

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
1. November 2012 (01.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/146405 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/28 (2006.01) *C01B 33/18* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/052941
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2012 (21.02.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102011017587.3 27. April 2011 (27.04.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENZEL, Frank** [DE/DE]; Kapellenweg 19, 63456 Hanau (DE). **HAGEMANN, Michael** [DE/DE]; Eichendorffstraße 13, 63456 Hanau (DE). **HILLE, Andreas** [DE/DE]; Großmannstrasse 17, 79541 Lörrach (DE). **MAISELS, Arkadi** [DE/DE]; Salisweg 85 B, 63452 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SILICON DIOXIDE POWDER HAVING LARGE PORE LENGTH

(54) Bezeichnung : SILICIUMDIOXIDPULVER MIT GROSSER PORENLÄNGE

(57) Abstract: The invention relates to silicon dioxide powder in the form of aggregated primary particles, having a specific pore length L of 2.5×10^5 to 4×10^5 m/pg, wherein L is defined as the quotient from the square of the BET surface and the cumulative pore volume of 2 to 50 nm, which volume is determined by the BJH method, according to the formula $L = (BET \times BET)/BJH$ volume. The invention also relates to silanized silicon dioxide powder in the form of aggregated primary particles, having a specific pore length L of 2×10^5 to 3.5×10^5 m/pg, wherein the surface of the aggregates or parts thereof is/are coated with chemically bound silyl groups. The invention further relates to a thermal insulation material comprising the silicon dioxide powder and/or the silanized silicon dioxide powder.

(57) Zusammenfassung: Siliciumdioxidpulver in Form aggregierter Primärpartikel, welches eine spezifische Porenlänge L von $2,5 \times 10^5$ bis 4×10^5 m/µg aufweist, wobei L definiert ist als der Quotient aus dem Quadrat der BET-Oberfläche und dem mittels der BJH-Methode bestimmten, kumulierten Porenvolumen von 2 bis 50 nm, gemäß der Formel $L = (BET \times BET)/BJH$ -Volumen. Silanisiertes Siliciumdioxidpulver in Form aggregierter Primärpartikel, welches eine spezifische Porenlänge L von 2×10^5 bis $3,5 \times 10^5$ m/µg aufweist und bei dem die Oberfläche der Aggregate oder Teile davon mit chemisch gebundenen Silylgruppen belegt sind. Das Siliciumdioxidpulver und/oder das silanierte Siliciumdioxidpulver enthaltender Wärmedämmstoff.



WO 2012/146405 A1

Siliciumdioxidpulver mit großer Porenlänge

Die Erfindung betrifft ein Siliciumdioxidpulver und ein silanisiertes Siliciumdioxidpulver sowie deren Herstellung. Die Erfindung betrifft weiterhin einen diese Siliciumdioxidpulver enthaltenden Wärmedämmstoff.

- 5 Die Flammenhydrolyse zur Herstellung von Siliciumdioxid ist ein seit langem bekanntes, großtechnisch durchgeführtes Verfahren. Bei diesem Verfahren wird ein verdampftes oder gasförmiges, hydrolysierbares Siliciumhalogenid mit einer Flamme zur Reaktion bringt, die durch Verbrennung von Wasserstoff und eines sauerstoffhaltigen Gases gebildet worden ist. Die Verbrennungsflamme stellt
10 dabei Wasser für die Hydrolyse des Siliciumhalogenides und genügend Wärme zur Hydrolysereaktion zur Verfügung. Ein so hergestelltes Siliciumdioxid wird als pyrogenes Siliciumdioxid bezeichnet.

- Bei diesem Prozess werden zunächst Primärpartikel gebildet, die nahezu frei von inneren Poren sind. Diese Primärteilchen verschmelzen während des
15 Prozesses über sogenannte „Sinterhalse“ zu Aggregaten, die aufgrund ihrer dreidimensionalen, offenen Struktur makroporös sind.

- Aufgrund dieser Struktur sind pyrogen hergestellte Siliciumdioxidpulver ideale Wärmedämmstoffe, da die Aggregatstruktur eine hinreichende mechanische Stabilität bewirkt, die Wärmeübertragung durch Festkörperleitfähigkeit über die
20 „Sinterhalse“ minimiert und eine ausreichend hohe Porosität erzeugt. Beim Verpressen von pyrogenem Siliciumdioxid enthaltenden Wärmedämmstoffen wird zudem die Übertragung von Wärme durch Konvektion minimiert.

- Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Siliciumdioxidpulver bereitzustellen, welches aufgrund seiner Struktur
25 verbesserte Wärmedämmeigenschaften erwarten lässt. Ein weitere Aufgabe war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung dieses Siliciumdioxidpulvers.

Gegenstand der Erfindung ist ein Siliciumdioxidpulver in Form aggregierter Primärpartikel, welches eine spezifische Porenlänge L von $2,5 \times 10^5$ bis 4×10^5 m/ μ g, bevorzugt $2,8$ bis $3,5 \times 10^5$ m/ μ g, aufweist, wobei L definiert ist als der Quotient aus dem Quadrat der BET-Oberfläche und dem mittels der BJH-Methode bestimmten, kumulierten Porenvolumen von 2 bis 50 nm, gemäß der Formel $L = (\text{BET} \times \text{BET}) / \text{BJH-Volumen}$.

Die Primärpartikel sind weitestgehend sphärisch, ihre Oberfläche glatt und sie weisen nur eine geringe Anzahl von Mikroporen auf. Sie sind über Sinterhalse fest zu Aggregaten verwachsen. Die Aggregate bilden dreidimensionale, offene, die Mikroporosität bestimmende Strukturen.

Das erfindungsgemäße Pulver kann bedingt durch die Einsatzstoffe oder das Herstellverfahren geringe Anteile an Verunreinigungen aufweisen. In der Regel ist der Gehalt an SiO_2 wenigstens 99 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 99,5 Gew.-%.

Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpartikel ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt die BET-Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. In einer besonderen Ausführungsform beträgt die BET-Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers 400 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt kann eine BET-Oberfläche von 450 bis $550 \text{ m}^2/\text{g}$ sein.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn das mittels der BJH-Methode bestimmte kumulierte Volumen der Poren von 2 bis 50 nm des Siliciumdioxidpulvers einen Wert von $0,7$ bis $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, besonders bevorzugt $0,80$ bis $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$, aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das Siliciumdioxidpulver ein mittels t-plot bestimmtes Mikroporenvolumen von $0,030$ bis $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt $0,035$ bis $0,070 \text{ cm}^3/\text{g}$, auf.

Die mittlere Porenweite des Siliciumdioxidpulvers beträgt bevorzugt 6 bis 9 nm. Der Medianwert der Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser D_{50}

beträgt bevorzugt 4 bis 6 nm und die 90% Spanne der Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser 1,5 bis 15 nm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvers, bei dem man ein Gasgemisch

5 enthaltend eine oxidierbare und/oder hydrolysierbare Siliciumverbindung, Wasserstoff und ein Sauerstoff enthaltendes Gas 1, bevorzugt Luft 1, in einem Brenner zündet und die Flamme in eine Reaktionskammer hinein verbrennt, in die Reaktionskammer zusätzlich Sauerstoff enthaltendes Gas 2, bevorzugt Luft 2, gibt, anschließend den erhaltenen Feststoff gegebenenfalls mit Wasserdampf
10 behandelt, von gasförmigen Stoffen abtrennt, wobei gilt, dass

a) im Brenner

der Quotient I aus zugeführter Menge an Sauerstoff und stöchiometrisch benötigter Sauerstoffmenge 2 bis 4 und

der Quotient II aus zugeführter Menge an Wasserstoff und

15 stöchiometrisch benötigter Wasserstoffmenge 0,70 bis 1,30 und die Ausströmgeschwindigkeit v des Gasgemisches aus dem Brenner 10 bis 100 ms^{-1} , bevorzugt 30 bis 60 ms^{-1} ist

b) im Reaktionsraum,

der Quotient III aus insgesamt zugeführter Menge an Sauerstoff und

20 stöchiometrisch benötigter Sauerstoffmenge 2 bis 4 und

der Quotient III/ Quotient I 1,1 bis 1,5 ist.

Es ist essentiell, dass die durch die Quotienten definierten Einsatzstoffmengen und deren Verhältnis, zusammen mit einer hohen Ausströmgeschwindigkeit, eingehalten werden um das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver zu
25 erhalten.

