



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201022145 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098124091

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*C01B33/18 (2006.01)*

*C09C1/30 (2006.01)*

*C08K3/36 (2006.01)*

*C09D7/12 (2006.01)*

*C09J11/04 (2006.01)*

*G03G9/097 (2006.01)*

(30)優先權：2008/07/18 歐洲專利局 08160715.2

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：羅茲 渥夫綱 LORTZ, WOLFGANG (DE)；派拉特 蓋柏拉 PERLET, GABRIELE

(DE)；帝納 威 DIENER, UWE (DE)；瑞茲 薩斯夏 REITZ, SASCHA (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

可再分散之表面改性的二氧化矽粒子之製法

PROCESS FOR PREPARING REDISPERSIBLE SURFACE-MODIFIED SILICON DIOXIDE PARTICLES

(57)摘要

一種平均粒子直徑至多 100 奈米之表面改性的二氧化矽粒子之製法，其包含下列步驟 a) 提供預分散體 b) 使預分散體經高壓研磨以形成分散體 c) 移出分散體的液相，其中該預分散體包含 a1) 表面改性的二氧化矽粒子，其-至少部分凝聚，-經由 Si-O-Si 鍵結合至表面改性用的組份，和-表面上仍具有反應基，a2) 一或多種有機矽化合物，其-具有至少一矽-碳鍵，和-具有至少一種可與反應基反應而形成共價 Si-O-Si 鍵之官能基，和 a3) 一或多種溶劑。本發明亦有關藉此方法而得之可再分散之表面改性的二氧化矽粒子，以及這些二氧化矽粒子在調色劑粉末、聚矽氧橡膠、黏著劑和耐刮表面塗料上之用途。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201022145 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098124091

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*C01B33/18 (2006.01)*

*C09C1/30 (2006.01)*

*C08K3/36 (2006.01)*

*C09D7/12 (2006.01)*

*C09J11/04 (2006.01)*

*G03G9/097 (2006.01)*

(30)優先權：2008/07/18 歐洲專利局 08160715.2

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：羅茲 渥夫綱 LORTZ, WOLFGANG (DE)；派拉特 蓋柏拉 PERLET, GABRIELE

(DE)；帝納 威 DIENER, UWE (DE)；瑞茲 薩斯夏 REITZ, SASCHA (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

可再分散之表面改性的二氧化矽粒子之製法

PROCESS FOR PREPARING REDISPERSIBLE SURFACE-MODIFIED SILICON DIOXIDE PARTICLES

(57)摘要

一種平均粒子直徑至多 100 奈米之表面改性的二氧化矽粒子之製法，其包含下列步驟 a) 提供預分散體 b) 使預分散體經高壓研磨以形成分散體 c) 移出分散體的液相，其中該預分散體包含 a1) 表面改性的二氧化矽粒子，其-至少部分凝聚，-經由 Si-O-Si 鍵結合至表面改性用的組份，和-表面上仍具有反應基，a2) 一或多種有機矽化合物，其-具有至少一矽-碳鍵，和-具有至少一種可與反應基反應而形成共價 Si-O-Si 鍵之官能基，和 a3) 一或多種溶劑。本發明亦有關藉此方法而得之可再分散之表面改性的二氧化矽粒子，以及這些二氧化矽粒子在調色劑粉末、聚矽氧橡膠、黏著劑和耐刮表面塗料上之用途。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可再分散之表面改性的二氧化矽粒子之製法，粒子本身及其用途。

### 【先前技術】

表面改性的二氧化矽粒子可用於多種應用，特別是在調色劑組成物中，作為填料和作為塗料的構份。表面改性的二氧化矽粒子係藉由令表面上帶有反應基（如矽醇基）的二氧化矽粒子與表面改性劑反應而得。根據改性劑的類型，所得者主要為疏水性或主要為親水性的粒子。

