



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 348 B1**

4(51) C 01 B 33/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 01 B / 289 437 3

(22) 21 04 86

(45) 26 04 89

(44) 05 08 87

(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Büro für Schutzrechte, Otto Nuschke
Straße, Merseburg, 4200, DD

(72) Schnabel, Rainer, Dr.-Ing., Ruhl, Ottomar, Dr.-Ing., Schulze, Volkmar, Dipl.-Ing., Roewer, Gerhard, Dr. sc.,
Reher, Ernst-Otto, Prof. Dr. sc., Behrens, Heinz, Prof. Dr., DD

(54) Verfahren zur Hydrophobierung von pyrogener und gefällter Kieselsäure

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Hydrophobierung von pyrogener und gefällter Kieselsäure, **gekennzeichnet dadurch**, daß sowohl thermisch unvorbehandeltes als auch thermisch vorbehandeltes amorphes Siliziumdioxid, das bei Temperaturen bis 200°C unter Normaldruck oder Vakuum entwässert wurde, 1 bis 360 Minuten einer elektromagnetischen Strahlung unter Normaltemperatur oder im Temperaturbereich bis 200°C unter O₂- oder Inertgasatmosphäre ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als elektromagnetische Strahlung vorzugsweise UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 200–400 nm angewendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung, insbesondere der Hydrophobierung von Siliziumdioxid (z. B. pyrogene Kieselsäure) für den Einsatz als Additiv, Verdickungsmittel oder Inertstoff in Flüssigkeiten, wie z. B. Lacken, Farben, Harzen, Polymeren und Pulvern sowie Emulsionen u. dgl.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In vielen Gebieten der Technik werden z. B. nach dem Aerosilverfahren (DE PS 762723, 830786, 1156910; US-PS 2871140, 3103495) erzeugte pyrogene Kieselsäuren angewendet, die naturgemäß einen hydrophilen Charakter aufweisen. Die Hydrophilie schränkt die Anwendungsbreite dieser Kieselsäuren ein, da sie für spezielle Anwendungsbeispiele, wie die Verdickung von wasserbestandigen Systemen, den Einsatz in Korrosionsschutzfarben usw. nachteilig ist. Deshalb sind Verfahren bekannt, die es gestatten, aus hydrophilen hydrophobe Kieselsäuren zu erzeugen, in dem die Anzahl der zur Wasserstoff-Brückenbindung fähigen, sich an der Oberfläche der Kieselsäure-Teilchen befindlichen Silanolgruppen (SiOH-Gruppen) gezielt vermindert wird.

Nach einem ersten Verfahren (Stohr, W., Bauer, G., Thomas, K., Liebigs Ann. Chem. 604, 104 [1957]) wird die Anzahl der Silanolgruppen durch Umsetzung mit Alkylchlorsilanen oder Alkoholen verringert. Die die Hydrophobie hervorrufenden Gruppen sind beim Einsatz in Flüssigkeiten/Flüssigkeitsgemischen oft störend, da sie selbst unerwünschte Wirkungen wie z. B. durch chemische Reaktionen mit den Flüssigkeiten oder Komponenten der Gemische eingehen. Außerdem geht bei diesem Verfahren der hydrophile Charakter der Kieselsäure oft ganz verloren, was gleichfalls nachteilig sein kann.

In einem zweiten Verfahren wird durch eine Kondensation von OH-Gruppen, die durch eine thermische Behandlung der hydrophilen Kieselsäure erreicht wird, die Anzahl der Silanolgruppen verringert. Dieses Verfahren ist energetisch aufwendig und schwer reproduzierbar zu steuern.