In einer besonderen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, dass

Quotient I = 2,20 bis 3,00, besonders bevorzugt 2,30 bis 2,80,

Quotient II = 0,80 bis 0,95, besonders bevorzugt 0,85 bis 0,90,

Quotient III = 2,50 bis 3,80, besonders bevorzugt 3,00 bis 3,45, und $v = 30$ bis 60 ms^{-1} ist.

In einer weiteren Ausführungsform ist

Quotient I = 2,20 bis 3,00, besonders bevorzugt 2,30 bis 2,80,

5 Quotient II = 1,00 bis 1,30, besonders bevorzugt 1,03 bis 1,20,

Quotient III = 2,50 bis 3,80, besonders bevorzugt 3,00 bis 3,45, und

$v = 30$ bis 60 ms^{-1} ist.

Die stöchiometrisch benötigte Sauerstoffmenge ist definiert als die

Sauerstoffmenge, die erforderlich ist um mindestens die Siliciumverbindungen

10 in Siliciumdioxid zu überführen und eventuell noch vorhandenen Wasserstoff umzusetzen.

Die stöchiometrisch benötigte Wasserstoffmenge ist definiert als die

Wasserstoffmenge, die erforderlich ist um mindestens das in den

Siliciumverbindungen enthaltene Chlor zu Chlorwasserstoff umzusetzen.

15 Als Siliciumverbindung kann bevorzugt wenigstens eine aus der Gruppe

bestehend aus 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 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_3$ und $(\text{H}_3\text{C})_x\text{Cl}_{3-x}\text{SiSi}(\text{CH}_3)_y\text{Cl}_{3-y}$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$ und $x+y = 2$ bis 6 eingesetzt werden. Besonders bevorzugt kann SiCl_4 oder ein Gemisch aus SiCl_4 und CH_3SiCl_3 eingesetzt werden.

20 Nach der Abtrennung von gasförmigen Stoffen kann das Siliciumdioxidpulver mit Wasserdampf behandelt werden. Diese Behandlung dient in erster Linie dazu, die bei Einsatz chlorhaltiger Einsatzstoffe eventuell an der Oberfläche der Partikel anhaftenden chloridhaltige Gruppen zu entfernen. Gleichzeitig reduziert diese Behandlung die Anzahl von Agglomeraten. Das Verfahren kann

25 kontinuierlich ausgeführt werden, indem das Pulver mit Wasserdampf, gegebenenfalls zusammen mit Luft, im Gleich- oder Gegenstrom behandelt wird. Die Temperatur bei der die Behandlung mit Wasserdampf erfolgt, beträgt zwischen 250 und 750°C , wobei Werte von 450 bis 550°C bevorzugt sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein silanisiertes Siliciumdioxidpulver in Form aggregierter Primärpartikel mit einer spezifischen Porenlänge L von 2×10^5 bis $3,5 \times 10^5$ m/ μ g, bevorzugt $2,5$ bis $3,2 \times 10^5$ m/ μ g, wobei L definiert ist als der Quotient aus dem Quadrat der BET-Oberfläche und dem mittels der
5 BJH-Methode bestimmten, kumulierten Porenvolumen von 2 bis 50 nm, gemäß der Formel $L = (\text{BET} \times \text{BET})/\text{BJH-Volumen}$ und bei dem die Oberfläche der Aggregate oder Teile davon mit chemisch gebundenen Silylgruppen, bevorzugt mit linearen und/oder verzweigten Alkylsilylgruppen, besonders bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, belegt sind.

10 Die spezifische Oberfläche des silanisierten Siliciumdioxidpulvers kann bevorzugt mehr als 400 bis 550 m²/g betragen. Der Kohlenstoffanteil beträgt in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-% und bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das silanierte Siliciumdioxidpulver.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des
15 silanisierten Siliciumdioxidpulvers, bei dem man das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver mit einem oder mehreren, gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel gelösten Mitteln zur Silanisierung besprüht und das Gemisch anschließend thermisch behandelt, bevorzugt bei einer Temperatur von 120 bis 400°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden, gegebenenfalls
20 unter Schutzgas. Bevorzugt wird das Mittel zur Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisilazan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Dimethyldichlorosilan, Trimethylchlorosilan und/oder Silikonölen ausgewählt.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Wärmedämmstoff, welcher das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver und/oder das silanierte Siliciumdioxidpulver enthält. Weiterhin kann der Wärmedämmstoff Trübungsmittel und/oder Bindemittel enthalten.