有用的二氧化矽粒子包括藉濕化學法製得者及藉氣相法製得者。特別地，藉氣相法製得的二氧化矽粒子有形成凝聚體或黏聚體的趨勢。表面改性不會對結構造成任何改變。

欲得到較小的表面改性粒子，試圖在包含親水性二氧化矽粒子的分散體中進行改性處理。藉由適當的分散體技巧，可製造平均直徑低於100奈米的分散體。

WO 2006/045012中，二氧化矽粒子的水性分散體與矽基胺反應。移除液相和後續乾燥得以分離出表面改性的二氧化矽粒子。

EP-B-1657283揭示一種相當複雜之製造表面改性的二氧化矽粒子之方法，其包含疏水化處理步驟、矽氮烷與水性矽石溶膠之反應，和後續相分離步驟，其中於高溫度下

添加矽氮烷或矽氧烷以達到相分離。

這些方法具有數個缺點。

-例如，表面改性劑限於矽基胺。

-反應在水相中進行導致疏水性產物的疏水化程度受限。

-可達到的粒子尺寸取決於所用之二氧化矽粒子的粒子尺寸。例如，凝聚度更高的二氧化矽粒子導致表面改性的二氧化矽粒子更大。

-在移除液相之後得到之表面改性的二氧化矽粒子本身無法再分散，而是必須在後續步驟中進一步粉碎。

-此粉碎處理使得一部分表面未經表面改性。

本發明的目的係提供減少或完全防止這些缺點的方法。

### 【發明內容】

本發明提供一種平均粒子直徑至多100奈米之表面改性的二氧化矽粒子之製法，其包含下列步驟

- a) 提供預分散體
- b) 使預分散體經高壓研磨以形成分散體
- c) 移出分散體的液相，

其中該預分散體包含

- a1) 表面改性的二氧化矽粒子，其
  - 至少部分凝聚，
  - 經由Si-O-Si鍵結合至表面改性用的組份，和

- 表面上仍具有反應基，
- a2) 一或多種有機矽化合物，其
  - 具有至少一矽 - 碳鍵，和
  - 具有至少一種可與反應基反應而形成共價 Si-O-Si 鍵之官能基，和

a3) 一或多種溶劑。

粒子表面上的反應基係已存在於所用粒子上者及在分散操作期間形成者。該反應基主要或完全是 OH 基。所用之表面改性的二氧化矽粒子之表面上的反應基完全或僅部分與有機矽化合物反應。因為，例如，篩選表面改性用化合物的結果，使得個別反應基在立體上難接近，所以它們可能部分反應。

根據本發明之方法中，所用之表面改性的二氧化矽粒子的至少一部分以凝聚體形式存在。”一部分”是指以凝聚體和非凝聚粒子之和計，凝聚粒子的比例為至少 5 重量%；根據本發明，這些是原粒子。但是，較佳地，使用以非常實質凝聚形式（即，以凝聚體和非凝聚粒子之和計為至少 80 重量%，通常是至少 90 重量%）存在的粒子。此比例可藉，例如，TEM 影像（TEM=穿透式電子顯微鏡）計數而得。

需明白的是，凝聚體是指，例如，經由燒結頸（sinter neck）連接的固態原粒子。此凝聚體進而合併形成其中凝聚體僅鬆散地彼此結合的黏聚體。黏聚體可僅藉引入低切變能量而再度裂解。

在高壓研磨之後，存在於分散體中的粒子（包括凝聚體和原粒子）之平均粒子直徑至多100奈米。以50至100奈米為佳，60至90奈米更佳。

存在於預分散體中的粒子之平均粒子直徑大於100奈米。此平均粒子直徑可為200奈米至數百微米，並包括原粒子、凝聚體和黏聚體。通常，此粒子直徑是10至500微米。其可藉，例如，動態光散射，測定。此預分散體可於明顯較分散體為低的切變速率製得。例如，可使用簡單攪拌器、溶解機或轉子/定子機。此預分散體基本上用於表面改性的二氧化矽粒子的任何黏聚體（其經由黏著力合併凝聚體而形成）解體之目的。

存在於預分散體中之表面改性的二氧化矽粒子可具有親水性或疏水性。

表面性質程度（親水至疏水）的一種測量指標係甲醇潤濕性。在甲醇潤濕性之測定中，各情況中，0.2克（±0.005克）的疏水性二氧化矽粒子稱入透明離心管中。8.0毫升的甲醇/水混合物（各者為10、20、30、40、50、60、70和80體積%甲醇）加至各個稱重的樣品。密封的管振盪30秒鐘，然後於2500分鐘<sup>-1</sup>離心5分鐘。讀取沉降體積，轉化成百分比並相對於甲醇含量（體積%）作圖。曲線的轉折點對應於甲醇潤濕度。甲醇潤濕度越高，二氧化矽粒子的疏水性越高。所用之表面改性的二氧化矽粒子的甲醇潤濕度以20至90為佳，40至80更佳。

