



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 112439

(13) C2

(51) МПК

C09C 1/28 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2013 13506	(72) Винахідник(и):	Менцель Франк (DE), Хагеманн Міхаель (DE), Хілле Андреас (DE), Майзельс Аркаді (DE)
(22) Дата подання заявки:	21.02.2012	(73) Власник(и):	ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.09.2016	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2011 017 587.3	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 1997776 A1, 03.12.2008 US 2005020699 A1, 27.01.2005 EP 1908804 A1, 09.04.2008 UA 6352 U, 16.05.2005 UA 3788 U, 15.12.2004
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	27.04.2011		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.12.2013, Бюл.№ 24		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.09.2016, Бюл.№ 17		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2012/052941, 21.02.2012		

(54) ПОРОШОК ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ З ВЕЛИКОЮ ДОВЖИНОЮ ПОР

(57) Реферат:

Порошок діоксиду кремнію у формі агрегованих первинних частинок, який має питому довжину пор L від $2,5 \times 10^5$ до 4×10^5 м/мкг, причому L визначається як коефіцієнт з квадрату поверхні за БЕТ і кумулятивного об'єму пор розміром від 2 до 50 нм, визначеного за допомогою методу БДХ, згідно з формулою $L = (\text{БЕТ} \times \text{БЕТ}) / \text{об'єм за БДХ}$. Силанізований порошок діоксиду кремнію у формі агрегованих первинних частинок, який має питому довжину пор L від 2×10^5 до $3,5 \times 10^5$ м/мкг і у якого поверхня агрегатів або їх частин покриті хімічно зв'язаними групами силілу. Теплоізоляційний матеріал, що містить порошок діоксиду кремнію і/або силанізований порошок діоксиду кремнію.

UA 112439 C2

Винахід відноситься до порошку діоксиду кремнію й силанізованого порошку діоксиду кремнію, а також до їх одержання. Далі винахід відноситься до теплоізоляційного матеріалу, що містить такий порошок діоксиду кремнію.

Полумневий гідроліз для одержання діоксиду кремнію вже є давно відомим способом, який здійснюють у промислових масштабах. В цьому способі випарний або газоподібний, здатний до гідролізу галогенід кремнію піддають реакції з полум'ям, утвореним шляхом згоряння кисню й кисневмісного газу. При цьому полум'я надає у розпорядження воду для гідролізу галогеніду кремнію і достатньо тепла для реакції гідролізу. Одержаний таким чином діоксид кремнію позначається як пірогенний діоксид кремнію.

В цьому способі спочатку утворюються первинні частинки, які майже не мають внутрішніх пор. Ці первинні частинки розтоплюються під час способу через так звані „спечені горлечка“ до утворення агрегатів, які на основі їх тривимірної, відкритої структури є макропористими.

Внаслідок цієї структури пірогенно одержані порошки діоксиду кремнію представляють собою ідеальні теплоізоляційні матеріали, тому що агрегатна структура сприяє достатній механічній стабільності, яка мінімізує передачу тепла твердотільною провідністю через „спечені горлечка“ і виробляє достатньо високу пористість. До того ж при пресуванні теплоізоляційного матеріалу, що містить пірогенний діоксид кремнію, передача тепла мінімізується через конвекцію.

Технічна задача даного винаходу полягала в тому, щоб надати порошок діоксиду кремнію, який завдяки своїй структурі повинний мати покращенні теплоізоляційні властивості. Ще одна задача полягала у тому, щоб забезпечити спосіб одержання такого порошку діоксиду кремнію.

Об'єктом винаходу є порошок діоксиду кремнію у формі агрегованих первинних частинок, який має питому довжину пор L від $2,5 \times 10^5$ до 4×10^5 м/мкг, переважно 2,8 до $3,5 \times 10^5$ м/мкг, причому L визначається як коефіцієнт з квадрату поверхні за БЕТ і кумулятивного об'єму пор, визначеного за допомогою методу БДХ розміром від 2 до 50 нм, згідно з формулою $L = (\text{БЕТ} \times \text{БЕТ}) / \text{об'єм за БДХ}$.