Weiterhin ist die Verwendung des Siliciumdioxidpulvers oder des silanisierten Siliciumdioxidpulvers als Füllstoff in Kautschuk, Silikonkautschuk und Kunststoffen, zur Einstellung der Rheologie in Farben und Lacken, als Träger für Katalysatoren und als Bestandteil von tintenaufnehmenden Medien

5 Gegenstand der Erfindung.

Beispiele

Analytische Bestimmungen

Die BET-Oberfläche wird nach DIN ISO 9277 bestimmt. BJH-Verfahren und t-plot-Verfahren sind in DIN 66134 und DIN 66135 beschrieben. Dabei wird beim

10 t-plot-Verfahren die Schichtdickengleichung

$t = (26,6818 / (0,0124806 - \log(p/p_0)))^{0,4}$, mit p = Gasdruck und

p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Messtemperatur, beide mit der Einheit Pa, verwendet.

Die Primärpartikeldurchmesser werden mit einem Teilchengrößenanalysator

15 TGZ 3 der Fa. Zeiss durch Analyse von TEM-Bildern bestimmt, die mit einem Gerät der Fa. Hitachi (H 7500) und einer CCD-Kamera der Fa. SIS (MegaView II) aufgenommen werden. Die Bildvergrößerung zur Auswertung beträgt 30000:1 bei einer Pixeldichte von 3,2 nm. Die Anzahl der ausgewerteten Partikel beträgt ca. 10000. Die Präparation erfolgt gemäß ASTM 3849-89.

20 Beispiel 1: 112 kg/h Siliciumtetrachlorid werden verdampft und mittels Stickstoff in die Mischkammer eines Brenners überführt. Gleichzeitig werden 35 Nm³/h Wasserstoff und 190 Nm³/h Luft 1 in die Mischkammer gegeben. Das Gemisch wird gezündet und in einer Flamme in eine Reaktionskammer hinein verbrannt.

Die Austrittsgeschwindigkeit aus dem Brenner beträgt 53,0 ms⁻¹. Zusätzlich

25 werden 50 Nm³/h Luft 2, in die Reaktionskammer eingebracht. Die

Reaktionsgase und das entstandene Siliciumdioxid werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf Werte

zwischen 100 und 160°C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der

Feststoff vom Abgasstrom abgetrennt und nachfolgend bei einer Temperatur

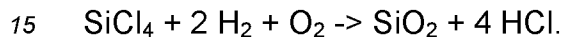
30 von 560°C mit Wasserdampf behandelt.

Beispiel 2 wird analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch werden 30,7 Nm³/h Wasserstoff und 168 Nm³/h Luft 1 in die Mischkammer gegeben. Die Austrittsgeschwindigkeit aus dem Brenner beträgt 47,2 ms⁻¹.

Beispiel 3 wird analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch werden 26 Nm³/h Wasserstoff und 170 Nm³/h Luft in die Mischkammer gegeben. Die Austrittsgeschwindigkeit aus dem Brenner beträgt 46,6 ms⁻¹.

In Tabelle 1 sind die die Einsatzstoffe und daraus errechnete Größen wiedergegeben. Die physikalisch-chemischen Werte der erhaltenen Siliciumdioxidpulver sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Als Vergleichsbeispiele dienen die kommerziell erhältlichen Siliciumdioxidpulver AEROSIL[®] 300 (C1) und AEROSIL[®] 380 (C2), beide Evonik Degussa; Cab-O-Sil[®] EH5 (C3), Cabot; REOLOSIL QS 30 (C4), Tokuyama und HDK[®] 40 (C5), Wacker.

Die Berechnung der Quotienten I-III soll für Beispiel 1 gezeigt werden. Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung lautet:



Pro Mol SiCl₄ werden also 2 Mole Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff benötigt. 112,0 kg (0,659 kmol) SiCl₄ werden mit 35 Nm³ Wasserstoff und 190 Nm³ Luft, entsprechend 39,9 Nm³ Sauerstoff, verbrannt.

Entsprechend ist der stöchiometrisch benötigte Wasserstoffbedarf 2 x 0,659 kmol = 1,318 kmol = 29,54 Nm³ Wasserstoff. Damit ergibt sich Quotient II zu 35/29,54 = 1,18.

Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf setzt sich aus Anteil (a), der benötigt wird, um das Siliciumdioxid zu bilden, und Anteil (b), der benötigt wird, um überschüssigen Wasserstoff in Wasser zu überführen, zusammen. Er berechnet sich für obiges Beispiel folgendermaßen:

Anteil a): Bildung von SiO₂ = 0,659 kmol = 14,77 Nm³ O₂

Anteil b): H₂O aus der nicht mit SiCl₄ umgesetzten Menge an Wasserstoff:

35 Nm³ H₂ - 29,54 Nm³ H₂ = 5,46 Nm³ H₂ nicht umgesetzt

Gemäß H₂ + 0,5 O₂ -> H₂O ist eine Menge von 5,46/2 = 2,23 Nm³ O₂

30 erforderlich.

Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf = Anteile (a + b) = (14,77 + 2,23) Nm³ O₂ = 17 Nm³ O₂. Damit ergibt sich Quotient I zu (190 * 0,21) Nm³ O₂ eingesetzt / 17 Nm³ O₂ benötigt zu 2,70.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zusätzlich Luft in die

- 5 Reaktionskammer eingebracht. Hierdurch ändert sich der stöchiometrische Sauerstoffbedarf nicht. Der Quotient III berechnet sich aus der insgesamt eingebrachten Sauerstoffmenge, Brenner plus Reaktionsraum, aus (190 + 50) * 0,21 Nm³ O₂ eingesetzt / 17 Nm³ O₂ benötigt zu 3,41 und der Quotient III/I zu 1,26.

- 10 Figur 1 zeigt die Porenlänge der erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulver 1 bis 3 und der Vergleichsbeispiele C1 bis C5. Es ist die deutlich größere Porenlänge der erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulver zu erkennen.

Tabelle 1: Einsatzstoffe und Einsatzbedingungen

Beispiel		1	2	3
SiCl ₄	kg/h	112,0	112,0	112,0
H ₂	Nm ³ /h	35,0	30,7	26,0
Luft 1	Nm ³ /h	190,0	168,0	170,0
Luft 2	Nm ³ /h	50,0	50,0	50,0
v	ms ⁻¹	53,0	47,2	46,6
Quotient				
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

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Eigenschaften

Beispiel	1	2	3	C1	C2	C3	C4	C5
BET-Oberfläche	482	496	419	286	381	386	368	364
BJH Desorption*								
Porenvolumen kumuliert	0,81	0,84	0,52	1,02	1,34	0,69	0,73	0,68
Porenoberfläche kumuliert	356	370	234	272	354	314	294	285
mittlere Porenweite	7,1	7,1	5,7	14,3	14,2	7,3	8,2	7,8
mittlerer Porendurchmesser	9,1	9,0	8,87	14,9	15,1	8,7	9,9	9,5
(BET x BET)/kumuliertes Porenvolumen gemäß BJH	2,86	2,94	3,39	0,80	1,08	2,17	1,86	1,94
t-plot								
Mikroporenvolumen	0,035	0,034	0,066	0,013	0,025	0,016	0,009	0,013
Mikroporenfläche	82	81	149	36	63	44	31	38
Externe Oberfläche	400	415	270	250	318	342	338	326
Primärpartikeldurchmesser ^{&}								
Medianwert	4,4	4,9	6,3			n.b.		
90%-Spanne	2,91-8,83	2,70-9,50	3,85-10,60			n.b.		

