



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130957** (13) **C2**
(51) МПК
C01B 33/18 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2023 04210	(72) Винахідник(и):	Гісселер Марайке (DE), Менцель Франк (DE), Лігін Александер (DE), Гольхерт Райнер (DE)
(22) Дата подання заявки:	19.01.2022	(73) Володілець (володільці):	ЕВОНІК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	25.06.2026	(74) Представник:	Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	21156545.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2010/0025373 A1, 04.02.2010 ZHURAVLEV L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2000. Vol. 173. P. 1-38 DE 10342827 A1, 17.03.2005 US 2007299203 A1, 27.12.2007 US 4664679 A, 12.05.1987 DE 2123233 A1, 30.11.1972
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11.02.2021		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	13.12.2023, Бюл.№ 50		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	24.06.2026, Бюл.№ 25		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2022/051095, 19.01.2022		

(54) ПОРОШОК КОЛОЇДНОГО ОКСИДУ КРЕМНІЮ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВКАЗАНОГО ПОРОШКУ ТА КОМПОЗИЦІЯ, ЩО МІСТИТЬ ВКАЗАНИЙ ПОРОШОК

(57) Реферат:

Спосіб одержання порошку колоїдного оксиду кремнію зі зниженою щільністю силанольних груп, що включає піддавання порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею зі щільністю силанолу d_{SiOH} , яка становить щонайменше $1,2 \text{ SiOH/nm}^2$, і розміром частинок d_{90} , що становить не більше ніж 10 мкм, термічній обробці за температури від 350 до 1250 °C протягом періоду від 5 хв до 5 год, причому температура і тривалість термічної обробки вибрані таким чином, щоб d_{SiOH} оксиду кремнію зменшився на 10-70 % відносно d_{SiOH} використовуваного термічно необробленого оксиду кремнію, де термічну обробку виконують під час руху порошку колоїдного оксиду кремнію з подальшою необов'язковою обробкою поверхні. Порошки колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою та модифікованою поверхнею, одержані цим способом.

UA 130957 C2

Галузь техніки, до якої належить винахід

Даний винахід стосується порошків колоїдного оксиду кремнію з відносно невеликим розміром частинок і зниженою щільністю силанольних груп, способу їх одержання та застосування.

5 Передумови створення винаходу

Порошки оксиду кремнію, зокрема порошки колоїдного оксиду кремнію, є дуже корисними добавками для багатьох різних варіантів застосування. Як приклади деяких із таких варіантів застосування можна назвати наступні: оксид кремнію може бути застосований як засоби для модифікації реологічних властивостей або засоби проти осадження для фарб, покриттів, силіконів та інших рідких систем. Порошки оксиду кремнію можуть поліпшувати текучість порошків або оптимізувати механічні або оптичні властивості композицій на основі силіконів, а також бути застосованими як наповнювачі для фармацевтичних або косметичних препаратів, адгезивів або герметиків, тонерів та інших композицій.

Одна з найважливіших властивостей матеріалів, які містять оксид кремнію, що визначає їх придатність для конкретного застосування, пов'язана з їхньою щільністю силанольних груп, тобто кількістю вільних силанольних груп (SiOH) у перерахунку на площу поверхні оксиду кремнію. Необроблені види оксиду кремнію є гідрофільними внаслідок присутності полярних силанольних груп на їхній поверхні. Силанольні групи на поверхні видів оксиду кремнію можуть утворювати водневі зв'язки одна з одною та зі зв'язувальними засобами, що містять гідроксильні групи, наприклад, з кінцевими дигідроксиполідиметилсилоксанами. Наслідком такої взаємодії наповнювача з полімером може бути небажане збільшення в'язкості, зміна температури склування і кристалізаційних властивостей складів з оксидом кремнію.

З іншого боку, колоїдні види оксиду кремнію з високою щільністю силанольних груп мають тенденцію поглинати значні кількості води, збільшуючи вологість таких видів оксиду кремнію. Однак у деяких варіантах застосування, наприклад, як добавки до компонентів літій-іонних акумуляторних батарей, наприклад в сепараторах, електродах, електроліті, присутність води небажана. Отже, у KR20150099648 розкриті розділові мембрани, вкриті частинками оксиду кремнію, модифікованими вінільними групами, які можуть бути використані в літій-іонній акумуляторній батареї з гель-полімерним електролітом. Вода, присутня в таких добавках на основі оксиду кремнію, реагує з деякими чутливими до води компонентами літій-іонної акумуляторної батареї, наприклад LiPF_6 , що часто міститься в електроліті, і це призводить до його розкладання і вивільнення хімічно активних речовин, таких як HF , що сприяє дезактивації таких батарей. Відповідно, у разі таких варіантів застосування, де задіяні чутливі до води компоненти, потрібні або можуть бути корисними оксиди кремнію зі зниженою щільністю силанольних груп.

Опис попереднього рівня техніки

Залежно від природи гідрофільного оксиду кремнію можна спостерігати щільність силанольних груп, що становить приблизно $2\text{--}15 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$ площі поверхні.

Один із типових підходів до зменшення щільності силанольних груп в оксидах кремнію полягає в тому, щоб щонайменше частково вкрити вільні силанольні групи органічними силановими групами. Отже, в EP 1433749 A1 описано одержання частково гідрофобних видів оксиду кремнію із щільністю силанольних груп $0,9\text{--}1,7 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$ поверхні частинок. Одержання таких частково гідрофобних частинок проводили з застосуванням зменшеної кількості $0,015\text{--}0,15$ ммоль силану на г оксиду кремнію з площею поверхні за методом BET $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

У DE 2123233 описаний спосіб одержання дрібнодисперсного діоксиду кремнію з щільністю силанольних груп понад $1,18 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$ поверхні частинок.

У DE 1767226 розкрито спосіб виробництва дрібнодисперсного оксиду кремнію шляхом нагрівання пірогенного оксиду кремнію у псевдозрідженому шарі.

Цілеспрямоване зменшення щільності силанольних груп у гідрофільних оксидах кремнію зустрічається рідше.

Один із поширених способів описаний в US 4664679, де розкрита обробка поверхні кремнієвого ангідриду шляхом реакції силанольних груп із різними сполучними засобами.

В US 2016/0355685 A1 описано золь-гель спосіб одержання оксидів кремнію шляхом гідролізу тетраметоксисилану з подальшим висушуванням і прожарюванням одержаних продуктів за 1050°C протягом 1 години в електричній печі для одержання видів оксиду кремнію з відносно низькою площею поверхні за методом BET $2\text{--}35 \text{ m}^2/\text{g}$, подрібнення одержаних грубих частинок і гідрофобізації їх силаном.

В US 2866716 розкрито спосіб модифікації поверхні субстрату колоїдного оксиду кремнію з вільними силанольними групами, що включає нагрівання субстрату оксиду кремнію за температури $300\text{--}700^\circ\text{C}$ до тих пір, поки його питома поверхня не зменшиться до менш ніж

85 % від початкового значення, але щільність силанольних груп в термічно обробленому оксиді кремнію не буде меншою, ніж приблизно 2 OH/нм².

В EP 1860066 A2 описано одержання осаджених видів оксиду кремнію із залишковим вмістом води зазвичай 3,5 ваг. % і щільністю силанольних груп приблизно 2,7 OH/нм², одержаних за допомогою висушування розпиленням осаджених видів оксиду кремнію з подальшим нагріванням у реакторі із псевдозрідженим шаром за 450 °C і розмелюванням.

Як осаджені, так і колоїдні види оксиду кремнію зазвичай одержують у водному середовищі, і тому вони мають відносно високий вміст води і часто високу щільність силанольних груп. Такі типи оксиду кремнію менш придатні для одержання видів оксидів кремнію зі зниженою щільністю груп оксиду кремнію, ніж колоїдні види оксиди кремнію. Завдяки процесу виробництва за високих температур колоїдні види оксиди кремнію мають відносно низьку щільність силанольних груп, зазвичай 2,2-3,0 SiOH/нм², і є кращими прекурсорами для видів оксиду кремнію зі зниженою щільністю силанольних груп.

Щільність силанольних груп у колоїдних оксидах кремнію можна надійно виміряти способом, що включає реакцію оксиду кремнію з алюмогідридом літію, як описано в Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 125, No. 1 (1988), pp 61-68. Як типові гідрофільні види оксиду кремнію (Aerosil®OX 50, BET=50 м²/г, Aerosil®130, BET=129 м²/г, Aerosil®150, BET=155 м²/г, Aerosil®200, BET=196 м²/г, Aerosil®300, BET=303 м²/г, Aerosil®380, BET=372 м²/г), так і види оксиду кремнію (гідрофобні) з обробленою поверхнею (Aerosil®R 972, BET=102 м²/г, Aerosil®R 812, BET=245 м²/г) були проаналізовані за цим способом, що вказує на типові значення щільності силанольних груп приблизно 2,0-2,5 OH/нм² у випадку гідрофільних видів оксиду кремнію і 0,53-0,54 OH/нм² у випадку гідрофобних видів оксиду кремнію.

З US 3873337 відомо, що колоїдні види оксиду кремнію обробляють за 700-1000 °C у псевдозрідженому шарі сухим потоком інертного газу протягом 1-60 секунд для видалення фізично зв'язаної води перед гідрофобізацією диметилдихлорсиланом. Через дуже короткий час висушування на даній стадії можна видалити лише слабо зв'язану воду, при цьому силанольні групи оксиду кремнію не зачіпаються. Насправді в цьому процесі бажана максимально можлива щільність силанольних груп гідрофільного прекурсор для досягнення високого ступеня гідрофобізації диметилдихлорсиланом. Отже, в US 3873337 не розкрито одержання гідрофільних порошків оксиду кремнію зі зниженою щільністю силанольних груп.