根據本發明之方法中，基本上可以使用所有表面改性

的二氧化矽粒子，只要它們至少部分凝聚，經由 Si-O-Si 鍵結合至表面改性用的組份，且其表面上仍具有反應基即可。這些粒子的 BET 表面積通常是 30 至 400 平方米 / 克，以 80 至 350 平方米 / 克為佳，且以 150 至 270 平方米 / 克更佳。

特別地，可以使用藉熱解的二氧化矽粒子之表面改性處理而得之表面改性的二氧化矽粒子，即，藉火燄水解反應或火燄氧化反應而得者。也可以使用後續表面改性的類型。此表面改性的二氧化矽粒子的結構可藉機械作用和可能的後續研磨而改性。此結構可，例如，以球磨機或連續球磨機改性。後續研磨可以，例如，藉空氣噴注研磨機、有齒的碟研磨機或對轉圓盤研磨機（pin mill），進行。結構改性亦述於 EP-A-808880 和 DE-A-102006048509。

用以製造存在於預分散體中之表面改性的二氧化矽粒子的試劑係具有至少一種可與待改性的二氧化矽粒子之粒子表面上的反應基形成 Si-O-Si 鍵之官能基。

除了可以進入粒子的表面基團之化學鍵的官能基以外，改性劑通常亦具有分子團，此分子團在與表面改性劑結合之後，可或多或少地賦予粒子親水性或疏水性。

製備所用之表面改性的二氧化矽粒子中所用的表面改性劑以矽烷為佳。這些化合物的碳鏈可被 O、S 或 NH 基所中斷。可以使用一或多種改性劑。所用的矽烷具有至少一個無法水解的基團。

較佳的矽烷具有通式  $R_xSiY_{4-x}$  (I)，其中 x 值為 1、2 或 3，而 R 基團相同或不同且各者是無法水解的基團，Y 基

團相同或不同且各者是可水解的基團或羥基。

通式 (I) 中，可水解的 Y 基團，其相同或不同，是，  
例如，

-氫，

-鹵素，例如，F、Cl、Br 或 I，

-烷氧基，以 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基為佳，如甲氧基、乙氧基、  
正丙氧基、異丙氧基和丁氧基，

-芳氧基，以 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳氧基為佳，如苯氧基，

-醯氧基，以 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-醯氧基為佳，如乙醯氧基或丙醯氧  
基，

-烷羰基，以 C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-烷羰基為佳，如乙醯基。

較佳的可水解基團是鹵素、烷氧基和醯氧基。特別佳  
的可水解基團是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基，特別是甲氧基和乙氧基。

無法水解的 R 基團，其可相同或不同，係具有或不具  
有官能基的 R 基團。

不具有官能基之無法水解的 R 基團是，例如，

-烷基，以 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基為佳，如甲基、乙基、正丙基、  
異丙基、正丁基、二級丁基和三級丁基、戊基、己基、辛  
基或環己基；

經取代的烷基。

-烯基，以 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基為佳，如乙烯基、1-丙烯基、2-  
丙烯基和丁烯基，

-炔基，以 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基為佳，如乙炔基和炔丙基，

-芳基，以 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基為佳，如苯基和萘基，及相對



應的烷芳基和芳烷基，如甲苯基、苄基和苯乙基。

較佳的表面改性劑特別是  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、和  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

具有官能基之無法水解的 R 基團可以，例如，包含作為官能基之環氧基（如縮水甘油基或縮水甘油氧基）、羥基、醚、胺基、一烷胺基、二烷胺基、任意經取代的苯胺基、醯胺、羧基、丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯基、甲基丙烯醯氧基、巯基、氰基、烷氧基、異氰酸基、醛、烷羰基、酸酐或磷酸基。

