包括二氧化硅壳的颗粒浆料前或分离后,当用酸溶解处理时,在 pH 值小于 8,优选约 2-7 条件下进行处理。

因此,所述处理可以在:

- 浆料形成操作的第二阶段的终结,在停止加入反应剂和视具体情况而定熟化反应混合物后,对所获得的浆料进行处理
- 或通过沉淀作用形成浆料操作的第二阶段的终结,熟化反应混合物的过程中进行处理
- 或分离浆料后,在洗涤前或洗涤后对滤饼进行处理
- 或在干燥颗粒后和所述的颗粒在水中再分散后进行处理。

酸化学处理过程使用的酸选自能溶解构成芯的材料的酸。因此,当芯是碳酸钙时,优选使用强酸,特别是盐酸水溶液和硝酸水溶液。

优选渐渐地加入酸,直到 pH 值稳定在小于 8,优选为约 2-4 为止。

随后,用离心,过滤,蒸馏,蒸发,渗析,渗透等等回收处理过的颗粒,用水洗涤并干燥。

非极性溶剂溶解处理在干燥颗粒后进行处理,在所述的溶剂中再分散所述的颗粒,和然后用离心,过滤,蒸馏,蒸发,渗析,渗透等等分离,用水洗涤并干燥。

按照本发明的另一实施方案,二氧化硅壳另外含有痕量的多价阳离子如  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  或  $Pb^{2+}$ , 这些阳离子优选在形成浆料的操作过程中,在第一阶段的反应物中或在第二阶段在同时加入反应剂的过程中,以水溶液形式加入。为了通过酸的化学侵蚀除去芯,存在的阳离子非常有益于在致密的二氧化硅壳中引入微孔。

本发明方法更适于制备视具体情况而定具有微孔的致密二氧化硅中空颗粒,该颗粒具有:

- BET 比表面约  $15-800m^2/g$
- DOP 油吸收大于  $500ml/100g$  二氧化硅
- 和壳厚度为约  $2-200nm$ , 优选约  $2-50nm$ 。

所述颗粒尺寸随初始载体的尺寸而改变,优选为大于约  $20nm-30\mu m$ ,

更优选约为 50nm-20 $\mu$ m。

按照在《美国化学会刊》(第 60 卷,第 309 页,1938 年 2 月)中所描述的 Brunauer-Emmet-Teller 方法测定 BET 比表面,该方法与 NFT 标准 45007(1987 年 11 月)相一致。

按照 ISO 标准 787/5,使用邻苯二甲酸二辛酯测定 DOP 油吸收。

用电子显微镜测定壳的厚度。

按照本发明方法得到的中空颗粒可以用作

-隔热或隔音材料或它们的成分

-聚合物的中空填料,建筑材料,橡胶,纸(喷墨纸),颜料和类似物

-吸附剂(废液处理,吸附纸,和类似物)

-牙膏磨料

-吸附载体和/或控制活性成分释放的载体,这些活性组分以液态或以液体溶液或以熔融态形式被加入到载体上,然后通过破坏二氧化硅壳,例如通过在强碱性介质中溶解或利用机械作用或扩散作用来释放。

因此可以将它们用于吸收

-混凝土和建筑材料的促凝剂或增粘剂,控制有效成分的释放

-在油田中用于压裂操作的氧化剂

· 和药物,农业化肥,食品,化妆品,调味料或香料有效成分的控制释放

· 用于在家庭清洗硬表面的杀菌剂或工业清洁剂

· 用于身体卫生保健的柔软剂或增水剂

· 酶(用于家庭清洁剂)

-作为防晒剂或防晒剂的载体(抗-UV)

-作为能控制释放所吸收的调味料或治疗活性成分(含氟衍生物,杀菌剂和类似物)的牙膏添加剂或磨料;当活性物质是调味料时,被放到载体上的活性材料在通常具有高比表面的常用磨料上或与其共存时具有有限的反应性和/或吸附作用。

-用作通常以液体配方使用的产品的固体配方,产品如用于植物保护的生物活性液体材料或保健用品如有机物,矿质,植物或硅油或它们的衍生物,用于固体配方如肥皂。

- 构成本发明第二个目的的中空致密的二氧化硅颗粒具有
- BET 比表面约  $15-800\text{m}^2/\text{g}$
  - DOP 油吸收大于  $500\text{ml}/100\text{g}$  二氧化硅
  - 和壳厚度为约 2-小于  $10\text{nm}$ ,

它们具有颗粒尺寸为大于约  $1\mu\text{m}$ ,优选大于约  $10\mu\text{m}$ ,更优选大于约  $15\mu\text{m}$ 。

颗粒具有薄壳,其厚度小于约  $20\text{nm}$ ,优选小于约  $10\text{nm}$  时容易破裂(特别是如果它们具有颗粒尺寸大于约  $1\mu\text{m}$ ,优选大于约  $10\mu\text{m}$ ,更优选大于约  $15\mu\text{m}$ )。它们能被用作活性材料的载体以保护和/或释放活性材料如调味料,调味料衍生物,香料,软化剂,湿润剂,增水剂,调整剂和类似物,通过靠简单的机械应力(靠通过雾化机,通过人工喷洒到皮肤上粉碎,等等)将二氧化硅壳机械破裂进行活性材料的释放。