У JP 2014055072 A описано одержання аморфних видів оксиду кремнію з площею поверхні за методом BET від 50 до 400 м²/г і щільністю силанольних груп приблизно 2,5 OH/нм² за способом парової фази, наприклад пірогенним способом. Такі порошки оксиду кремнію змішують зі зв'язувальним засобом і розчинником, і за нагрівання за 100-500 °C в атмосфері газу, що містить кисень, із них утворюють формовані тіла, такі як гранули. Одержані у такий спосіб формовані тіла прожарюють за 600-1200 °C протягом 30 хв - 24 год. з одержанням механічно стабільних спечених тіл в діапазоні розмірів у мм із щільністю в діапазоні 0,55-2,09 г/см³. У JP 2014055072 A не розкрито одержання жодного порошку оксиду кремнію.

З рівня техніки добре відомо, як термічно обробляють спресовані гранули або фрагменти оксиду кремнію з одержанням спечених формованих тіл. Отже, у WO 2009/007180 A1 розкрито спосіб одержання склоподібних гранул оксиду кремнію, де порошок колоїдного оксиду кремнію ущільнюють до гранул, які в подальшому подрібнюють до фрагментів з розміром частинок 100-800 мкм і щільністю 300-600 г/л при трамбуванні. Останні нагрівають за 600-1100 °C в атмосфері, придатній для видалення гідроксильних груп, і потім спікають за 1200-1400 °C. У даній патентній заявці не розкриваються порошки з малим розміром частинок.

Задача та її вирішення

Належна здатність до диспергування і тиксотропні властивості наповнювачів із колоїдного оксиду кремнію в різних композиціях, наприклад в силіконах або композиціях із нестачею, мають велике значення для багатьох варіантів застосування. Здатність до диспергування головним чином пов'язана з розміром частинок оксиду кремнію та їх агрегацією та агломерацією в композиції. Тиксотропні властивості оксиду кремнію залежать від агрегації та агломерації, а також від щільності силанольних груп в оксиді кремнію. Зменшення вмісту силанольних груп за термічної обробки, як відомо з рівня техніки, часто супроводжується значним зменшенням площі поверхні за методом BET й агломерацією частинок. Отже, важко досягти значного зменшення щільності силанольних груп у гідрофільних видах оксиду кремнію й водночас зберегти незмінною площу поверхні за методом BET, малий розмір частинок оксиду кремнію та вузький розподіл частинок за розмірами. Тому досить складно одночасно досягти належної здатності до диспергування наповнювачів із колоїдного оксиду кремнію і низького підвищення в'язкості (ефекту загущення) у композиціях, наповнених такими видами оксиду кремнію.

З іншого боку, вміст вологи як у гідрофільних видах колоїдного оксиду кремнію, так і в видах

колоїдного оксиду кремнію з обробленою поверхнею, зокрема гідрофобних, повинен бути зменшений для можливості їх використання у деяких чутливих до води варіантах застосування, наприклад, в літій-іонних акумуляторних батареях.

Отже, технічною задачею, на вирішення якої спрямований даний винахід, є забезпечення порошку колоїдного оксиду кремнію з високою здатністю до диспергування, низьким підвищенням в'язкості у композиціях і низьким вмістом води, а також способу, придатного для ефективного виготовлення таких порошоків оксиду кремнію.

У даному винаході передбачено спосіб одержання порошку колоїдного оксиду кремнію, що включає

стадію А) - піддавання порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею з числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить щонайменше $1,2 \text{ SiOH/nm}^2$, як визначено за реакцією з алюмогідридом літію, і

розміром частинок d_{95} , що становить не більше ніж 10 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) у водній дисперсії оксиду кремнію з вмістом 5 % за вагою після 120 секунд ультразвукової обробки за 25 °C,

термічній обробці за температури від 350 °C до 1250 °C протягом періоду від 5 хв до 5 год., де температура і тривалість термічної обробки вибрані таким чином, що d_{SiOH} оксиду кремнію зменшується на 15 % - 70 % відносно d_{SiOH} використовуваного, термічно необробленого оксиду кремнію, і

де термічну обробку здійснюють під час руху порошку колоїдного оксиду кремнію.

Несподівано було виявлено, що процес за даним винаходом дозволяє одержувати порошки колоїдного оксиду кремнію з особливо низьким вмістом води, зберігаючи при цьому агрегатний розмір частинок на дуже низьких рівнях, тобто зберігаючи термічно оброблені частинки оксиду кремнію здатними до належного диспергування в різних композиціях. Крім того, за допомогою цього способу були одержані термічно оброблені частинки колоїдного оксиду кремнію з відносно вузьким розподілом частинок за розмірами. Одержані матеріали, так само як і вихідні матеріали для їх одержання, характеризуються низькою трамбувальною щільністю. Цей факт дозволяє використовувати такі термічно оброблені матеріали у всіх сферах застосування, де особливо необхідна низька трамбувальна щільність колоїдних оксидів кремнію, наприклад, як наповнювачі або поліпшувачі сипучості.

Спосіб одержання порошку оксиду кремнію

Оксид кремнію з необробленою поверхнею, що використовується на стадії А) способу

Термін "порошок" у контексті даного винаходу охоплює дрібнодисперсні частинки, тобто такі, що мають середній розмір частинок d_{50} зазвичай менше ніж 50 мкм, переважно менше ніж 10 мкм.

Термін "необроблена поверхня" у контексті даного винаходу стосується гідрофільних видів оксиду кремнію, поверхня яких не була модифікована за допомогою обробки будь-якими засобами для обробки поверхні.

Такі види оксиду кремнію з необробленою поверхнею зазвичай мають низький вміст вуглецю, зазвичай менше ніж 1 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,5 % за вагою, як визначено елементним аналізом відповідно до EN ISO3262-20:2000 (розділ 8). Досліджуваний зразок зважують у керамічний тигель, забезпечений добавками для горіння, та нагрівають в індукційній печі під потоком кисню. Присутній вуглець окиснюється до CO_2 . Кількість газу CO_2 кількісно визначають за допомогою інфрачервоних детекторів. Зазначений вміст вуглецю стосується всіх компонентів оксиду кремнію, що містять вуглець, за винятком негорючих в умовах випробувань сполук, таких як, наприклад, карбід кремнію.

Змочуваність метанолом таких колоїдних видів оксиду кремнію з необробленою поверхнею зазвичай становить менше ніж 20 %, переважно менше ніж 10 %, більш переважно менше ніж 5 %, більш переважно приблизно 0 % за об'ємом метанолу в суміші метанол/вода.

Ступінь гідрофільності порошку оксиду кремнію можна визначити за його змочуваністю метанолом, як це детально описано, наприклад, в WO2011/076518 A1, стор. 5-6. У чистому метанолі гідрофільний порошок оксиду кремнію повністю відокремлюється від метанолу, не змочуючись розчинником. У чистій воді, навпаки, гідрофільний оксид кремнію розподіляється по всьому об'єму розчинника; відбувається повне змочування. Під час вимірювання змочуваності гідрофільного порошку оксиду кремнію метанолом досліджуваний зразок оксиду кремнію змішують із різними сумішами метанол/вода і визначають максимальний вміст метанолу, за якого все ще не відбувається відділення оксиду кремнію, тобто 100 % використаного оксиду кремнію залишається добре розподіленим у досліджуваній суміші. Даний вміст метанолу у суміші метанол/вода у % за об'ємом називається змочуваністю метанолом. Чим нижча змочуваність метанолом, тим вища гідрофільність досліджуваного порошку оксиду кремнію.

Колоїдний оксид кремнію з необробленою поверхнею, який застосовують на стадії А) способу за даним винаходом, переважно характеризується числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить щонайменше 1,3 SiOH/нм², більш переважно щонайменше 1,4 SiOH/нм², більш переважно щонайменше 1,5 SiOH/нм², більш переважно щонайменше 1,5-3,0 SiOH/нм², як визначено за реакцією з алюмогідридом літію.

Кількість d_{SiOH} силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET, яку також називають щільністю силанольних груп, вираженою в кількості SiOH-груп на нм², можна визначити способом, детально описаним у документі EP 0725037 A1: сторінка 8, рядок 17 - сторінка 9, рядок 12, за допомогою реакції порошку оксиду кремнію з алюмогідридом літію. Цей спосіб також описано в Journal of Colloid and Interface Science, vol. 125, no. 1, (1988), pp. 61-68.

Силанольні (SiOH) групи оксиду кремнію піддають реакції з алюмогідридом літію (LiAlH₄), визначають кількість газоподібного водню, що утворюється під час цієї реакції, і, отже, кількість силанольних груп у зразку n_{SiOH} (у ммоль SiOH/г). Використовуючи відповідну площу поверхні за методом BET (у м²/г) досліджуваного матеріалу, вміст силанольних груп у ммоль SiOH/г можна легко перевести у число d_{SiOH} силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET:

$$d_{SiOH} [SiOH/нм^2] = (n_{SiOH} [ммоль SiOH/г] \times N_A) / (BET [м^2/г] \times 10^{21}),$$

де N_A являє собою число Авогадро ($\sim 6,022 \times 10^{23}$).

Колоїдний оксид кремнію з необробленою поверхнею, який застосовують на стадії А) способу за даним винаходом, може характеризуватись площею поверхні за методом BET більше 20 м²/г, більш переважно від 20 м²/г до 600 м²/г, більш переважно від 30 м²/г до 500 м²/г, ще більш переважно від 40 м²/г до 400 м²/г. Питому площу поверхні, яку також називають просто площею поверхні за методом BET, можна визначити відповідно до DIN 9277:2014 шляхом адсорбції азоту відповідно до методу Брунауера-Еммета-Теллера.