具有官能基之無法水解的 R 基團的較佳例子是

-縮水甘油基或縮水甘油氧基 - ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -) 伸烷基，如  $\beta$ -縮水甘油氧乙基、 $\gamma$ -縮水甘油氧丙基、 $\delta$ -縮水甘油氧丁基、 $\epsilon$ -縮水甘油氧戊基、 $\omega$ -縮水甘油氧己基和 2-(3,4-環氧基環己基)乙基，

-(甲基)丙烯醯氧基 - ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )-伸烷基，如(甲基

) 丙烯醯氧基甲基、(甲基)丙烯醯氧基乙基、(甲基)丙烯醯氧基丙基或(甲基)丙烯醯氧基丁基，和

-3-異氰酸基丙基。

可使用之特定表面改性劑的例子是

$\gamma$ -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，

3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷，

3-異氰酸基丙基二甲基氧矽烷，

胺丙基三乙氧基矽烷，胺丙基三甲氧基矽烷，

胺甲基三乙氧基矽烷，胺甲基三甲氧基矽烷，

胺丙基三氧矽烷，

(N-環己基胺甲基)三乙氧基矽烷，

2-胺乙基-3-胺丙基三甲氧基矽烷，

N-(正丁基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷，

2-胺乙基-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷，

(3-胺丙基)二乙氧基甲基矽烷，

(3-胺丙基)乙基二乙氧基矽烷，

(3-甲基胺丙基)三甲氧基矽烷，

(胺乙基胺甲基)苯乙基三甲氧基矽烷，

(N,N-二乙基-3-胺丙基)三甲氧基矽烷，

(N,N-二甲胺基)二甲基氧矽烷，

(N,N-二甲胺基丙基)三甲氧基矽烷，

(N-乙醯基甘胺醯基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷，

(N-環己基胺甲基)甲基二乙氧基矽烷，

( N-環己基胺甲基 ) 三乙氧基矽烷 ,

( N-苯基胺甲基 ) 甲基二甲氧基矽烷 ,

( N-苯基胺甲基 ) 三甲氧基矽烷 ,

11-胺基十一基三乙氧基矽烷 ,

3- ( 1,3-二甲基亞丁基 ) 胺丙基三乙氧基矽烷 ,

3- ( 1-胺基丙氧基 ) -3,3-二甲基-1-丙烯基三甲氧基矽  
烷 ,

3- ( 2,4-二硝基苯基胺基 ) 丙基三乙氧基矽烷 ,

3- ( 2-胺乙基胺基 ) 丙基甲基二甲氧基矽烷 ,

3- ( 2-胺乙基胺基 ) 丙基三甲氧基矽烷 ,

3- ( 環己胺基 ) 丙基三甲氧基矽烷 ,

3- ( 胺基苯氧基 ) 丙基三甲氧基矽烷 ,

3- ( N-烯丙胺基 ) 丙基三甲氧基矽烷 ,

3- ( N-苯乙烯基甲基-2-胺乙基胺基 ) 丙基三甲氧基矽  
烷 ,

3- ( 苯胺基 ) 丙基三甲氧基矽烷 ,

3-胺丙基二異丙基乙氧基矽烷 ,

3-胺丙基二甲基乙氧基矽烷 ,

3-胺丙基甲基雙 ( 三甲基矽氧基 ) 矽烷 ,

3-胺丙基甲基二乙氧基矽烷 ,

3-胺丙基參 ( 甲氧基乙氧基乙氧基 ) 矽烷 ,

3-胺丙基參 ( 三甲基矽氧基 ) 矽烷 ,

4-胺丁基三乙氧基矽烷 , 胺苯基三甲氧基矽烷 ,

雙 ( 2-羥乙基 ) -3-胺丙基三乙氧基矽烷 ,

二乙胺基甲基三乙氧基矽烷，

N,N-二甲胺基甲基乙氧基矽烷，

N-(2-胺乙基)-3-胺基異丁基二甲基甲氧基矽烷，

N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷，

N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三乙氧基矽烷，

N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷，

N-(2-胺乙基)-11-胺基十一基三甲氧基矽烷，

N-(3-丙烯醯氧基-2-羥丙基)-3-胺丙基三乙氧基矽  
烷，

N-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基)-3-胺丙基三乙氧  
基矽烷，

N-(6-胺己基)胺丙基三甲氧基矽烷，

N-(羥乙基)-N-甲基胺丙基三甲氧基矽烷，

N-3-[(胺基(聚丙烯氧基))]胺丙基三甲氧基矽烷

正丁胺基丙基三甲氧基矽烷，

N-環己胺基丙基三甲氧基矽烷，

N-乙胺基異丁基甲基二乙氧基矽烷，

N-乙胺基異丁基三甲氧基矽烷，

N-甲基胺丙基甲基二甲氧基矽烷，

N-甲基胺丙基三甲氧基矽烷，

N-苯基胺基甲基三乙氧基矽烷，

苯基雙(二甲胺基)氮矽烷，

三級丁基胺丙基三甲氧基矽烷，

胺丙基矽烷三醇，

N-(2-胺乙基)-3-胺丙基矽烷三醇，