Первинні частинки в значному ступені є сферичними, їх поверхня є гладкою і вони мають тільки незначну кількість мікропор. Вони міцно зростаються через спечені горлечка до утворення агрегатів. Агрегати утворюють тривимірні, відкриті структури, що визначають мікропористість.

Порошок згідно з винаходом може мати відносно незначну частку домішок внаслідок застосування вихідних речовин або способу одержання. Як правило, вміст SiO_2 складає щонайменше 99 ваг. %, переважно щонайменше 99,5 ваг. %.

Поверхня за БЕТ частинок діоксиду кремнію згідно з винаходом не обмежується. Як правило поверхня за БЕТ складає від 200 м²/г до 1000 м²/г. В одній особливій формі здійснення поверхня за БЕТ порошку діоксиду кремнію складає від 400 до 600 м²/г, особливо переважно поверхня за БЕТ може бути від 450 до 550 м²/г.

Крім того, може бути вигідним, якщо визначений за допомогою методу БДХ кумулятивний об'єм пор розміром від 2 до 50 нм порошку діоксиду кремнію має значення від 0,7 до 0,9 см³/г, особливо переважно від 0,80 до 0,85 см³/г.

В одній іншій переважній формі здійснення винаходу порошок діоксиду кремнію має об'єм мікропор, визначений за допомогою t-plot від 0,030 до 0,1 см³/г, переважно від 0,035 до 0,070 см³/г.

Середній розмір пор порошку діоксиду кремнію складає переважно від 6 до 9 нм. Середнє значення коефіцієнту розподілу діаметрів первинних частинок D_{50} складає переважно від 4 до 6 нм і 90 % діапазон коефіцієнту розподілу діаметрів первинних частинок від 1,5 до 15 нм.

Іншим об'єктом винаходу є спосіб одержання порошку діоксиду кремнію відповідно до винаходу, при якому газову суміш, що містить окиснювану і/або здатну до гідролізу сполуку кремнію, водень і кисневмісний газ 1, переважно повітря 1, підпалюють у пальнику і полум'я горить у реакційній камері, в реакційну камеру додатково подають кисневмісний газ 2, переважно повітря 2, після чого одержану тверду речовину при необхідності обробляють водяною парою, відокремлюють від газоподібних речовин, за умови, що

а) у пальнику коефіцієнт I з кількості подаваного кисню і стехіометрично потрібної кількості кисню складає від 2 до 4 і коефіцієнт II з кількості подаваного водню і стехіометрично потрібної кількості водню складає від 0,70 до 1,30 і швидкість витікання v газової суміші з пальника складає від 10 до 100 мс⁻¹, переважно від 30 до 60 мс⁻¹;

б) в реакційному просторі, коефіцієнт III з подаваної у сукупності кількості кисню і стехіометрично потрібної кількості кисню складає від 2 до 4 і співвідношення коефіцієнт III/коефіцієнт I складає від 1,1 до 1,5.

Щоб одержати порошок діоксиду кремнію згідно з винаходом, важливо дотримуватися визначених коефіцієнтами кількостей вихідних речовин їх співвідношення, разом з високою швидкістю витікання.

В одній особливій формі здійснення спосіб відповідно до винаходу виконують таким чином, що коефіцієнт I = від 2,20 до 3,00, особливо переважно від 2,30 до 2,80, коефіцієнт II = від 0,80 до 0,95, особливо переважно від 0,85 до 0,90, коефіцієнт III = від 2,50 до 3,80, особливо переважно від 3,00 до 3,45, і $v =$ від 30 до 60 мс^{-1} .

В одній іншій переважній формі здійснення коефіцієнт I = від 2,20 до 3,00, особливо переважно від 2,30 до 2,80, коефіцієнт II = від 1,00 до 1,30, особливо переважно від 1,03 до 1,20, коефіцієнт III = від 2,50 до 3,80, особливо переважно від 3,00 до 3,45, і $v =$ від 30 до 60 мс^{-1} .

Стехіометрично потрібна кількість кисню визначається як кількість кисню, яка є необхідною, щоб щонайменше перетворити сполуки кремнію у діоксид кремнію і можливо піддати взаємодії ще наявний водень.