Термін "оксид кремнію" у контексті даного винаходу стосується індивідуальної сполуки (оксид кремнію, SiO₂), змішаних оксидів на основі оксиду кремнію, легованих оксидів на основі оксиду кремнію або їх сумішей. "На основі оксиду кремнію" означає, що відповідний матеріал, який містить оксид кремнію, містить щонайменше 70 % за вагою, переважно щонайменше 80 % за вагою, більш переважно щонайменше 90 % за вагою, ще більш переважно щонайменше 95 % за вагою, найбільш переважно щонайменше 98 % за вагою оксиду кремнію.

"Колоїдні" види оксиду кремнію, також відомі як "пірогенні" або "пірогенно вироблені" види оксиду кремнію, одержують за допомогою пірогенних способів, таких як гідроліз у полум'ї або полум'яне окиснення. Це передбачає окиснення або гідроліз вихідних матеріалів, що піддаються гідролізу або окисненню, зазвичай у водневому/кисневому полум'ї. Вихідні речовини, що використовуються для пірогенних способів, включають органічні та неорганічні речовини. Зокрема придатним є тетрахлорид кремнію. Одержаний у такий спосіб гідрофільний оксид кремнію є аморфним. Види колоїдного оксиду кремнію зазвичай знаходяться в агрегованій формі. Під "агрегованими" розуміють, що так звані первинні частинки, які утворюються спочатку в процесі утворення, стають міцно зв'язаними одна з одною пізніше в реакції, утворюючи тривимірну мережу. Первинні частинки практично не містять пор і мають вільні гідроксильні групи на своїй поверхні. Такі гідрофільні види оксиду кремнію можна, за потреби, гідрофобізувати, наприклад, за допомогою обробки реакційноздатними силанами.

Відомо, що пірогенні змішані оксиди можна одержати шляхом одночасної реакції щонайменше двох різних джерел металів у вигляді летких сполук металів, наприклад хлоридів, у полум'ї H₂/O₂. Усі компоненти одержаних у такий спосіб змішаних оксидів зазвичай розподілені однорідно у всьому змішаному оксидному матеріалі, на відміну від інших видів матеріалів, таких як механічні суміші кількох оксидів металів, леговані оксиди металів тощо. В останньому випадку, наприклад, у суміші кількох оксидів металів можуть бути присутні відокремлені домени відповідних чистих оксидів, які визначають властивості таких сумішей.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею, що використовується у способі за даним винаходом, може характеризуватися середнім розміром первинних частинок d_{50} від 5 нм до 50 нм, переважно від 5 нм до 40 нм.

Середній розмір первинних частинок d_{50} можна визначити методом просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ). Для обчислення репрезентативного середнього значення d_{50} необхідно проаналізувати щонайменше 100 частинок.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею, що використовується у процесі за даним винаходом, характеризується розміром частинок d_{90} не більше ніж 10 мкм, переважно не більше ніж 5 мкм, більш переважно не більше ніж 3 мкм, більш переважно не більше ніж 2 мкм, більш переважно не більше ніж 1 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C для дисперсії оксиду кремнію у воді з вмістом 5 % за вагою. Одержаний вимірний розподіл частинок за розмірами

застосовують для визначення значення d_{90} , що відображає розмір частинок, який не перевищує 90 % всіх частинок. Вищезгаданий розмір частинок d_{90} стосується розміру частинок агрегованих і агломерованих частинок колоїдного оксиду кремнію.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з обробленою поверхнею, який застосовують у способі за даним винаходом, переважно характеризується відносно вузьким розподілом частинок за розмірами, який можна охарактеризувати значенням інтервалу $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ розподілу частинок за розмірами не більше ніж 3,5, переважно 0,7-3,5, більш переважно 0,8-3,5, більш переважно 1,0-3,2, більш переважно 1,1-3,1, більш переважно 1,2-3,0.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею, що використовується у способі за даним винаходом, переважно характеризується трамбувальною щільністю не більше ніж 300 г/л, більш переважно не більше ніж 250 г/л, більш переважно від 20 г/л до 250 г/л, більш переважно від 20 г/л до 200 г/л, більш переважно від 25 г/л до 180 г/л, більш переважно від 30 г/л до 150 г/л. Значення трамбувальної щільності (також називаної "насіпною щільністю") різних порошкоподібних або крупнозернистих гранульованих матеріалів можна визначити згідно з DIN ISO 787-11:1995 "General methods of test for pigments and extenders - Part 11: Determination of tamped volume and apparent density after tamping". Визначення включає вимірювання уявної щільності шару після струшування та трамбування.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею, що використовується у способі за даним винаходом, переважно характеризується вмістом води не більше ніж 3 % за вагою, більш переважно не більше ніж 2 % за вагою, більш переважно не більше ніж 1,5 % за вагою, більш переважно не більше ніж 1,2 % за вагою, як визначено методом титрування за Карлом-Фішером. Титрування за Карлом-Фішером можна виконувати за допомогою будь-якого відповідного титратора Карла-Фішера, наприклад, згідно з STN ISO 760.

Термічна обробка

Термічну обробку порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею у способі за даним винаходом виконують за температури від 350 °C до 1250 °C, переважно за 400 °C - 1250 °C, більш переважно за 400 °C - 1200 °C, більш переважно за 500 °C - 1200 °C, більш переважно за 700 °C - 1200 °C, більш переважно за 1000 °C - 1200 °C. Тривалість такої термічної обробки залежить від застосованої температури і зазвичай становить від 5 хвилин до 5 годин, більш переважно від 10 хвилин до 4 годин, більш переважно від 20 хвилин до 3 годин, більш переважно від 30 хвилин до 2 годин.

Було помічено, що тривалість стадії термічної обробки може суттєво впливати на властивості одержаних порошків колоїдного оксиду кремнію. Отже, якщо тривалість стадії термічної обробки за 350-1250 °C становить менше ніж 5 хвилин, зазвичай не спостерігається значного зниження вмісту води в оксиді кремнію, особливо якщо вихідний матеріал для термічної обробки був попередньо висушений перед термічною обробкою і як такий не є вологим і, наприклад, характеризується вмістом води не більше ніж 3 % за вагою, як визначено методом титрування за Карлом-Фішером. І навпаки, тривалість стадії термічної обробки понад 5 годин зазвичай не призводить до значних подальших змін у вмісті води в одержаному оксиді кремнію, при цьому розмір одержаних частинок може стати більшим.

Термічна обробка у способі за даним винаходом, очевидно, призводить до зменшення кількості вільних силанольних груп через конденсацію таких груп і утворення містків O-Si-O.

Температура і тривалість стадії термічної обробки вибрані таким чином, щоб d_{SiOH} оксиду кремнію знизилося на 10 % - 70 % відносно d_{SiOH} використовуваного термічно необробленого порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею. Отже, порошок колоїдного оксиду кремнію, одержаний способом за даним винаходом, характеризується числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить не більше ніж 1,55 SiOH/нм², переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,55 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,5 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,4 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,3 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,2 SiOH/нм², більш переважно 0,7 SiOH/нм² - 1,2 SiOH/нм², більш переважно 0,8 SiOH/нм² - 1,2 SiOH/нм², більш переважно 0,9 SiOH/нм² - 1,2 SiOH/нм², як визначено за реакцією з алюмогідридом літію.

Було виявлено, що зменшення щільності силанолу менш ніж на 10 % від початкового значення d_{SiOH} у випадку оксиду кремнію, використаного на стадії А) способу за даним винаходом, не пов'язане зі значним зменшенням вмісту води в оксиді кремнію або будь-якими іншими корисними ефектами. З іншого боку, зменшення щільності силанольних груп більш ніж на 70 % можливе лише при одночасному утворенні більших спечених агломератів, які не можуть бути легко зруйновані, наприклад, за допомогою ультразвукової обробки.

Важливо, що на відміну від щільності силанолу, площа поверхні за методом BET термічно обробленого оксиду кремнію зазвичай змінюється лише у відносно невеликій мірі під час

виконання стадії А) способу за даним винаходом. Отже, під час термічної обробки площа поверхні за методом ВЕТ порошку колоїдного оксиду кремнію переважно зменшується щонайбільше на 50 %, більш переважно на 45 %, більш переважно на 40 %, більш переважно на 35 % відносно площі поверхні за методом ВЕТ термічно необробленого оксиду кремнію з необробленою поверхнею, використаного на стадії А) способу за винаходом.

Термічна обробка у способі за даним винаходом може здійснюватися періодично (серіями), напівбезперервно або переважно безперервно.

"Тривалість термічної обробки" в періодичному способі визначається як весь період часу, коли колоїдний оксид кремнію з необробленою поверхнею нагрівається до заданої температури. У випадку напівбезперервного або безперервного способу "тривалість термічної обробки" відповідає середньому часу перебування порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею за заданої температури термічної обробки.

Спосіб за даним винаходом переважно здійснюють безперервно, при цьому середній час перебування порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею на стадії А) термічної обробки становить від 10 хв до 3 год.

У способі за винаходом термічну обробку виконують, коли порошок колоїдного оксиду кремнію перебуває в русі, переважно в постійному русі під час здійснення способу, тобто оксид кремнію переміщують під час термічної обробки. Такий "динамічний" спосіб є протилежністю способу "статичної" термічної обробки, коли частинки оксиду кремнію не переміщуються, наприклад, вони перебувають у вигляді шарів під час термічної обробки, наприклад, в муфельній печі.