N-環己基胺甲基三乙氧基矽烷，

N-環己基胺甲基甲基二乙氧基矽烷，和

N-苯基胺甲基三甲氧基矽烷，

3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷，和

3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。

此外，存在於預分散體中的二氧化矽粒子亦可經矽基胺表面改性。需明白的是，矽基胺是指具有至少一個 Si-N 鍵且可與存在於二氧化矽粒子表面上的 Si-OH 基反應的化合物。其例子為乙烯基二甲基矽基胺、辛基二甲基矽基胺、苯基二甲基矽基胺、雙(二甲胺基二甲基矽基)乙烷、六甲基二矽氮烷、(N,N-二甲胺基)三甲基矽烷和雙(三氟丙基)四甲基二矽氮烷。也可以使用環狀矽氮烷。

適當的表面改性劑亦為環狀聚矽氧烷 D3、D4、D5 和其同系物，需明白的是，D3、D4 和 D5 是指具有 3、4 或 5 個 -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 型單元的環狀聚矽氧烷，例如，八甲基環四矽氧烷 (=D4)。亦可為 Y-O-[(RR'SiO)<sub>m</sub>-(R''R'''SiO)<sub>n</sub>]<sub>u</sub>-Y 型的聚矽氧烷或聚矽氧油，其中

$m=0、1、2、3、\dots\infty$ ，以  $=0、1、2、3、\dots 100000$  為佳，

$n=0、1、2、3、\dots\infty$ ，以  $=0、1、2、3、\dots 100000$  為佳，

$u=0、1、2、3、\dots\infty$ ，以  $=0、1、2、3、\dots 100000$  為

佳，

$Y = \text{CH}_3$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ， $n=2-20$ ； $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ， $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ， $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ， $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ ， $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ ， $n=2-20$ ，

$\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$ 各者獨立地為烷基，如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ， $n=1-20$ ；芳基，如苯基和經取代的苯基； $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ ； $\text{H}$ 。聚矽氧烷或聚矽氧油通常經熱活化而用於表面改性。

可用於預分散體中之適當之表面改性的二氧化矽粒子為市售材料 AEROSIL<sup>®</sup> R104、AEROSIL<sup>®</sup> R106、AEROSIL<sup>®</sup> R202、AEROSIL<sup>®</sup> R805、AEROSIL<sup>®</sup> R812、AEROSIL<sup>®</sup> R812 S、AEROSIL<sup>®</sup> R972、AEROSIL<sup>®</sup> R974、AEROSIL<sup>®</sup> R8200、AEROXIDE<sup>®</sup> LE-1和 AEROXIDE<sup>®</sup> LE-2、AEROSIL<sup>®</sup> R9200、AEROSIL<sup>®</sup> R8200 和 AEROSIL<sup>®</sup> R7200，皆得自 Evonik Degussa。

以預分散體計之表面改性的二氧化矽粒子的使用比例取決於包括粒子的改性類型、溶劑類型和有機矽化合物類型的因素。通常，此比例將在1至50重量%的範圍內。較佳範圍由10至40重量%，特別佳的範圍由15至30重量%。

此預分散體進一步包含一或多種具有至少一個矽-碳鍵和至少一種可與二氧化矽粒子的反應基反應而形成共價 Si-O-Si 鍵之官能基的有機矽化合物。

此有機矽化合物與已指定作為本發明之方法中所用之表面改性的二氧化矽粒子之製造時的表面改性劑之化合物相同。

通式  $R_xSiY_{4-x}$  (I) 的矽烷 (其中無法水解的基團不帶有任何官能基, 例如, 三甲基氯矽烷和三甲基乙氧基矽烷) 得到最佳結果。矽基胺亦特別適合。此處特別可提到的是六甲基二矽氮烷和 (N,N-二甲胺基) 三甲基矽烷。

