



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 296 898 A5

5(51) C 01 B 33/16
C 08 F 4/02
B 01 J 32/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 325 535 2 (22) 06.02.89 (44) 19.12.91

(71) siehe (73)

(72) Göbel, Roland, Dr.; Tiller, Hans-Jürgen, Prof. Dr., DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(54) Verfahren zur Herstellung modifizierter hochdisperser anorganischer Xerogele, insbesondere auf silikatischer Basis

(55) Xerogel, anorganisch, modifiziert, hochdispers; silikatisch; Chromatographiegel; Katalysatorent Träger; Füllstoff; Lacke; Kleber

(57) Verfahren zur Herstellung modifizierter hochdisperser anorganischer Xerogele, insbesondere auf silikatischer Basis. Das Xerogel, dessen Partikeldurchmesser 0,5 bis 5 µm beträgt, ist als Chromatographiegel und als Träger für Katalysatoren geeignet. Eingearbeitet in Lacke oder Kleber verbessert es deren Eigenschaften deutlich. Zur Herstellung wird einem gelbildenden Sol eine funktionalisierte Alkoxyverbindung in einer 10 bis 90%igen Alkoxysilan-Lösungsmittelmischung zugesetzt, diese Mischung drei Stunden gerührt, das danach vorliegende Gel anschließend etwa 50 Stunden zwischen 60 und 100 °C getrocknet und das modifizierte Xerogel etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 250 °C getrocknet wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung modifizierter hochdispenser anorganischer Xerogele, insbesondere auf silikatischer Basis, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem gelbildenden Sol eine funktionalisierte Alkoxyverbindung in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,3 mol, bezogen auf das im Sol enthaltene Metalloxid, zugesetzt wird, wobei die Zugabe des funktionalisierten Alkoxysilans zu dem Sol in einer 10- bis 90%ige Alkoxysilan-Lösungsmittelmischung erfolgt, diese Mischung drei Stunden gerührt wird, so daß ein modifiziertes Gel vorliegt, dieses modifizierte Gel anschließend etwa 50 Stunden im Temperaturbereich zwischen 60 bis 100°C getrocknet wird und das dabei anfallende modifizierte Xerogel einem weiteren etwa 20stündigen Trocknungsprozeß im Temperaturbereich von 120 bis 250°C unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem gelbildenden Sol um ein Kiesel Sol handelt, dessen mittlerer Partikeldurchmesser 5 bis 100 nm und dessen SiO_2 -Feststoffgehalt 50 bis 500 g l^{-1} beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der funktionalisierten Alkoxyverbindung um ein Alkoxysilan mit drei, zwei oder einer Methoxy- bzw. Ethoxygruppe und mindestens einer funktionellen organischen Gruppe handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der funktionellen organischen Gruppe um eine Alkyl-, Phenyl-, Amino-, Vinyl-, Methacryl- oder Epoxygruppe handelt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der funktionalisierten Alkoxyverbindung z. B. um Vinyltrimethoxysilan, Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan oder Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan handelt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Lösungsmittel der 10- bis 90%igen Alkoxysilan-Lösungsmittelmischung um Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton bzw. Essigsäureethylester handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trocknungsprozeß bei vermindertem Druck bevorzugt oberhalb von 100 Pa durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem durch Sol-Gel-Reaktionen ein organisch modifiziertes hochdisperses anorganisches Xerogel gebildet wird, dessen Partikeldurchmesser 0,5 bis 5 μm beträgt. Dieses Xerogel ist als Chromatographie-Gel sowie als Träger für Katalysatoren geeignet. Insbesondere zeichnet es sich dadurch aus, daß es in Kunststoffe wie Lacke, Farben, Kleber und ähnliche eingearbeitet werden kann und damit diesen anorganisch gefüllten Polymeren deutlich verbesserte Eigenschaften verleiht.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Polymeren zur Verbesserung ihrer Eigenschaften wie Härte, Abrasion, Biegefestigkeit, Polymerisationsschrumpfungsverhalten, Wasseraufnahme u. a. ein anorganischer Füllkörper zugesetzt wird, so daß ein anorganisch gefüllter Kunststoff vorliegt. Die Eigenschaftsverbesserung des Kunststoffes kommt dann optimal zur Wirkung, wenn die Partikeloberfläche des anorganischen Füllkörpers so modifiziert ist, daß eine kovalente Bindung des anorganischen Füllkörpers mit der organischen Matrix erfolgen kann. Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, anorganische Partikel herzustellen, die geeignet sind, als Füllkörper für organische Materialien zu dienen.

Durch Ultraschallzerstäuben von Kiesel Solen (DD 247 884) können – je nach Frequenz und Kiesel Solkonzentration – Xerogele von 1 bis 20 μm Partikeldurchmesser hergestellt werden.

Durch Mikroemulsionsverfahren ist es ebenfalls – ausgehend von Kiesel Solen – möglich, kugelige Partikel zu erzeugen.

Weitere Verfahren zur Erzeugung anorganischer Füllkörper sind das mechanische Mahlen von Quarz zu Partikeln von 5 bis 50 μm Partikeldurchmesser und die Flammenhydrolyse von Chlorsilanen (DE 830 786), wobei sich Teilchendurchmesser von 10 bis 20 nm herstellen lassen.