Несподівано було виявлено, що такий динамічний спосіб термічної обробки у комбінації з відповідною температурою і тривалістю термічної обробки дозволяє одержувати дрібні частинки з вузьким розподілом частинок за розмірами, що демонструють особливо належну здатність до диспергування в різних композиціях. На відміну від цього, "статична" термічна обробка без будь-якого руху оксиду кремнію призводить до утворення спечених агрегатів із набагато більшими розмірами частинок, які характеризуються набагато гіршою здатністю до диспергування у композиціях.

Спосіб за даним винаходом можна здійснювати за допомогою будь-якого відповідного пристрою, що забезпечує підтримку порошку оксиду кремнію за зазначеної вище температури протягом певного періоду часу, під час переміщення оксиду кремнію. Деякі відповідні пристрої являють собою реактори з псевдозрідженим шаром і обертові печі. Обертові печі, зокрема з діаметром від 1 см до 2 м, переважно від 5 см до 1 м, більш переважно, від 10 см до 50 см, переважно застосовуються у способі за даним винаходом.

Порошок оксиду кремнію переважно переміщують зі швидкістю руху щонайменше 1 см/хв, більш переважно щонайменше 10 см/хв, більш переважно щонайменше 25 см/хв, більш переважно щонайменше 50 см/хв, щонайменше тимчасово під час стадії А) термічної обробки. Переважно оксид кремнію переміщують з цією швидкістю безперервно протягом усієї стадії термічної обробки. Швидкість руху в обертовій печі відповідає окружній швидкості цього типу реактора. Швидкість руху в реакторі з псевдозрідженим шаром відповідає швидкості потоку газу-носія (швидкості псевдозрідження).

Крім того, переважно, щоб не відбувалося додавання по суті будь-якої кількості води до, під час або після виконання стадії А) способу за даним винаходом. Більш переважно, щоб не відбувалося додавання по суті будь-якої кількості води до, під час або після виконання стадії А) способу за даним винаходом. У такий спосіб можна уникнути додаткового випаровування поглиненої води й одержати термічно оброблені порошки оксиду кремнію з меншим вмістом води.

Стадія А) термічної обробки може бути виконана під потоком газу, такого як, наприклад, повітря або азот, при цьому газ переважно по суті не містить води або попередньо висушений.

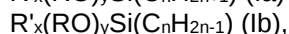
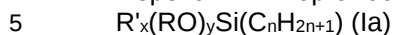
"По суті не містить води" щодо газу означає, що вологість газу не перевищує його вологість за таких застосовуваних умов, як температура та тиск, тобто пару або водяну пару не додають до газу перед застосуванням. Вміст води в газі, що застосовується на стадії А) способу за даним винаходом, переважно становить менше ніж 5 % за об'ємом, більш переважно менше ніж 3 % за об'ємом, більш переважно менше ніж 1 % за об'ємом, більш переважно менше ніж 0,5 % за об'ємом.

Обробка поверхні

Спосіб одержання порошку колоїдного оксиду кремнію за даним винаходом може додатково включати

стадію В) - обробки поверхні порошку колоїдного оксиду кремнію, одержаного на стадії А), засобом для обробки поверхні, вибраним із групи, що складається з органосиланів, силазанів, ациклічних полісілоксанів, циклічних полісілоксанів та їх сумішей.

Переважними органосиланами є, наприклад, алкілорганосилани загальних формул (Ia) і (Ib):



де

Р являє собою алкіл, такий як, наприклад, метил-, етил-, н-пропіл-, ізопропіл-, бутіл-, R' являє собою алкіл або циклоалкіл, такий як, наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, бутіл, циклогексил, октил, гексадецил.

n=1-20,

x+y=3,

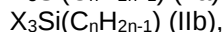
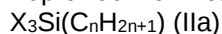
x=0-2, i

y=1-3.

15 Серед алкілорганосиланів формул (Ia) і (Ib) особливо переважними є октилтриметоксисилан, октилтриетоксисилан, гексадецилтриметоксисилан, гексадецилтриетоксисилан.

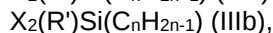
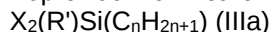
Органосилани, застосовувані для обробки поверхні, можуть містити галогени, такі як Cl або Br. Зокрема переважними є галогеновані органосилани наступних типів:

20 - органосилани загальних формул (IIa) і (IIb):



де X являє собою Cl, Br, n=1-20;

- органосилани загальних формул (IIIa) і (IIIb):

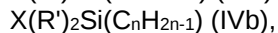
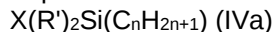


де X являє собою Cl, Br,

R' являє собою алкіл, такий як, наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, бутіл, циклоалкіл, наприклад, циклогексил,

30 n=1-20;

- органосилани загальних формул (IVa) і (IVb):



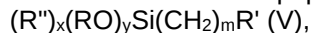
де X являє собою Cl, Br,

35 R' являє собою алкіл, такий як, наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, бутіл, циклоалкіл, наприклад, циклогексил,

n=1-20.

Серед галогенованих органосиланів формули (II)-(IV) особливо переважними є диметилдихлорсилан і хлортриметилсилан.

40 Застосовані органосилани можуть також містити відмінні від алкільних замісників або замісників, які являють собою атом галогену, наприклад, замісники, що являють собою атом фтору, або деякі функціональні групи. Переважно застосовуються функціоналізовані органосилани загальної формули (V):



45 де R'' являє собою алкіл, такий як метил, етил, пропіл, або галоген, наприклад, Cl або Br,

R являє собою алкіл, такий як метил, етил, пропіл,

x+y=3,

x=0-2,

y=1-3,

50 m=1-20,

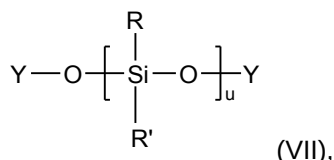
R' являє собою метил-, арил (наприклад, залишки фенілу або заміщеного фенілу), гетероарил, -C₄F₉, OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂, -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂, -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂, -OOC(CH₃)C=CH₂, -OCH₂-CH(O)CH₂, -NH-CO-N-CO-(CH₂)₅, -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃, -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃, -SH, -NR¹R²R³ (R¹ являє собою алкіл, арил; R² являє собою H, алкіл, арил; R³ являє собою H, алкіл, арил, бензил, C₂H₄NR⁴R⁵, при цьому R⁴ являє собою H, алкіл, і R⁵ являє собою H, алкіл).

Серед функціоналізованих органосиланів формули (V) особливо переважними є 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан, 3-метакрилоксипропілтриетоксисилан, гліцидилоксипропілтриметоксисилан, гліцидилоксипропілтриетоксисилан, аміноксипропілтриетоксисилан.

Силазани загальної формули $R'R_2Si-NH-SiR_2R'$ (VI), де R являє собою алкіл, такий як метил, етил, пропіл; R' являє собою алкіл, вініл, також придатні як засоби для обробки поверхні. Найбільш переважним силазаном формули (VI) є гексаметилдисилазан (HMDS).

Також придатними як засоби для обробки поверхні є циклічні полісилоксани, такі як октаметилциклотетрасилоксан (D4), декаметилциклопентасилоксан (D5), додекаметилциклогексасилоксан (D6), гексаметилциклотрисилоксан (D6). Найбільш переважно серед циклічних полісилоксанів застосовується D4.

Іншим застосовним типом засобів для обробки поверхні є полісилоксани або силіконові масла загальної формули (VII):



де

Y являє собою H, CH₃, C_nH_{2n+1}, де n=1-20, Si(CH₃)_aX_b,

де a=2-3, b=0 або 1, a+b=3,

X являє собою H, OH, OCH₃, C_mH_{2m+1}, де m=1-20.

R, R' являє собою алкіл, наприклад, C_oH_{2o+1}, де o=1-20, арил, наприклад, залишки фенілу і заміщеного фенілу, гетероарил, (CH₂)_k-NH₂, де k=1-10, H, u=2-1000, переважно u=3-100.

Найбільш переважно серед полісилоксанів і силіконових масел формули (VII) як засоби для обробки поверхні застосовують полідиметилсилоксани. Такі полідиметилсилоксани зазвичай характеризуються молярною масою від 162 г/моль до 7500 г/моль, густиною від 0,76 г/мл до 1,07 г/мл і в'язкістю від 0,6 мПа*с до 1000000 мПа*с.

Вода може бути використана додатково до засобу для обробки поверхні на стадії В) способу за даним винаходом. Молярне співвідношення води та засобу для обробки поверхні на стадії В) способу за даним винаходом переважно становить від 0,1 до 100, більш переважно від 0,5 до 50, більш переважно від 1,0 до 10, більш переважно від 1,2 до 9, більш переважно від 1,5 до 8, більш переважно від 2 до 7.

Однак, якщо необхідно одержати порошок оксиду кремнію з обробленою поверхнею з низьким вмістом води, кількість використовуваної технологічної води повинна бути зведена до мінімуму, а в ідеальному сценарії - вода взагалі не повинна додаватися під час здійснення технологічних стадій. Отже, бажано не додавати воду до, під час або після виконання стадії В). Термін "по суті без води" у контексті даного винаходу стосується додавання води в кількості менше ніж 1 %, переважно менше ніж 0,5 %, більш переважно менше ніж 0,1 %, більш переважно менше ніж 0,01 % за вагою використовуваного на стадії В) порошку колоїдного оксиду кремнію, найбільш переважно без води взагалі.

Засіб для обробки поверхні і необов'язково вода можуть бути використані у способі за даним винаходом як у пароподібній, так і в рідкій формі.