通过以液体形式[在载体中既可以是熔融态(当它们是固体,蜡或凝胶时)也可以是溶液或分散体]简单地接触所述的易碎致密二氧化硅中空颗粒可吸收所述的活性材料。

给出下面的实施例作为说明

#### 实施例 1

制备由碳酸钙芯和二氧化硅壳组成的颗粒

通过往 15 升反应器中加入 5 升水,每升反应物  $0.68\text{mol}$  氯化钠形式的钠, $1150\text{g}$  沉淀碳酸钙(具有颗粒尺寸  $4\mu\text{m}$ ,BET 比表面  $16\text{m}^2/\text{g}$ )和  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比例为 3.5(每升水溶液含有  $130\text{g SiO}_2$ )、量相当于每升反应物  $3\text{g SiO}_2$  的浓度的硅酸钠来制备反应物。使 pH 值为 9 的反应物达到  $90^\circ\text{C}$  并保持搅拌。

随后同时加入下面的成分:

- 具有  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比例为 3.5,浓度为每升溶液含有  $130\text{g SiO}_2$  的硅酸钠水溶液,
  - 和每升溶液含有  $80\text{g}$  酸的硫酸水溶液,
- 以在 30 分钟内形成  $230\text{g}$  二氧化硅。

熟化 30 分钟后,过滤得到的浆料。用水洗涤滤饼,然后在  $80^\circ\text{C}$  的烘

箱中干燥。

用电子显微镜(TEM)分析产品,表明沉积的二氧化硅层的厚度约 5nm。

颗粒的 BET 表面是  $21\text{m}^2/\text{g}$ 。

相对于按照现有技术(US-A-2,885,366)的硅酸钠的添加速度  $0.08\text{g}(\text{SiO}_2)/\text{h/g}(\text{CaCO}_3)$ , 硅酸钠的添加速度是  $0.4\text{g}(\text{SiO}_2)/\text{h/g}(\text{CaCO}_3)$ 。

除去芯

将 300g 上述得到的干燥颗粒再分散到 2.7 升水中。为了使 pH 值降至 2 加入浓盐酸(8.5M);连续加酸 30 分钟直到稳定在该 pH 值为止。

接着过滤所得到的产物,多次洗涤并于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  在烘箱中干燥。

所得到的中空颗粒具有下面的特性:

-BET 比表面  $207\text{m}^2/\text{g}$

-DOP 油吸收  $612\text{ml}/100\text{g}$  二氧化硅

-和壳厚度为约 5nm。

实施例 2

将 50g 在实施例 1 中制备的中空二氧化硅在缓慢搅拌下分散于 500ml 环聚二甲基硅氧烷(cyclomethicone)中(Rhône-Poulenc 出售的可挥发硅油 Mirasil CM4)

在室温轻轻地搅拌混合物 10 分钟。由获得的干颗粒的重量增加测量所吸收的环聚二甲基硅氧烷的量。人们发现二氧化硅吸收自身重量 5 倍的硅油。

实施例 3

将 50g 在实施例 1 中制备的中空二氧化硅在缓慢搅拌下分散于 500ml 薄荷调味料 Herbal 中。

在室温轻轻地搅拌混合物 10 分钟。由得到的干颗粒的重量增加测量所吸收的调味料的量。人们发现二氧化硅吸收自身重量 5 倍的调味料。

实施例 4

将 50g 在实施例 1 中制备的中空二氧化硅在缓慢搅拌下分散于 500ml 15%浓香料的环聚二甲基硅氧烷溶液。在室温轻轻地搅拌混合物 10 分钟。用得到的干颗粒的重量增加测量所吸收的浓香料溶液的量。人们发现二氧化硅吸收自身重量 5 倍的浓香料溶液。

#### 实施例 5

制备由碳酸钙芯和二氧化硅壳组成的颗粒

通过往 15 升反应器中加入下列成分来制备反应物

-5 升包括 230g/l 沉淀碳酸钙的含水分散液,碳酸钙具有直径  $17\mu\text{m}$  和 BET 比表面  $4\text{m}^2/\text{g}$ ,

-硫酸钠,其量相当于每升反应物有 0.43mol 钠,

-和 124g 每升含有 130g  $\text{SiO}_2$ ,具有  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比例为 3.5 的硅酸钠水溶液,以使反应物的 pH 值为 9。

使反应物达到  $90\text{ }^\circ\text{C}$  并保持搅拌。随后同时加入下面的成分:

-具有  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比例为 3.5,浓度为每升溶液含有 130g  $\text{SiO}_2$  的硅酸钠水溶液,

-和 气态  $\text{CO}_2$ ,

以在 45 分钟内形成 57.5g 二氧化硅。

熟化 30 分钟后,过滤得到的浆料。用水洗涤滤饼,然后在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥。

用电子显微镜(TEM)分析产品,表明沉积的二氧化硅层的厚度约 5nm。

颗粒的 BET 表面是  $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

相对于按照现有技术(US-A-2,885,366)的硅酸钠的添加速度  $0.02\text{g}(\text{SiO}_2)/\text{h}/\text{g}(\text{CaCO}_3)$ ,硅酸钠的添加速度是  $0.07\text{g}(\text{SiO}_2)/\text{h}/\text{g}(\text{CaCO}_3)$ 。

#### 除去芯

将 300g 上述得到的干燥颗粒再分散到 2.7 升水中。

为了使 pH 值降至 2 加入浓盐酸(8.5M);连续加酸 30 分钟直到稳定在该 pH 值为止。

接着过滤所得到的产物,多次用水洗涤,然后用乙醇洗涤和最后用乙醚洗涤,并于真空干燥。

所得到的中空颗粒具有下面的特性:

-BET 表面  $198\text{m}^2/\text{g}$

-DOP 油吸收  $1740\text{ml}/100\text{g}$  二氧化硅

-和壳厚度为约  $5\text{nm}$ 。