Neben der unterschiedlich anfallenden Partikelgröße als auch Partikeloberflächenbeschaffenheit der durch die verschiedensten Verfahren herstellbaren anorganischen Füllkörper ist allen Partikeln gemeinsam, daß ohne eine geeignete Silanisierung, d. h. Modifizierung der Partikeloberfläche mit einem Alkoxysilan, welches über eine geeignete funktionelle Gruppe, wie Methacrylat-, Vinyl-, Amino- bzw. Epoxygruppe verfügt, keine optimale Bindung zum organischen Polymer erreicht werden kann. Erst durch diesen, der eigentlichen Herstellung der anorganischen Partikel nachgelagerter, aufwendigen Modifizierungsschritt ist bisher ein geeignet funktionalisierter anorganischer Füllkörper herstellbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfach zu handhabendes Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter hochdisperser anorganischer Xerogele insbesondere auf silikatischer Basis. Das nach diesem Verfahren hergestellte Xerogel soll sich dadurch auszeichnen, daß die Partikeloberfläche bereits nach dem Trocknungsvorgang die gewünschte funktionalisierte Oberflächenmodifikation aufweist, so daß eine Nachsilanisierung des Xerogels entfällt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein organisch modifiziertes hochdisperses anorganisches Xerogel herzustellen. Dies wird erreicht, indem einem gelbildenden Sol ein funktionalisiertes Alkoxysilan in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,3 mol, bezogen auf das gelbildende Metalloxid, zugesetzt wird. Bei dem gelbildenden System handelt es sich insbesondere um ein Kieselisol, dessen mittlerer Partikeldurchmesser 5–100 nm und dessen SiO_2 -Feststoffgehalt 50 bis 500 g l^{-1} beträgt. Bei dem Alkoxysilan handelt es sich um ein organisch funktionalisiertes Alkoxysilan, welches mindestens eine organisch funktionalisierte Gruppe wie Alkyl-, Phenyl-, Amino-, Vinyl-, Methacrylat- oder Epoxygruppe und drei, zwei oder eine Methoxy- bzw. Ethoxygruppe besitzt. Als Alkoxysilan kommen somit Vinyltrimethoxysilan, Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan oder Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan in Betracht. Die Zugabe des Alkoxysilans zum Sol erfolgt unter ständigem Rühren in einer 10- bis 90%igen Alkoxysilan-Lösungsmittelmischung. Dabei kann es sich bei dem Lösungsmittel um Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton bzw. Essigsäureethylester handeln.

Beim Einrühren des Alkoxysilans in das Kieselisol erfolgt zunächst die Hydrolyse der am Alkoxysilan vorhandenen Methoxy- bzw. Ethoxygruppen unter Bildung von Silanolgruppen. Es zeigt sich, daß diese Hydrolyse nahezu vollständig im Minutenbereich abläuft. Im weiteren erfolgt über Stunden die Kondensation der gebildeten Alkoxysilanol mit den Oberfläche-OH-Gruppen der Kieselisolpartikel. Die Kondensation von Silanolmonomeren untereinander kann dabei vernachlässigt werden. Das nach Stunden vorliegende modifizierte Kieselgel wird bei 60 bis 100°C getrocknet. Bereits nach dieser Vortrocknung liegt ein organisch modifiziertes Xerogel vor, welches allerdings einen an der Partikeloberfläche noch zu hohen adsorbierten Wasseranteil aufweist. Durch eine anschließend zu erfolgende Vakuumtrocknung wird zum einen dieser störende Wasseranteil beseitigt, zum anderen erfolgt eine Reaktion von zum Teil physisorbierten Silanolen mit noch freien OH-Gruppen der Kieselisolpartikeloberfläche.

Ausführungsbeispiele

1. Zu einem Kieselisol mit einem SiO_2 -Feststoffgehalt von 346 g l^{-1} und einem mittleren Partikeldurchmesser von 14 nm wird eine 50%ige Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester/Methanol-Mischung zugegeben. Das Mischungsverhältnis Silylpropylester zum Kieselisol beträgt 0,1. Diese Mischung wird drei Stunden gerührt. Das erhaltene Gel wird bei 110°C 40 Stunden getrocknet. Danach liegt ein Xerogel vor, welches bei 150°C 15 Stunden in Vakuum getrocknet wird. Das danach vorliegende hochdisperse modifizierte Xerogel hat einen mittleren Partikeldurchmesser von etwa 2 μm und eine BET-Oberfläche von etwa 50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.
2. Zu einem Kieselisol mit einem SiO_2 -Feststoffgehalt von 351 g l^{-1} und einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 nm wird eine 20%ige Vinyltrimethoxysilan/Methanol-Mischung zugegeben. Das Mischungsverhältnis Vinyltrimethoxysilan zum Kieselisol beträgt 0,25. Diese Mischung wird drei Stunden gerührt. Das erhaltene Gel wird bei 100°C 40 Stunden getrocknet. Die anschließende Vakuumtrocknung erfolgt 15 Stunden bei 150°C.
3. Zu einem Kieselisol mit einem SiO_2 -Feststoffgehalt von 301 g l^{-1} und einem mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm wird eine 50%ige 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan/Äthanol-Mischung zugegeben. Das Mischungsverhältnis 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan zum Kieselisol beträgt 0,2. Diese Mischung wird drei Stunden gerührt. Das erhaltene Gel wird bei 110°C 40 Stunden getrocknet. Die anschließende Vakuumtrocknung erfolgt 15 Stunden bei 150°C.
4. Zu einem Kieselisol mit einem SiO_2 -Feststoffgehalt von 346 g l^{-1} und einem mittleren Partikeldurchmesser von 14 nm wird eine 40%ige Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan/Aceton-Mischung zugegeben. Das Mischungsverhältnis Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan zum Kieselisol beträgt 0,15. Diese Mischung wird drei Stunden gerührt. Das erhaltene Gel wird bei 100°C 40 Stunden getrocknet. Die anschließende Vakuumtrocknung erfolgt 15 Stunden bei 150°C.