基本上, 已用以製造存在於預分散體中之二氧化矽粒子的表面改性劑與有機矽化合物可相同或不同。例如, 此預分散體, 根據本發明, 可包含由二氧化矽粒子與六甲基二矽氮烷之反應得到之表面改性的二氧化矽粒子及作為有機矽化合物的六甲基二矽氮烷。同樣可能的, 根據本發明, 預分散體包含自二氧化矽粒子與二甲基二氯矽烷之反應得到之表面改性的二氧化矽粒子及作為有機矽化合物的六甲基二矽氮烷。

有機矽化合物的比例以所用之表面改性的二氧化矽粒子計為 0.01 至 10 重量% 較佳, 且 0.1 至 3 重量% 更佳。當有機矽化合物的完全轉化視為重要時, 所須比例可由初步試驗定出 (例如, 藉超離心分離液和固相, 及定出有機矽化合物在溶液中之濃度)。

此外, 根據本發明之方法所用的預分散體之液相包含一或多種溶劑和一或多種矽化合物。

此溶劑通常為有機溶劑。以烷、芳族物、醇、多元醇的一烷基醚、酯、醚和酮為佳。

適當的烷和芳族物可為: 戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、石油醚、苯、甲苯、二甲苯、芳族物之混合物。

適當的醇可為: 甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁

醇、異丁醇、二級丁醇、三級丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、二級戊醇、三級戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、二級己醇、2-乙基丁醇、二級庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、二級辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、二級十一醇、三甲基壬醇、二級十四醇、二級十七醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苯甲醇、二丙酮醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、己二醇、辛二醇、三乙二醇、三丙二醇和丙三醇。

適當之多元醇的一烷基醚可為：

乙二醇一甲醚，  
 乙二醇一乙醚，  
 乙二醇一丙醚，  
 乙二醇一丁醚，  
 乙二醇一己醚，  
 乙二醇一苯醚，  
 乙二醇一-2-乙基丁醚，  
 二乙二醇一甲醚，  
 二乙二醇一乙醚，  
 二乙二醇一丙醚，  
 二乙二醇一丁醚，  
 二乙二醇一己醚，  
 丙二醇一甲醚，



丙二醇一乙醚，  
丙二醇一丙醚，  
丙二醇一丁醚，  
二丙二醇一甲醚，  
二丙二醇一乙醚，和  
二丙烯甘醇一丙醚。

適當的酯可為：碳酸二乙酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸二級丁酯、乙酸正戊酯、乙酸二級戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苄酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、

乙二醇一甲醚乙酸酯、  
二乙二醇一甲醚乙酸酯、  
二乙二醇一乙醚乙酸酯、  
二乙二醇一正丁醚乙酸酯、  
丙二醇一甲醚乙酸酯、  
丙二醇一乙醚乙酸酯、  
丙二醇一丙醚乙酸酯、  
丙二醇一丁醚乙酸酯、  
二丙二醇一甲醚乙酸酯、

二丙二醇一乙醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、乙酸甲氧基三甘酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二

乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯和酞酸二乙酯。

適當的醚可為：二丙醚、二異丙醚、二噁烷、四氫呋喃、四氫吡喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚和二乙二醇二丙醚。

適當的酮可為：丙酮、甲乙酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙酮、甲基異丁基酮、甲基正戊基酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二-1-丁酮、三甲基壬酮、環己酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、乙醯基丙酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、3,5-辛二酮、2,4-壬二酮、3,5-壬二酮、5-甲基-2,4-己二酮和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

特別佳的溶劑選自甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、正丁醇、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、石油醚。

如果後續之移除分散體的液相之程序步驟係藉噴霧乾燥進行，則使用揮發性溶劑或揮發性溶劑之混合物為宜。需明白的是，揮發性溶劑是指蒸發數為50或更低，以5至35為佳之溶劑。所用之參考物是蒸發數為1的二乙醚。