Стадія В) способу за даним винаходом може здійснюватися за температури від 10 °C до 250 °C протягом періоду від 1 хвилини до 24 годин. Час і тривалість стадії В) можна вибрати відповідно до конкретних вимог щодо способу та/або цільових властивостей оксиду кремнію. Отже, нижча температура обробки зазвичай вимагає більш тривалого часу гідрофобізації. В одному переважному варіанті здійснення даного винаходу гідрофобізацію порошку колоїдного оксиду кремнію виконують за температури від 10 °C до 80 °C протягом періоду від 3 годин до 24 годин, переважно протягом періоду від 5 годин до 24 годин. В іншому переважному варіанті здійснення даного винаходу стадію В) способу виконують за температури від 90 °C до 200 °C, переважно від 100 °C до 180 °C, найбільш переважно від 120 °C до 160 °C протягом періоду від 0,5 години до 10 годин, переважно від 1 години до 8 годин. Стадію В) способу за даним винаходом можна виконувати за тиску від 0,1 бар до 10 бар, переважно від 0,5 бар до 8 бар, більш переважно від 1 бар до 7 бар, найбільш переважно від 1,1 бар до 5 бар. Найбільш переважно стадію В) виконують в закритій системі під тиском природної пари застосовуваного засобу для обробки поверхні за температури реакції.

На стадії В) способу за даним винаходом порошок колоїдного оксиду кремнію, який піддають термічній обробці на стадії А), переважно обприскують рідким засобом для обробки поверхні за температури навколишнього середовища (приблизно 25 °C) і суміш послідовно піддають термічній обробці за температури від 50 °C до 400 °C протягом періоду від 1 години до 6 годин.

Альтернативний спосіб обробки поверхні на стадії В) можна здійснювати шляхом обробки порошку колоїдного оксиду кремнію, підданого термічній обробці на стадії А) засобом для обробки поверхні, засобом для обробки поверхні, який перебуває у формі пари, і потім термічної обробки суміші за температури від 50 °C до 800 °C протягом періоду від 0,5 години до 6 годин.

Термічну обробку після обробки поверхні на стадії В) можна здійснювати в захисній атмосфері газу, такого як, наприклад, азот. Обробку поверхні можна проводити в нагрівальних змішувачах і сушарках з розпилювальними пристроями, безперервно або періодично. Відповідними пристроями можуть бути, наприклад, лемешні змішувачі або планшети, циклони або сушарки з псевдозрідженим шаром.

Кількість застосовуваного засобу для обробки поверхні залежить від типу частинок і використовуваного засобу для обробки поверхні. Однак зазвичай використовують від 1 % до 25 %, переважно 2 %-20 %, більш переважно 5 % - 18 % за вагою засобу для обробки поверхні відносно кількості порошку колоїдного оксиду кремнію, підданого термічній обробці на стадії А).

Необхідна кількість засобу для обробки поверхні може залежати від площі поверхні за методом BET використовуваного порошку колоїдного оксиду кремнію. Отже, переважно використовують 0,1 мкмоль - 100 мкмоль, більш переважно 1 мкмоль - 50 мкмоль, більш переважно 3,0 мкмоль - 20 мкмоль засобу для обробки поверхні на м² питомої площі поверхні за методом BET порошку колоїдного оксиду кремнію, підданого термічній обробці на стадії А).

На необов'язковій стадії С) способу за даним винаходом порошок колоїдного оксиду кремнію, підданий термічній обробці на стадії А), і/або порошок колоїдного оксиду кремнію, одержаний на стадії В) способу, подрібнюють або розмелюють, щоб зменшити середній розмір одержаних частинок оксиду кремнію.

Дроблення на необов'язковій стадії С) способів за даним винаходом може бути здійснено за допомогою будь-якого придатного для цієї мети приладу, наприклад, за допомогою придатного млину.

Однак у більшості випадків виконання необов'язкової стадії С) способу за даним винаходом не є необхідним і є навіть небажаним. Хоча дроблення або розмелювання грубих частинок оксиду кремнію зазвичай забезпечує одержання частинок оксиду кремнію зі зменшеним середнім розміром, такі частинки демонструють відносно широкий розподіл частинок за розмірами. Такі частинки зазвичай містять відносно великий вміст дрібних частинок, що ускладнює поводження з цими подрібненими/розмеленими частинками.

Отже, спосіб за даним винаходом переважно не передбачає жодних стадій дроблення та/або подрібнення.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею

Винахід також забезпечує порошок оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею, одержаний відповідно до способу за даним винаходом.

Винахід також забезпечує порошок оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею, який може бути одержаний, переважно одержаний відповідно до способу за даним винаходом, що характеризується:

а) числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить не більше ніж 1,17 SiOH/нм², переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,15 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,14 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,1 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,05 SiOH/нм², більш переважно 0,6 SiOH/нм² - 1,05 SiOH/нм², більш переважно 0,7 SiOH/нм² - 1,05 SiOH/нм², більш переважно 0,8 SiOH/нм² - 1,05 SiOH/нм², більш переважно 0,9 SiOH/нм² - 1,05 SiOH/нм², як визначено за реакцією з алюмогідридом літію.

б) розміром частинок d_{90} не більше ніж 10 мкм, переважно не більше ніж 5 мкм, більш переважно не більше ніж 3 мкм, більш переважно не більше ніж 2 мкм, більш переважно не більше ніж 1 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C для дисперсії оксиду кремнію у воді з умістом 5 % за вагою. Одержаний вимірний розподіл частинок за розмірами застосовують для визначення значення d_{90} , що відображає розмір частинок, який не перевищує 90 % всіх частинок.

Даний порошок оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом, що характеризується ознаками а) і б), може бути одержаний відповідно до вищепри описаного способу за даним винаходом.

Вищезгаданий порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею не є обробленим по поверхні, тобто він не модифікований жодним засобом для обробки поверхні й, отже, є гідрофільним за своєю природою.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується вмістом вуглецю менше ніж 1,0 % за вагою, переважно менше ніж

0,5 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,3 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,2 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,1 % за вагою, ще більш переважно менше ніж 0,05 % за вагою. Вміст вуглецю можна визначити за допомогою елементного аналізу відповідно до EN ISO3262-20:2000 (розділ 8).

5 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується вмістом води менше ніж 1,0 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,7 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,5 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,4 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,3 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,2 % за вагою. Вміст води можна визначити методом титрування за Карлом-Фішером.

10 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується змочуваністю метанолом не більше ніж 15 % за об'ємом, більш переважно не більше ніж 10 % за об'ємом, ще більш переважно не більше ніж 5 % за об'ємом, особливо переважно приблизно 0 % за об'ємом метанолу в суміші метанол/вода. Змочуваність метанолом порошку колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею можна визначити, як це детально описано, наприклад, у WO2011/076518 A1, стор. 5-6.

15 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується числовим медіанним розміром частинок d_{50} до 2 мкм, більш переважно від 0,05 мкм до 1,5 мкм, більш переважно від 0,10 мкм до 1,2 мкм, більш переважно від 0,15 мкм до 1,0 мкм, більш переважно від 0,20 мкм до 0,90 мкм, найбільш переважно від 0,25 мкм до 0,80 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C для дисперсії оксиду кремнію у воді з умістом 5 % за вагою. Одержаний вимірний розподіл частинок за розмірами застосовують для визначення медіанного d_{50} , що відображає розмір частинок, який не перевищує 50 % всіх частинок, як числовий медіанний розмір частинок.

25 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується відносно вузьким розподілом частинок за розмірами, який можна охарактеризувати значенням інтервалу $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ розподілу частинок за розмірами менше ніж 7,0, менше ніж 4,0, більш переважно 0,8-3,5, більш переважно 0,9-3,2, більш переважно 1,0-3,1, більш переважно 1,0-3,0, більш переважно 1,0-2,5, більш переважно 1,0-2,0. Гідрофільний порошок оксиду кремнію з таким вузьким розподілом частинок за розмірами характеризується особливо належною здатністю до диспергування в різних композиціях і тому є кращим.

30 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується трамбувальною щільністю не більше ніж 300 г/л, більш переважно не більше ніж 250 г/л, більш переважно від 20 г/л до 250 г/л, більш переважно від 20 г/л до 200 г/л, більш переважно від 25 г/л до 180 г/л, ще більш переважно від 30 г/л до 150 г/л. Трамбувальна щільність може бути визначена відповідно до DIN ISO 787-11:1995.

35 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом може характеризуватись площею поверхні за методом BET більше 20 м²/г, переважно від 20 м²/г до 600 м²/г, більш переважно від 30 м²/г до 500 м²/г, більш переважно від 40 м²/г до 400 м²/г, найбільш переважно від 50 м²/г до 300 м²/г. Питому площу поверхні, яку також називають просто площею поверхні за методом BET, можна визначити відповідно до DIN 9277:2014 шляхом адсорбції азоту відповідно до методу Брунауера-Еммета-Теллера.

40 Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом може бути одержаний після виконання стадії А) способу за даним винаходом, переважно порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом одержують шляхом виконання стадії А) способу за даним винаходом.

45 Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею

Винахід також забезпечує порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею, одержаний за допомогою стадій А) і В) способу за даним винаходом, переважно порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом одержують шляхом виконання стадій А) і В) способу за даним винаходом.

Винахід також забезпечує порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею, що характеризується:

55 а) числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить не більше ніж 0,29 SiOH/нм², як визначено за допомогою реакції з алюмогідридом літію;

б) розміром частинок d_{90} , який становить не більше ніж 10 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C для дисперсії оксиду кремнію з обробленою поверхнею в метанолі з умістом 5 % за вагою.

60 Такий порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом, що характеризується ознаками а) і б), може бути одержаний згідно зі способом за

даним винаходом, що включає стадії А) і В) способу за даним винаходом.