In weiteren Verfahren wird eine Ionisation der OH-Gruppen durch eine Erhöhung des pH-Wertes der Flüssigkeit/des Flüssigkeitsgemisches mit der hydrophilen Kieselsäure erreicht. Diese sind für solche Anwendungen nicht geeignet, bei denen eine pH-Wert-Änderung der Suspension unerwünschte Wirkungen infolge chemischer Nebenreaktionen hervorruft oder die aus dem Ionenzusatz resultierenden Fremdionen stören.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat zum Ziel, die Hydrophobierung von ansonsten hydrophilen Siliziumoxid so zu ermöglichen, daß die hydrophilen Eigenschaften beseitigt bzw. teilweise vermindert und die Nachteile der bekannten Verfahren aufgehoben werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydrophobierung von ansonsten hydrophilen Siliziumdioxid zu schaffen, das dessen hydrophilen Charakter einfach und effektiv ganz bzw. teilweise beseitigt und es gestattet, spezielle anwendungstechnische Eigenschaften wie z. B. das Fließ- und Benetzungsverhalten von Suspensionen einzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das hydrophile Siliziumoxid 1 Minute bis 6 Stunden der Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise von Ultraviolett- oder Röntgenstrahlung ausgesetzt wird.

Als Strahlungsquellen werden vorzugsweise folgende eingesetzt:

UV-Strahler (Wellenlängenbereich 200–400 nm) und Röntgen-Strahler (gefilterte und ungefilterte Strahlung). Die ganzflächige Bestrahlung der amorphen Kieselsäure wird dadurch erreicht, daß entweder diese in ansich bekannten Vorrichtungen durch eine Stromung an der Strahlungsquelle kontinuierlich vorbeigeführt wird oder die amorphe Kieselsäure stetig oder periodisch gemischt wird, so daß ihre gesamte Oberfläche mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung treten kann. Überraschend wurde gefunden, daß sich die Silanolgruppendichte, die die an der Oberfläche der amorphen Kieselsäure verteilten Silanolgruppen kennzeichnet, in Abhängigkeit von der Strahlungsdauer und/oder Strahlungsintensität verringert. Das Verfahren findet Anwendung sowohl für nicht vorbehandelte pyrogene Kieselsäuren (produktionsfrische oder gealterte Produkte) als auch für thermisch vorbehandelte Proben.

Die thermische Vorbehandlung kann dabei bekanntermaßen z. B. als Entwässerung der pyrogenen Kieselsäure bei Temperaturen bis 200°C bei Normaldruck oder unter Vakuum erfolgen. Die Bestrahlung der pyrogenen nicht vorbehandelten oder vorbehandelten Kieselsäuren kann sowohl in Anwesenheit von Luftsauerstoff als auch unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Diese Kieselsäuren können dabei unter Normaltemperatur oder bei erhöhter Temperatur bis 200°C bestrahlt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Als hydrophile pyrogene Kieselsäure wurde Aerosil A 200 verwendet. Die Bestrahlung der unvorbehandelten und vorbehandelten Proben wurde bei Normaltemperatur (25°C) und bei Anwesenheit von Luftsauerstoff vorgenommen. Verwendet wurde zum einen Cu-K_α-Röntgenstrahlung und zum anderen die UV-Strahlung einer Quecksilbermitteldrucklampe HBO 200. Die Bestrahlungsdauer betrug 100 Minuten. Die Proben wurden 6 Stunden bei 133,3 Pa und 200°C thermisch vorbehandelt.

Nach der Behandlung wurde experimentell die Konzentration der OH-Gruppen auf der Aerosiloberfläche durch die Umsetzung mit der Grignard-Verbindung CH₃MgI und Messung des freigesetzten Methangasvolumens ermittelt.

Es ist repräsentativ für die an der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse, die die deutliche Wirkung der ultravioletten Strahlung ausweisen.

Tabelle 1

Vorbehandlung	Bestrahlung	[OH] m mol/g	OH-Gruppen pro nm ²
/	/	0,672	2,02
133,3 Pa / 200 °C	/	0,508	1,53
/	Röntgen	0,679	2,04
133,3 Pa / 200 °C	Röntgen	0,577	1,73
/	UV	0,334	1,01
133,3 Pa / 200 °C	UV	0,338	1,01