預分散體中的溶劑比例可為50至98重量%。此比例基本上是60至95重量%。

本發明中，基本上，預分散體施以高壓研磨。此高壓研磨的進行方式可以，例如，將預分散體置於50至500MPa

壓力下並通過噴嘴（例如孔或縫隙噴嘴）而減壓，噴嘴的孔直徑或縫隙寬度為0.05至1毫米，以0.1至0.5毫米為佳，且噴嘴之孔的長度／直徑比或縫隙的深度／縫隙寬度比為1至10。一些情況中，此類型的分散體中，必須移除粗粒（例如藉過濾或沉降）。

根據本發明之方法的體系，較佳的是，預分散體分成至少兩個次流，且該次流係置於壓力下，且分別通過噴嘴而減壓至共同碰撞點。

次流噴注的速率是至少300米·秒<sup>-1</sup>，以400至1000米·秒<sup>-1</sup>之一者為佳，且600至900米·秒<sup>-1</sup>之一者最佳。需明白的是，速率是指次流在噴嘴通道中的速率。此定義為每個噴嘴的體積流率（單位是立方米·秒<sup>-1</sup>）與噴嘴孔面積（單位是平方米）的商。孔的直徑通常是0.1至1毫米，以0.2至0.4毫米為佳。

根據本發明之方法進一步含括移除分散體的液相。此可藉，例如，蒸餾、過濾或離心，進行。液相之移除不須完全。因此，藉根據本發明之方法得到之表面改性的二氧化矽粒子仍具有黏附的溶劑。需要時，可接著進行乾燥步驟。同樣地，移除液相之後得到的粒子可以適當溶劑清洗，及之後藉，例如，過濾或離心，而移除。

發現用以移除液相的適當方法係噴霧乾燥和冷凍乾燥。噴霧乾燥得到特別良好的結果。此情況中，分散體藉惰性氣體噴霧通過噴嘴而進入受熱的乾燥槽，及移除揮發性構份。此體系中，所用分散體應不包含任何非揮發性構份

。如最初已述者，分散體的液相包括蒸發數為50或更低（以5至35為佳）的揮發性溶劑。這些可較佳地為己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、石油醚混合物、苯、甲苯、二甲苯、芳族混合物、甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇和它們的混合物。

移除液相之後得到的粒子具有低裝填密度（tamped density），其通常不會比所用的二氧化矽粒子大超過50%。例如，高壓研磨之後得到的分散體（其包含經六甲基二矽氮烷表面改性且BET表面積為200至240平方米/克之熱解的二氧化矽、六甲基二矽氮烷和乙醇），在噴霧乾燥之後的裝填密度僅55克/升。

本發明進一步提供一種表面改性的二氧化矽粒子，其為凝聚體和/或單離的個別粒子形式，在各種情況的平均粒子之直徑至多100奈米，而其可藉根據本發明之方法得到。此處，需明白的是，“可再分散”是指表面改性的二氧化矽粒子即使於低切變速率可摻入分散體中，例如，藉攪拌（有齒的盤）。

本發明進一步提供本發明之表面改性的二氧化矽粒子於調色劑粉末、聚矽氧橡膠、黏著劑和耐刮表面塗料上之用途。

#### 【實施方式】

藉溶解機製造預分散體，此預分散體含有以預分散體計為15重量% AEROSIL<sup>®</sup> R812 S (Evonik Degussa)和以

AEROSIL® R812 S計為1重量%六甲基二矽氮烷，在乙醇中。然後，此預分散體分成三個次流，並置於壓力下，次流通過鑽石噴嘴而減壓至共同碰撞點，每一次流的角度為120°且速率為70米·秒<sup>-1</sup>。

所得分散體的中間粒子直徑為86奈米。

在切變範圍由0.1至1000秒<sup>-1</sup>時，黏度是如下：

切變速率	黏度(23°C)
秒 <sup>-1</sup>	mPa·s
0.1	147.6
0.1374	68.13
0.1887	42.24
0.2593	27.73
0.3562	22.4
0.6723	19.25
0.9237	15.36
1.269	15.59
11.72	13.45
108.3	11.37
1000	9.052