У даному винаході термін "модифікована поверхня" використовується за аналогією з терміном "оброблена поверхня" і стосується хімічної реакції гідрофільного оксиду кремнію з необробленою поверхнею з відповідним засобом для обробки поверхні, який повністю або частково модифікує вільні силанольні групи оксиду кремнію.

Даний засіб для обробки поверхні може бути вибраний із групи, що складається з органосиланів, силазанів, ациклічних полісилоксанів, циклічних полісилоксанів та їх сумішей. Переважно в способі використовують органосилани, силазани або їх суміші. Деякі особливо корисні засоби для обробки поверхні ідентичні тим, що описані вище для обробки поверхні на стадії В) способу за даним винаходом.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом, який можна одержати, переважно одержують згідно зі способом за даним винаходом, характеризується числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить не більше ніж $0,45 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, переважно не більше ніж $0,43 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,41 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,39 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,37 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,35 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,33 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,31 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,29 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,28 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,25 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно не більше ніж $0,20 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$. Особливо переважно порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом може характеризуватися числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить більше $0,02 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,02 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,45 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,03 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,40 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,05 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,35 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,05 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,33 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,05 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,30 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,03 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,29 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,05 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,28 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,05 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,25 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,07 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,20 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, більш переважно $0,10 \text{ SiOH}/\text{nm}^2 - 0,20 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$.

Щільність силанольних груп у порошку колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом є безпрецедентно низькою порівняно з типовими колоїдними видами оксиду кремнію з обробленою поверхнею. Це забезпечує унікальні властивості таких видів оксиду кремнію, наприклад, знижений вміст води в таких видах оксиду кремнію з обробленою поверхнею.

Порошок оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом може бути гідрофільним або гідрофобним залежно від хімічної структури використовуваного засобу для обробки поверхні. Переважно використовують засоби для обробки поверхні, які надають гідрофобні властивості, що забезпечує утворення порошку оксиду кремнію з обробленою поверхнею з гідрофобними властивостями.

Термін "гідрофобний" у контексті даного винаходу стосується частинок оксиду кремнію з обробленою поверхнею, які мають низьку спорідненість до полярних середовищ, таких як вода. Ступінь гідрофобності порошку оксиду кремнію з обробленою поверхнею можна визначити за допомогою параметрів, у тому числі його змочуваності метанолом, як це детально описано, наприклад, у WO2011/076518 A1, стор. 5-6. У чистій воді гідрофобний оксид кремнію повністю відділяється від води і плаває на її поверхні без змочування розчинником. У чистому метанолі, навпаки, гідрофобний оксид кремнію розподіляється по всьому об'єму розчинника; відбувається повне змочування. Під час вимірювання змочуваності метанолом досліджуваний зразок оксиду кремнію змішують з різними сумішами метанол/вода і визначають максимальний вміст метанолу, за якого ще не відбувається змочування оксиду кремнію, тобто 100 % досліджуваного оксиду кремнію залишається відокремленим від досліджуваної суміші. Даний вміст метанолу у суміші метанол/вода у % за об'ємом називається змочуваністю метанолом. Чим вище рівень такої змочуваності метанолом, тим більше гідрофобним є оксид кремнію.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується змочуваністю метанолом за вмісту метанолу більше ніж 20 % за об'ємом, більш переважно від 30 % до 90 % за об'ємом, більш переважно від 30 % до 80 % за об'ємом, зокрема переважно від 35 % до 75 % за об'ємом, найбільш переважно від 40 % до 70 % за об'ємом в суміші метанол/вода.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом характеризується розміром частинок d_{90} , який становить не більше ніж 10 мкм, переважно не більше ніж 5 мкм, більш переважно не більше ніж 3 мкм, більш переважно не більше ніж 2 мкм, більш переважно не більше ніж 1 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25°C для дисперсії оксиду кремнію у метанолі з

умістом 5 % за вагою. Одержаний вимірний розподіл частинок за розмірами застосовують для визначення значення d_{90} , що відображає розмір частинок, який не перевищує 90 % всіх частинок.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується числовим медіанним розміром частинок d_{50} до 2 мкм, більш переважно від 0,05 мкм до 1,5 мкм, більш переважно від 0,10 мкм до 1,2 мкм, більш переважно від 0,15 мкм до 1,0 мкм, більш переважно від 0,20 мкм до 0,90 мкм, найбільш переважно від 0,25 мкм до 0,80 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C для дисперсії оксиду кремнію у метанолі з умістом 5 % за вагою. Одержаний вимірний розподіл частинок за розмірами застосовують для визначення медіанного d_{50} , що відображає розмір частинок, який не перевищує 50 % всіх частинок, як числовий медіанний розмір частинок.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується відносно вузьким розподілом частинок за розмірами, який можна охарактеризувати значенням інтервалу $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ розподілу частинок за розмірами не більше ніж 7,0, більш переважно не більше ніж 4,0, більш переважно не більше ніж 3,5, переважно 0,7-3,5, більш переважно 0,8-3,5, більш переважно 1,0-3,2, більш переважно 1,1-3,1, більш переважно 1,2-3,0. Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею з таким вузьким розподілом частинок за розмірами характеризується особливо належною здатністю до диспергування в різних композиціях і тому є кращим.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом може характеризуватись площею поверхні за методом BET більше 15 м²/г, переважно від 15 м²/г до 500 м²/г, більш переважно від 30 м²/г до 400 м²/г, більш переважно від 40 м²/г до 300 м²/г, більш переважно від 50 м²/г до 250 м²/г.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується трамбувальною щільністю понад 10 г/л, більш переважно від 20 г/л до 300 г/л, більш переважно від 25 г/л до 250 г/л, більш переважно від 30 г/л до 220 г/л, більш переважно від 35 г/л до 200 г/л, більш переважно від 40 г/л до 150 г/л, більш переважно від 45 г/л до 120 г/л, більш переважно від 50 г/л до 100 г/л. Трамбувальна щільність може бути визначена відповідно до DIN ISO 787-11:1995.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом може характеризуватись вмістом вуглецю від 0,2 % до 10 % за вагою, більш переважно від 0,3 % до 7 % за вагою, більш переважно від 0,4 % до 5 % за вагою, ще більш переважно від 0,5 % до 4 % за вагою, ще більш переважно від 0,5 % до 3,5 % за вагою, більш переважно від 0,5 % до 3,2 % за вагою, більш переважно від 0,5 % до 3,0 % за вагою, більш переважно від 0,5 % до 2,5 % за вагою, більш переважно від 0,5 % до 2,0 % за вагою, більш переважно від 0,5 % до 1,5 % за вагою, як визначено за допомогою елементного аналізу. Елементний аналіз може бути виконаний відповідно до EN ISO3262-20:2000 (розділ 8). Досліджуваний зразок зважують у керамічний тигель, забезпечений добавками для горіння, та нагрівають в індукційній печі під потоком кисню. Присутній вуглець окиснюється до CO₂. Кількість газу CO₂ кількісно визначають за допомогою інфрачервоних детекторів.

Особливо переважно порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом характеризується дуже низьким вмістом вуглецю, наприклад, від 0,5 % до 3,5 % за вагою, більш переважно від 0,5 % до 3,0 % за вагою або навіть від 0,5 % до 2,0 % за вагою, що, однак, є достатнім для досягнення високого ступеня обробки поверхні, наприклад високого ступеня гідрофобності таких колоїдних видів оксидів кремнію з обробленою поверхнею, наприклад, від 30 % до 80 % за об'ємом, більш переважно від 35 % до 75 % за об'ємом, ще більш переважно від 40 % до 70 % за об'ємом у суміші метанол/вода. У таких порошках колоїдного оксиду кремнію з обробленою поверхнею використовується мінімальна кількість засобу для обробки поверхні для досягнення максимального ступеня обробки поверхні, наприклад максимального ступеня гідрофобності порошку оксиду кремнію.

Також особливо переважно щоб порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом характеризувався низьким вмістом вуглецю, наприклад, від 0,5 % до 3,5 % за вагою, більш бажано від 0,5 % до 3,0 % за вагою або навіть від 0,5 % до 2,0 % за вагою у комбінації з низьким числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить, наприклад, не більше ніж 0,35 SiOH/нм², більш переважно не більше ніж 0,30 SiOH/нм², більш переважно не більше ніж 0,25 SiOH/нм². У даному випадку мінімально можливий вміст води в колоїдних видах оксиду кремнію з обробленою поверхнею може бути досягнутий за рахунок використання мінімальної кількості засобу для обробки поверхні.

Втрата під час висушування (LOD) порошку колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом становить переважно менше ніж 5,0 ваг. %, більш переважно менше ніж 3,0 ваг. %, більш переважно менше ніж 2,0 ваг. %, більш переважно менше ніж 1,0 ваг. %, більш переважно менше ніж 0,8 ваг. %, більш переважно менше ніж 0,5 ваг. %. Втрату під час висушування можна визначити відповідно до ASTM D280-01 (метод А).

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом переважно характеризується вмістом води менше ніж 0,8 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,6 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,4 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,3 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,2 % за вагою, більш переважно менше ніж 0,1 % за вагою. Вміст води можна визначити методом титрування за Карлом-Фішером.

Композиція, що містить порошок колоїдного оксиду кремнію

Іншим об'єктом даного винаходу є композиція, що містить порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею за даним винаходом і/або порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом.