Стехіометрично потрібна кількість водню визначається як кількість водню, яка є необхідною, щоб щонайменше перетворити хлор, що міститься у сполуках кремнію, на хлорид водню.

Як сполуку кремнію переважно можна застосовувати щонайменше одну з групи, що складається з SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HSiCl_3 , H_2SiCl_2 , H_3SiCl , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_3$ і $(\text{H}_3\text{C})_x\text{Cl}_{3-x}\text{SiSi}(\text{CH}_3)_y\text{Cl}_{3-y}$ з $\text{R}=\text{CH}_3$ і $x+y =$ від 2 до 6. Особливо переважно можна застосовувати SiCl_4 або суміш з SiCl_4 і CH_3SiCl_3 .

Після відокремлення газоподібних речовин порошок діоксиду кремнію можна обробити водяною парою. У першу чергу ця обробка служить для того, щоб видалити групи, що містять хлориди, які можливо прилипли на поверхні частинок при застосуванні хлорвмісних вихідних речовин. Одночасно ця обробка знижує кількість агломератів. Спосіб можна виконувати безперервно тим, що порошок обробляють водяною парою, при необхідності разом з повітрям, у прямотоці або у протитечії. Температура, при якій здійснюють обробку водяною парою, складає від 250 до 750 $^{\circ}\text{C}$, причому переважними є значення від 450 до 550 $^{\circ}\text{C}$.

Іншим об'єктом винаходу є силанізований порошок діоксиду кремнію у формі агрегованих первинних частинок зі специфічною довжиною пор L від 2×10^5 до $3,5 \times 10^5$ м/мкг, переважно від $2,5$ до $3,2 \times 10^5$ м/мкг, причому L визначається як коефіцієнт з квадрату поверхні за БЕТ і кумулятивного об'єму пор розміром від 2 до 50 нм, визначеного за допомогою методу БДХ, згідно з формулою $L = (\text{БЕТ} \times \text{БЕТ})/\text{об'єм за БДХ}$ і в якому поверхня агрегатів або їх частин покрита хімічно зв'язаними групами силілу, переважно лінійними і/або розгалуженими групами алкілсилілу, особливо переважно з від 1 до 20 атомами вуглецю.

Питома поверхня силанізованого порошку діоксиду кремнію може складати переважно більше ніж від 400 до 550 $\text{м}^2/\text{г}$. Частка вуглецю як правило складає від 0,1 до 10 ваг. % і переважно від 0,5 до 5 ваг. %, кожного разу в перерахунку на силанізований порошок діоксиду кремнію.

Ще одним об'єктом винаходу є спосіб одержання силанізованого порошку діоксиду кремнію, при якому порошок діоксиду кремнію відповідно до винаходу оббризкують одним або декількома, при необхідності розчиненими в органічному розчиннику, засобами для силанізації і після чого суміш обробляють термічно, переважно при температурі від 120 до 400 $^{\circ}\text{C}$ протягом періоду часу від 0,5 до 8 годин, при необхідності під захисним газом. Переважно засіб для модифікування поверхні вибирають з групи, що складається з гексаметилдисилазану, диметилдиметоксисилану, диметилдіетоксисилану, триметилметоксисилану, метилтриметоксисилану, бутилтриметоксисилану, диметилдихлорсилану, триметилхлорсилану й/або силіконових олій.

Іншим об'єктом винаходу є теплоізоляційний матеріал, який містить порошок діоксиду кремнію згідно з винаходом і/або силанізований порошок діоксиду кремнію. Крім того, теплоізоляційний матеріал може містити глушник і/або зв'язувальну речовину.

Крім того, об'єктом винаходу є застосування порошку діоксиду кремнію або силанізованого порошку діоксиду кремнію як наповнювача в каучуку, силіконовому каучуку і синтетичних матеріалах, для регулювання реології у фарбах і лаках, як носія для каталізаторів і як складової частини середовищ, що поглинають чорнила.