然後噴霧乾燥此分散體。所得粒子的裝填密度是55克/升。粒子藉溶解機摻入乙醇中。平均粒子直徑，88奈米，與自分散體得到的值實際上相同。據此，其為奈米規格之可再分散的粉末。

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98124091

CO1B  $\frac{37}{18}$  (2006.01)

※申請日：98年07月16日

※IPC分類：

CO9C  $\frac{1}{30}$  (2006.01)

CO8K  $\frac{3}{36}$  (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

CO9I  $\frac{1}{2}$  (2006.01)

可再分散之表面改性的二氧化矽粒子之製法

CO9J  $\frac{1}{4}$  (2006.01)

Process for preparing redispersible surface-modified silicon dioxide particles

G03G  $\frac{9}{47}$  (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種平均粒子直徑至多100奈米之表面改性的二氧化矽粒子之製法，其包含下列步驟

- a) 提供預分散體
- b) 使預分散體經高壓研磨以形成分散體
- c) 移出分散體的液相，

其中該預分散體包含

a1) 表面改性的二氧化矽粒子，其

- 至少部分凝聚，
- 經由Si-O-Si鍵結合至表面改性用的組份，和
- 表面上仍具有反應基，

a2) 一或多種有機矽化合物，其

- 具有至少一矽-碳鍵，和

- 具有至少一種可與反應基反應而形成共價Si-

O-Si鍵之官能基，和

a3) 一或多種溶劑。

本發明亦有關係藉此方法而得之可再分散之表面改性的二氧化矽粒子，以及這些二氧化矽粒子在調色劑粉末、聚矽氧橡膠、黏著劑和耐刮表面塗料上之用途。

### 三、英文發明摘要：

Process for preparing surface-modified silicon dioxide particles with a mean particle diameter of at most 100 nm, comprising the steps of

- a) providing a predispersion
- b) high-pressure grinding of the predispersion to form a dispersion
- c) removing the liquid phase of the dispersion, the predispersion comprising
  - a1) surface-modified silicon dioxide particles which
    - are at least partly aggregated,
    - are bonded to the surface-modifying component via Si-O-Si bonds and
    - still have reactive groups on their surface,
  - a2) one or more organosilicon compounds which
    - have at least one silicon-carbon bond and
    - at least one functional group which can react with the reactive groups to form a covalent Si-O-Si bond, and
  - a3) one or more solvents.

Redispersible, surface-modified silicon dioxide particles obtainable by this process. Use of these in toner powders, silicone rubber, adhesives and scratch-resistance surface coatings.

**七、申請專利範圍：**

1. 一種平均粒子直徑至多100奈米之表面改性的二氧化矽粒子之製法，其包含下列步驟

- a) 提供預分散體
- b) 使預分散體經高壓研磨以形成分散體
- c) 移出分散體的液相，

其中該預分散體包含

- a1) 表面改性的二氧化矽粒子，其
  - 至少部分凝聚，
  - 經由Si-O-Si鍵結合至表面改性用的組份，和
  - 表面上仍具有反應基，
- a2) 一或多種有機矽化合物，其
  - 具有至少一矽-碳鍵，和
  - 具有至少一種可與反應基反應而形成共價Si-

O-Si鍵之官能基，和

- a3) 一或多種溶劑。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用之該表面改性的二氧化矽粒子係由高熱所產生的。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該表面改性的二氧化矽粒子的使用比例以預分散體計係1至50重量%。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中所用的該有機矽化合物係矽烷基胺。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中有機矽化合物的比例以所用之表面改性的二氧化矽粒子計為0.01至10重



量 %。

6.如申請專利範圍第1項之方法，其中所用的溶劑係一或多種有機揮發性溶劑。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其中進行該高壓研磨的方式係使得預分散體分成至少兩個次流，該次流係置於壓力下，且分別藉由噴嘴而減壓至共同碰撞點。

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中次流噴注的速率是至少  $300 \text{米} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。

9.如申請專利範圍第1項之方法，其中藉噴霧乾燥而移除液相。

10.一種表面改性的二氧化矽粒子，其可藉申請專利範圍第1至9項中任一項之方法得到。

11.一種使用如申請專利範圍第10項之表面改性的二氧化矽粒子於調色劑粉末、聚矽氧橡膠、黏著劑和耐刮表面塗料上之用途。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無