Композиція згідно з даним винаходом може містити щонайменше один зв'язувальний засіб, який з'єднує окремі частини композиції одна з одною і необов'язково з одним або більше наповнювачами та/або іншими добавками і таким чином може покращувати механічні властивості композиції. Такий зв'язувальний засіб може містити органічні або неорганічні речовини. Зв'язувальний засіб додатково містить реакційноздатні органічні речовини. Органічні зв'язувальні засоби можуть бути вибрані, наприклад, із групи, що складається з (мет)акрилатів, алкідних смол, епоксидних смол, гуміарабіку, казеїну, рослинних олій, поліуретанів, силіконових смол, воску, целюлозного клею та їх сумішей. Такі органічні речовини можуть забезпечувати затвердіння використовуваної композиції, наприклад, шляхом випаровування розчинників, полімеризації, реакції зшивання або іншого типу фізичного або хімічного перетворення. Таке затвердіння може відбуватися, наприклад, термічно або під дією УФ-випромінювання або іншого випромінювання. Як зв'язувальний засіб можна застосовувати як однокомпонентні (1-С), так і багатокомпонентні системи, зокрема двокомпонентні (2-С). Особливо переважними для даного винаходу є зв'язувальні засоби на водній основі або змішувані з водою на основі (мет)акрилату та епоксидні смоли (переважно у вигляді двокомпонентних систем).

На додаток до органічного зв'язувального засобу або як його альтернатива композиція за даним винаходом може містити неорганічні здатні до твердіння речовини. Такі неорганічні зв'язувальні засоби, які також називаються мінеральними зв'язувальними засобами, мають по суті те саме завдання, що й органічні зв'язувальні засоби, а саме з'єднання додаткових речовин одне з одним. Крім того, неорганічні зв'язувальні засоби поділяються на негідралічні та гідралічні зв'язувальні засоби. Негідралічні зв'язувальні засоби являють собою водорозчинні зв'язувальні засоби, такі як кальцієве вапно, доломітове вапно, гіпс та ангідрид, які тверднуть лише на повітрі. Гідралічні зв'язувальні засоби являють собою зв'язувальні засоби, які тверднуть на повітрі та у присутності води та є нерозчинними у воді після твердіння. До них належать гідралічні види вапна, цементи та цементи для кладки. У композиції за даним винаходом також можна застосовувати суміші різних неорганічних зв'язувальних засобів.

Додатково до зв'язувального засобу або замість нього композиція за даним винаходом може також містити матричні полімери, такі як поліолефінові смоли, наприклад поліетилен або поліпропілен, поліестерні смоли, наприклад поліетилентерефталат, поліакрилонітрильну смолу, целюлозну смолу або їх суміш. Порошок колоїдного оксиду кремнію за даним винаходом може бути включений в такі матричні полімери або утворювати покриття на їх поверхні.

Крім порошку колоїдного оксиду кремнію та зв'язувального засобу композиція згідно з даним винаходом може додатково містити щонайменше один розчинник, та/або наповнювач, та/або інші добавки.

Розчинник, що застосовується в композиції за даним винаходом, може бути вибраний із групи, що складається з води, спиртів, аліфатичних та ароматичних вуглеводнів, етерів, естерів, альдегідів, кетонів та їх сумішей. Наприклад, застосовуванням розчинником може бути вода, метанол, етанол, пропанол, бутанол, пентан, гексан, бензол, толуол, ксилол, діетиловий етер, метил-трет-бутиловий етер, етилацетат і ацетон. Особливо переважно розчинники, що застосовували у термоізоляційній композиції, характеризуються температурою кипіння менше ніж 300 °С, зокрема переважно менше ніж 200 °С. Такі відносно леткі розчинники можуть легко випаровуватися або випаровуватися під час твердіння згідно з даним винаходом.

Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом особливо придатний для використання в тонерних композиціях.

Застосування порошку колоїдного оксиду кремнію

Порошок оксиду кремнію з модифікованою поверхнею за даним винаходом та/або з модифікованою поверхнею за даним винаходом може бути використаний як складова фарб або покриттів, силіконів, фармацевтичних або косметичних препаратів, адгезивів або герметиків, тонерних композицій, літій-іонних акумуляторних батарей, особливо сепараторів, а також для модифікації реологічних властивостей рідких систем, як засіб проти осаждення, для поліпшення текучості порошків, а також для поліпшення механічних або оптичних властивостей композицій на основі силіконів.

Приклади

Аналітичні способи

Питому площу поверхні за методом BET [$\text{m}^2/\text{г}$] визначали відповідно до DIN 9277:2014 шляхом адсорбції азоту згідно з методом Брунауера-Еммета-Теллера.

Число силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} [SiOH/nm^2] визначали за допомогою реакції попередньо висушених зразків порошків оксиду кремнію з розчином алюмогідриду літію, як детально описано в документі EP 0725037 A1: сторінка 8, рядок 17 - сторінка 9, рядок 12. Цей спосіб також описано в Journal of Colloid and Interface Science, vol. 125, no. 1, (1988), pp. 61-68.

Трамбувальну щільність [г/л] визначали відповідно до DIN ISO 787-11:1995 "General methods of test for pigments and extenders - Part 11: Determination of tamped volume and apparent density after tamping".

Розподіл частинок за розмірами, тобто значення d_{10} , d_{50} , d_{90} та інтервал $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ [мкм] вимірювали методом статичного світлорозсіювання (SLS) за допомогою лазерного дифракційного аналізатора розмірів частинок (HORIBA LA-950) після 120 с ультразвукової обробки за 25°C дисперсії оксиду кремнію з обробленою поверхнею з умістом 5 % за вагою в метанолі (у випадку гідрофобних порошків оксиду кремнію) або воді (у випадку гідрофільних порошків).

Змочуваність метанолом [об. % метанолу в суміші метанол/вода] визначали відповідно до способу, детально описаного в WO2011/076518 A1, сторінки 5-6.

Вміст вуглецю [ваг. %] визначали за допомогою елементного аналізу відповідно до EN ISO3262-20:2000 (розділ 8). Досліджуваний зразок зважували у керамічний тигель, забезпечений добавками для горіння та нагрівали в індукційній печі під потоком кисню. Присутній вуглець окиснюється до CO_2 . Кількість газу CO_2 кількісно визначають за допомогою інфрачервоних детекторів.

Вміст води [ваг. %] визначали титруванням за Карлом-Фішером з використанням титратора Карла-Фішера.

Вихідні матеріали

Aerosil® EG 50 з площею поверхні за методом BET $46 \text{ м}^2/\text{г}$ і трамбувальною щільністю 117 г/л (виробник: Evonik Operations GmbH) використовували як вихідний матеріал 1. Aerosil® 300 з площею поверхні за методом BET $282 \text{ м}^2/\text{г}$ і трамбувальною щільністю 43 г/л (виробник: Evonik Operations GmbH) використовували як вихідний матеріал 2.

Приклад 1

Вихідний матеріал 1 піддавали термічній обробці в обертовій печі діаметром близько 160 мм і довжиною 2 м за 400°C . Середній час перебування оксиду кремнію в обертовій печі становив 1 годину. Швидкість обертання встановлювали на 5 об/хв , що дозволило отримати пропускну здатність приблизно 1 кг/год. оксиду кремнію. Сухе і відфільтроване стиснене повітря подавалося безперервно з витратою близько $1 \text{ м}^3/\text{год.}$ на вихід з печі (проти потоку термічно обробленого оксиду кремнію), щоб забезпечити попередньо підготовлене повітря для конвекції в трубі. Процес пройшов гладко. Засмічення обертової печі не спостерігалось. Фізико-хімічні властивості одержаного термічно обробленого оксиду кремнію наведено в таблиці 1.

Приклади 2-5 і порівняльний приклад 1 здійснювали аналогічно до прикладу 1, але із застосуванням температур термічної обробки від 700 до 1300°C . У прикладах 2-5 не спостерігалось засмічення обертової печі, при цьому у порівняльному прикладі 1 спостерігалось значне засмічення. Фізико-хімічні властивості одержаних, термічно оброблених оксидів кремнію наведено в таблиці 1.

Порівняльний приклад 2 здійснювали шляхом термічної обробки вихідного матеріалу 1 в камерній печі (виробник: Nabertherm). Шар з шаром висотою до 1 см піддавали термічній обробці за 1200°C протягом 1 години. Фізико-хімічні властивості одержаних, термічно оброблених оксидів кремнію наведено в таблиці 1.

Приклад 6

Вихідний матеріал 2 піддавали термічній обробці в обертовій печі діаметром близько 160 мм і довжиною 2 м за 400°C . Середній час перебування оксиду кремнію в обертовій печі становив

1 годину. Процес пройшов гладко. Засмічення обертової печі не спостерігалось. Фізико-хімічні властивості одержаного, термічно обробленого оксиду кремнію наведено в таблиці 2.

Приклади 7-10 і порівняльний приклад 3 здійснювали аналогічно до прикладу 6, але із застосуванням температур термічної обробки від 700 до 1300 °C. У прикладах 7-10 не спостерігалось засмічення обертової печі, при цьому у порівняльному прикладі 2 спостерігалось значне засмічення. Фізико-хімічні властивості одержаних, термічно оброблених оксидів кремнію наведено в таблиці 2.

Порівняльний приклад 4 здійснювали шляхом термічної обробки вихідного матеріалу 2 в камерній печі (виробник: Nabertherm). Шар з шаром висотою до 1 см піддавали термічній обробці за 1100 °C протягом 1 години. Фізико-хімічні властивості одержаних, термічно оброблених оксидів кремнію наведено в таблиці 1.