Приклади

Аналітичні визначення

Поверхню за БЕТ визначають відповідно до DIN ISO 9277. Спосіб за БДХ і спосіб t-plot описані у DIN 66134 і DIN 66135. При цьому при способі t-plot застосовують рівняння товщини шару $t = (26,6818 / (0,0124806 - \log(p/p_0)))^{0,4}$, з $p =$ тиск газу і $p_0 =$ тиск насиченої пари адсорбенту при вимірюванні температурі, обидва в одиниці вимірювання Па.

Діаметри первинних часток визначають за допомогою гранулометричного аналізатора TGZ 3 фірми Zeiss внаслідок аналізу зображень TEM, які були зроблені пристроєм фірми Hitachi (H 7500) і ПЗЗ камерою фірми SIS (MegaView II). Збільшення розмірів зображення для оцінювання складає 30000:1 при щільності пікселів у 3,2. Кількість оцінених частинок складає прибіл. 10000.

5 Підготовку зразків здійснюють відповідно до ASTM 3849-89.

Приклад 1: 112 кг/год. тетрахлориду кремнію випарюють і за допомогою азоту переводять у змішувальну камеру пальника. Одночасно у змішувальну камеру подають 35 Нм³/год. водень і 190 Нм³/год. повітря 1. Суміш підпалюють і палять у полум'ї в реакційній камері. Швидкість витікання із пальника складає 53,0 мс⁻¹. Додатково в реакційну камеру вводять 50 Нм³/год. повітря 2. Реакційний газ і утворений діоксид кремнію відсмоктують шляхом докладання зниженого тиску через систему охолодження і при цьому охолоджують до значень між 100 і 160 °С. У фільтрі або циклоні тверду речовину відокремлюють від потоку відпрацьованих газів і потім обробляють водяною парою при температурі у 560 °С.

15 Приклад 2 здійснюють аналогічно до прикладу 1, однак у змішувальну камеру додають 30,7 Нм³/год. водень і 168 Нм³/год. повітря 1. Швидкість витікання з пальника складає 47,2 мс⁻¹.

Приклад 3 здійснюють аналогічно до прикладу 1, однак у змішувальну камеру додають 26 Нм³/год. водень і 170 Нм³/год. повітря. Швидкість витікання з пальника складає 46,6 мс⁻¹.

20 В таблиці 1 представлені вихідні речовини і розраховані з них величини. Фізико-хімічні значення одержаного порошку діоксиду кремнію представлені у таблиці 2. як порівняльні приклади служать наявні у продажу порошки діоксиду кремнію AEROSIL® 300 (C1) і AEROSIL® 380 (C2), обидва від Evonik Degussa; Cab-O-Sil® EH5 (C3), Cabot; REOLOSIL QS 30 (C4), Tokuyama і HDK® 40 (C5), Wacker.

25 Обчислення коефіцієнтів I-III показано для прикладу 1. Рівняння реакції, що лежить в основі є наступним: $\text{SiCl}_4 + 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$. Відповідно на моль SiCl_4 потрібні 2 моля водню і 1 моль кисню. 112,0 кг (0,659 кмоль) SiCl_4 спалюють з 35 Нм³ водню і 190 Нм³ повітря, відповідно 39,9 Нм³ кисню. Відповідно стехіометрично потрібна витрата водню складає $2 \times 0,659 \text{ кмоль} = 1,318 \text{ кмоль} = 29,54 \text{ Нм}^3$ водню. Звідси виходить коефіцієнт II у $35/29,54=1,18$.

30 Стехіометрична потреба у кисні складається з частки (а), яка потрібна, щоб утворити діоксид кремнію, і частки (б), яка потрібна, щоб надлишковий водень перевести у воду. Для зазначеного вище прикладу вона розраховується наступним чином:

частка а): утворення $\text{SiO}_2=0,659 \text{ кмоль} = 14,77 \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$

частка б): H_2O з кількістю водню, що не вступила у взаємодію з SiCl_4 : $35 \text{ Нм}^3 \text{ H}_2 - 29,54 \text{ Нм}^3 \text{ H}_2 = 5,46 \text{ Нм}^3 \text{ H}_2$, що не вступив у взаємодію.

Відповідно $\text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ потребує кількості у $5,46/2=2,73 \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$.

35 Стехіометрична потреба у кисні = частки (а+б) = $(14,77+2,73) \text{ Нм}^3 \text{ O}_2 = 17 \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$. Тим самим виходить коефіцієнт I у $(190 * 0,21) \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$ застосовний / $17 \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$ потрібний у 2,70.

40 У способі відповідно до винаходу в реакційну камеру додатково вводять повітря. Таким чином стехіометрична потреба у кисні не змінюється. Коефіцієнт III розраховують з введеної у сукупності кількості кисню, пальник плюс реакційний простір, з $(190+50) * 0,21 \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$ застосовний / $17 \text{ Нм}^3 \text{ O}_2$ потрібний у 3,41 і коефіцієнт III/I у 1,26.

На фігурі 1 показано довжину пор порошку діоксиду кремнію згідно з винаходом від 1 до 3 і порівняльних прикладів від C1 до C5. Можна чітко розпізнати більшу довжину пор порошку діоксиду кремнію згідно з винаходом.

Таблиця 1

Вихідні речовини матеріали й умови застосування

Приклад		1	2	3
SiCl_4	кг/год.	112,0	112,0	112,0
H_2	Нм ³ /год.	35,0	30,7	26,0
Повітря 1	Нм ³ /год.	190,0	168,0	170,0
Повітря 2	Нм ³ /год.	50,0	50,0	50,0
v	мс ⁻¹	53,0	47,2	46,6
Коефіцієнт				

Продовження таблиці 1

I		2,70	2,39	2,42
II		1,18	1,04	0,88
III		3,41	3,10	3,13
III/I		1,26	1,30	1,29

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості

Приклад		1	2	3	C1	C2	C3	C4	C5
Поверхня за БЕТ	м²/г	482	496	419	286	381	386	368	364
БДХ десорбція*									
Кумулятивний об'єм пор	см³/г	0,81	0,84	0,52	1,02	1,34	0,69	0,73	0,68
Кумулятивна поверхня пор	м²/г	356	370	234	272	354	314	294	285
Середній розмір пор	нм	7,1	7,1	5,7	14,3	14,2	7,3	8,2	7,8
Середній діаметр пор	нм	9,1	9,0	8,87	14,9	15,1	8,7	9,9	9,5
(БЕТ x БЕТ) / кумулятивний об'єм пор згідно з БДХ	10 ⁵ м/мкг	2,86	2,94	3,39	0,80	1,08	2,17	1,86	1,94
t-plot									
Об'єм мікропор	см³/г	0,035	0,034	0,066	0,013	0,025	0,016	0,009	0,013
Поверхня мікропор	м²/г	82	81	149	36	63	44	31	38
Зовнішня поверхня	м²/г	400	415	270	250	318	342	338	326
Діаметр первинних частинок ^{&}									
Середнє значення	нм	4,4	4,9	6,3	н.в.				
90 % діапазон	нм	2,91- 8,83	2,70- 9,50	3,85- 10,60	н.в.				

* 2-50 нм; & коефіцієнт розподілу; н.в. = не визначено

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Порошок діоксиду кремнію у формі агрегованих первинних частинок, який **відрізняється** тим, що він має питому довжину пор L від $2,5 \times 10^5$ до 4×10^5 м/мкг, причому L визначається як коефіцієнт з квадрату поверхні за БЕТ і кумулятивного об'єму пор, які мають розмір від 2 до 50 нм, визначеного за допомогою БДХ методу, згідно з формулою $L = (\text{БЕТ} \times \text{БЕТ}) / \text{об'єм за БДХ}$, в якому первинні частинки значною мірою є сферичними, та поверхня за БЕТ складає від 400 до 600 м²/г, а визначений за допомогою методу БДХ кумулятивний об'єм пор, які мають розмір від 2 до 50 нм, складає від 0,7 до 0,9 см³/г.
2. Порошок за п. 1, який **відрізняється** тим, що визначений за допомогою t-plot об'єм мікропор складає від 0,030 до 0,10 см³/г.
3. Спосіб одержання порошку діоксиду кремнію за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що газову суміш, що містить окиснювану або здатну до гідролізу сполуку кремнію, або їхні комбінації, водень і кисневмісний газ 1 підпалюють у пальнику і полум'я горить у реакційній камері, в