Приклад 11

Поверхню термічно обробленого гідрофільного оксиду кремнію, одержаного у прикладі 10 (100 г), обробляли гексаметилдисилазаном (HMDS). Для цього випарювали HMDS (8,6 г). Порошок оксиду кремнію нагрівали тонким шаром до 100 °C у ексикаторі, а потім видаляли. Потім випарений HMDS пускали у ексикатор, доки тиск не піднявся до 300 мбар. Після того, як пробу продули повітрям, її видаляли з ексикатора. Одержаний у такий спосіб оксид кремнію з обробленою поверхнею характеризувався площею поверхні за методом BET 190 м²/г, вмістом вуглецю 1,13 %, щільністю силанолу 0,16 SiOH/нм², змочуваністю метанолом 45 % метанолу в суміші метанол/вода, розміром частинок d₉₀ менше ніж 10 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C дисперсії оксиду кремнію з обробленою поверхнею в метанолі з умістом 5 % за вагою.

У таблиці 1 наведено фізико-хімічні властивості порошків колоїдного оксиду кремнію, одержаних за допомогою термічної обробки вихідного матеріалу 1 (BET=46 м²/г, трамбувальна щільність = 117 г/л). Площа поверхні за методом BET, трамбувальна щільність і розмір частинок вихідного матеріалу 1 у прикладах 1-5, де термічну обробку виконують за температури до 1200 °C, майже не змінюються. І навпаки, за вищої температури 1300 °C (порівняльний приклад 1) спостерігається різке зменшення площі поверхні за методом BET і збільшення як трамбувальної щільності, так і розміру частинок, наприклад, значення d₉₀ (таблиця 1). Зміна площі поверхні за методом BET і розміру частинок була ще більш вираженою у порівняльному прикладі 2, де термічну обробку виконували за 1200 °C, але без переміщення оксиду кремнію під час термічної обробки. Щільність силанольних груп вихідного матеріалу 1 (2,78 OH/нм²) значно зменшилася у прикладах 1-5 і порівняльному прикладі 1, причому найбільша зміна відбулася в діапазоні 400-1000 °C. Цікаво, що за вищої температури 1300 °C (порівняльний приклад 1) подальшого зменшення щільності силанольних груп досягти не вдалося.

У таблиці 2 наведено результати випробувань, подібних до наведених у таблиці 1 (приклади 6-10 і порівняльні приклади 3 і 4), але з вихідним матеріалом 2 (BET=282 м²/г, трамбувальна щільність = 43 г/л), результати яких демонструють тенденції, подібні до тих, що наведені в таблиці 1.

Отже, виконання термічної обробки гідрофільних порошків колоїдного оксиду кремнію в діапазоні температур 400-1200 °C протягом певного періоду часу, коли порошок колоїдного оксиду кремнію знаходиться в русі, дозволило одержати порошки оксиду кремнію з відносно низьким розміром частинок, майже незмінною площею поверхні за методом BET та значеннями трамбувальної щільності. Такі термічно оброблені порошки оксиду кремнію характеризуються особливо низьким умістом води.

Обробка поверхні таких термічно оброблених оксидів кремнію, виконана без додавання води, дозволяє одержувати порошки оксиду кремнію з високою гідрофобністю з особливо низькими щільністю силанольних груп і вмістом води (приклад 11).

Таблица 1

Термічна обробка вихідного матеріалу 1

Зразок	Термічна обробка [°C]	Термічна обробка, час [год]	BET [м²/г]	BET [% необробленого SiO₂]	Трамбувальна щільність [г/л]	SiOH [OH/нм²]	SiOH [% необробленого SiO₂]	D ₁₀ * [мкм]	D ₅₀ * [мкм]	D ₉₀ * [мкм]	(D ₉₀ *-D ₁₀ *)/D ₅₀ *	Вода, вміст [%]**
Вихідний матеріал 1	-	-	46	100	117	2,78	100	0,05	0,16	0,51	2,88	0,46
Приклад 1	400	1	46	100	115	2,40	86,3	0,05	0,06	0,45	6,67	0,32
Приклад 2	700	1	46	100	121	1,82	65,5	0,05	0,31	0,62	1,84	0,16
Приклад 3	1000	1	46	100	126	1,19	42,8	0,06	0,34	0,65	1,74	0,13
Приклад 4	1100	1	44	95,7	120	1,08	38,8	0,07	0,65	0,87	1,23	0,12
Приклад 5	1200	1	43	93,5	125	1,08	38,8	0,15	0,67	0,93	1,16	0,12
Порівняльний приклад 1	1300	1	33	71,7	198	1,11	39,9	0,89	6,37	19,08	2,86	0,08
Порівняльний приклад 2	1200 (серія)	1	29	63,0				4,73	13,99	42,61	2,71	0,05

* визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25 °C для дисперсії оксиду кремнію у воді з умістом 5 % за вагою;

** визначено титруванням за Карлом-Фішером.

Таблица 2

Термічна обробка вихідного матеріалу 2

Зразок	Термічна обробка [°C]	Термічна обробка, час [год]	BET [м²/г]	BET [% необробленого SiO₂]	Трамбувальна щільність [г/л]	SiOH [OH/нм²]	SiOH [% необробленого SiO₂]	D ₁₀ * [мкм]	D ₅₀ * [мкм]	D ₉₀ * [мкм]	(D ₉₀ *-D ₁₀ *)/D ₅₀ *	Вода, вміст [%]**
вихідний матеріал 2	-	-	282	100	43	1,61	100	0,08	0,14	0,38	2,14	1,09
приклад 6	400	1	278	98,6	41	1,34	83,2	0,07	0,11	0,20	1,18	0,60
приклад 7	700	1	275	97,5	42	1,22	75,8	0,08	0,14	0,34	1,86	0,39
приклад 8	1000	1	259	91,8	41	1,03	64,0	0,08	0,17	0,61	3,12	0,17
приклад 9	1100	1	233	82,6	41	0,99	61,5	0,08	0,15	0,40	2,13	0,13

приклад 10	1200	1	186	66,0	43	0,74	46,0	0,10	0,26	4,19	15,73	0,11
порівняльний приклад 3	1300	1	94	51,6	110	0,94	58,4	5,53	11,48	20,38	1,29	0,09
порівняльний приклад 4	1100 (серія)	1	162	57,4				0,11	0,32	87,87	274,25	

* визначено методом статичного світлорозсіювання (SLS) після 120 с ультразвукової обробки за 25°C для дисперсії оксиду кремнію у воді з умістом 5% за вагою;

** визначено титруванням за Карлом-Фішером.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Спосіб одержання порошку колоїдного оксиду кремнію, що включає стадію А) - піддавання порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею з числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить щонайменше 1,2 $SiOH/nm^2$, як визначено за реакцією з алюмогідридом літію, і розміром частинок d_{90} , що становить не більше ніж 10 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання у водній дисперсії оксиду кремнію з умістом 5 мас. % після 120 секунд ультразвукової обробки за 25 °С, термічній обробці за температури від 350 до 1250 °С протягом періоду від 5 хв до 5 год, де температура і тривалість термічної обробки вибрані таким чином, щоб d_{SiOH} оксиду кремнію знизилося на 10-70 % відносно d_{SiOH} використовуваного термічно необробленого порошку колоїдного оксиду кремнію з необробленою поверхнею,
- 10 де термічну обробку здійснюють під час руху порошку колоїдного оксиду кремнію.
- 15 2. Спосіб за п. 1, за яким оксид кремнію переміщують зі швидкістю щонайменше 1 см/хв під час стадії А) термічної обробки.
3. Спосіб за будь-яким з пп. 1, 2, за яким воду не додають до, під час або після виконання стадії А).
- 20 4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, за яким термічну обробку виконують в обертовій печі.
5. Спосіб одержання порошку колоїдного оксиду кремнію за будь-яким із пп. 1-4, що додатково включає стадію В) - обробку поверхні порошку колоїдного оксиду кремнію, одержаного на стадії А), засобом для обробки поверхні, вибраним із групи, що складається з органосиланів, силазанів,
- 25 ациклічних полісілоксанів, циклічних полісілоксанів та їх сумішей.
6. Спосіб за п. 5, за яким воду додають у кількості менше ніж 1 мас. % використовуваного порошку колоїдного оксиду кремнію до, під час або після виконання стадії В).
7. Порошок колоїдного оксиду кремнію з немодифікованою поверхнею, що характеризується:
- 30 а) числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить не більше ніж 1,17 $SiOH/nm^2$, як визначено за допомогою реакції з алюмогідридом літію;
- б) розміром частинок d_{90} , що становить не більше ніж 10 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання у водній дисперсії оксиду кремнію з умістом 5 мас. % після 120 секунд ультразвукової обробки за 25 °С.
8. Порошок колоїдного оксиду кремнію за п. 7, де порошок оксиду кремнію характеризується інтервалом розподілу частинок за розміром $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$, що становить від 0,8 до 3,5, як визначено методом статичного світлорозсіювання після 120 с ультразвукової обробки за 25 °С для дисперсії оксиду кремнію у воді з умістом 5 мас. %.
- 35 9. Порошок колоїдного оксиду кремнію за п. 7 або 8, де порошок оксиду кремнію характеризується трамбувальною щільністю від 30 до 150 г/л.
- 40 10. Порошок колоїдного оксиду кремнію з модифікованою поверхнею, що характеризується:
- а) числом силанольних груп відносно площі поверхні за методом BET d_{SiOH} , яке становить не більше ніж 0,29 $SiOH/nm^2$, як визначено за допомогою реакції з алюмогідридом літію;
- б) розміром частинок d_{90} , що становить не більше ніж 10 мкм, як визначено методом статичного світлорозсіювання у дисперсії оксиду кремнію у метанолі з умістом 5 мас. % після 120 секунд
- 45 ультразвукової обробки за 25 °С.
11. Порошок колоїдного оксиду кремнію за п. 10, де вміст вуглецю в оксиді кремнію з модифікованою поверхнею становить від 0,5 до 3,5 мас. %.
12. Композиція, що містить порошок колоїдного оксиду кремнію за будь-яким із пп. 7-11.