реакційну камеру додатково подають кисневмісний газ 2, після чого одержану тверду речовину за необхідності обробляють водяною парою і відокремлюють від газоподібних речовин, за умови, що:

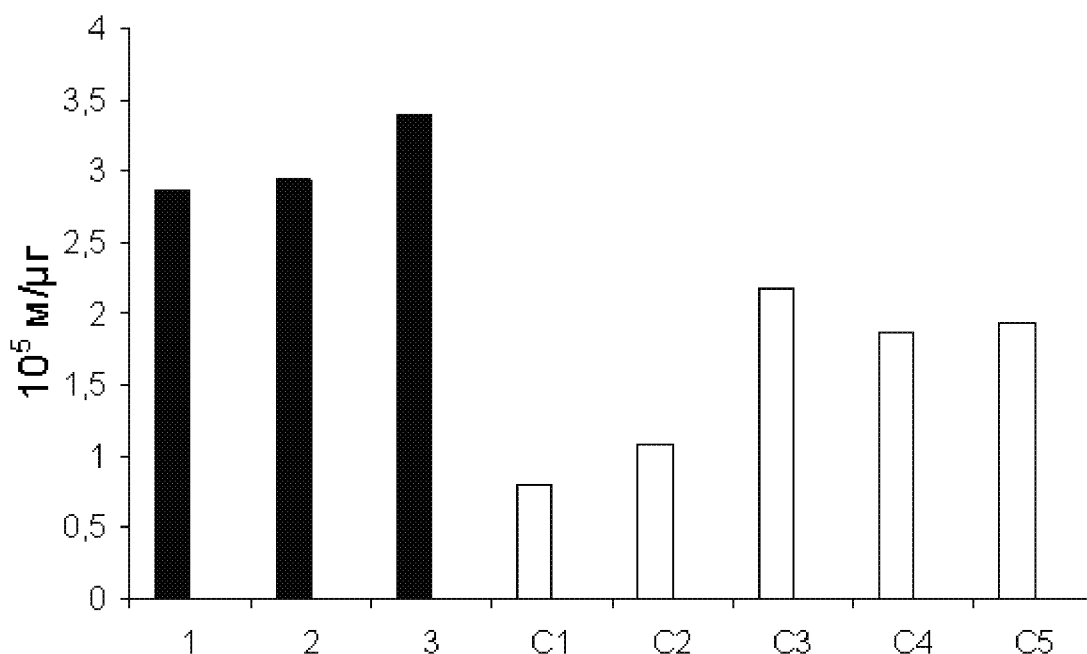
5 а) у пальнику коефіцієнт I з кількості подаваного кисню і стехіометрично потрібної кількості кисню складає від 2,20 до 3, і коефіцієнт II з кількості подаваного водню і стехіометрично потрібної кількості водню складає від 1 до 1,30, і швидкість витікання v газової суміші з пальника складає від 30 до 60 мс^{-1} ; та

10 б) в реакційному просторі, коефіцієнт III з подаваної у сукупності кількості кисню і стехіометрично потрібної кількості кисню складає від 2,50 до 3,80, і співвідношення коефіцієнт III/коефіцієнт I складає від 1,1 до 1,5.

4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що застосовують щонайменше одну сполуку кремнію з групи, що складається з SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HSiCl_3 , H_2SiCl_2 , H_3SiCl , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_3$ і $(\text{H}_3\text{C})_x\text{Cl}_{3-x}\text{SiSi}(\text{CH}_3)_y\text{Cl}_{3-y}$, де $x+y =$ від 2 до 6.

15 5. Спосіб одержання силанізованого порошку діоксиду кремнію, в якому порошок діоксиду кремнію за п. 1 або 2 оббризкують одним або декількома, за необхідності розчиненими в органічному розчиннику, засобами для силанізації, і після чого суміш обробляють термічно.

6. Теплоізоляційний матеріал, що містить порошок діоксиду кремнію за п. 1 або 2 або силанізований порошок діоксиду кремнію, одержаний способом за п. 5, або їхні комбінації.



Фіг. 1

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601