* 2-50 nm; & Anzahlverteilung; n.b. = nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Siliciumdioxidpulver in Form aggregierter Primärpartikel,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine spezifische Porenlänge L von
2,5 x 10⁵ bis 4 x 10⁵ m/μg aufweist, wobei L definiert ist als der Quotient
5 aus dem Quadrat der BET-Oberfläche und dem mittels der BJH-Methode
bestimmten, kumulierten Porenvolumen von 2 bis 50 nm, gemäß der
Formel $L = (BET \times BET) / BJH\text{-Volumen}$.
2. Siliciumdioxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
BET-Oberfläche 400 bis 600 m²/g ist.
- 10 3. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, dass das mittels der BJH-Methode bestimmte kumulierte
Volumen der Poren von 2 bis 50 nm 0,7 bis 0,9 cm³/g ist.
4. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass das mittels t-plot bestimmte Mikroporenvolumen
15 0,030 bis 0,10 cm³/g ist.
5. Verfahren zur Herstellung des Siliciumdioxidpulvers gemäß den
Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gasgemisch
enthaltend eine oxidierbare und/oder hydrolysierbare
Siliciumverbindungen, Wasserstoff und ein Sauerstoff enthaltendes Gas 1
20 in einem Brenner zündet und die Flamme in eine Reaktionskammer hinein
verbrennt, in die Reaktionskammer zusätzlich Sauerstoff enthaltendes
Gas 2 gibt, anschließend den erhaltenen Feststoff gegebenenfalls mit
Wasserdampf behandelt, von gasförmigen Stoffen abtrennt, wobei gilt,
dass
25 a) im Brenner
der Quotient I aus zugeführter Menge an Sauerstoff und
stöchiometrisch benötigter Sauerstoffmenge 2 bis 4 und
der Quotient II aus zugeführter Menge an Wasserstoff und
stöchiometrisch benötigter Wasserstoffmenge 0,70 bis 1,30 und

die Ausströmgeschwindigkeit v des Gasgemisches aus dem Brenner
10 bis 100 ms^{-1} , bevorzugt 30 bis 60 ms^{-1} ist

b) im Reaktionsraum,

der Quotient III aus insgesamt zugeführter Menge an Sauerstoff und
5 stöchiometrisch benötigter Sauerstoffmenge 2 bis 4 und
der Quotient III/ Quotient I 1,1 bis 1,5 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass gilt:
Quotient I = 2,20 bis 3,00, Quotient II = 0,80 bis 0,95, Quotient III = 2,50
bis 3,80, $v = 30$ bis 60 ms^{-1} ist.

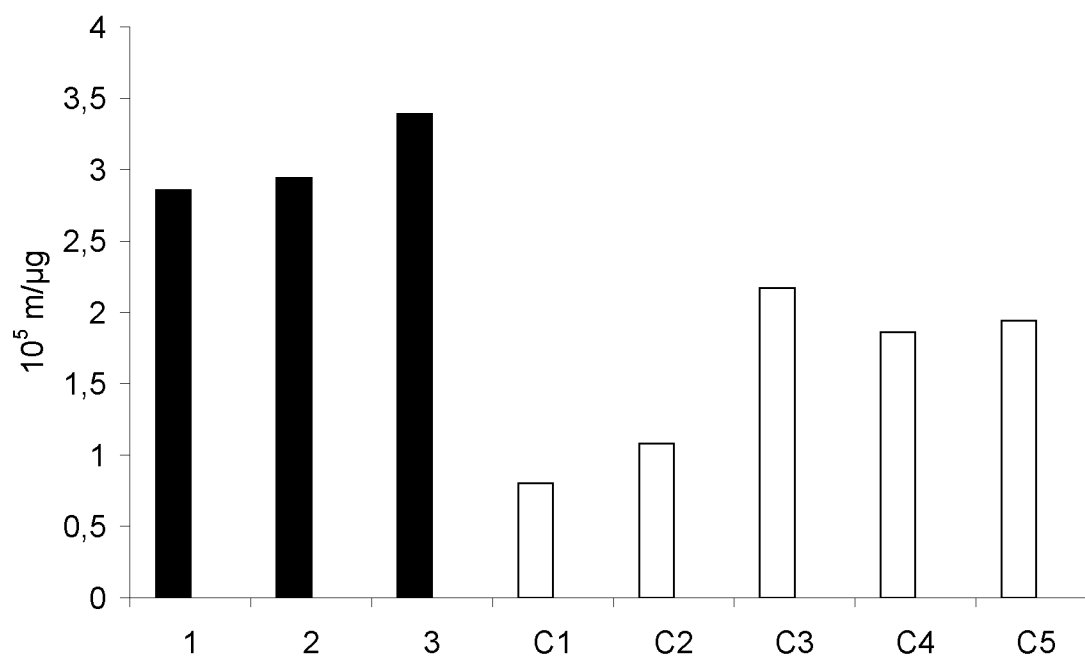
10 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass gilt:
Quotient I = 2,20 bis 3,00, Quotient II = 1,00 bis 1,30, Quotient III = 2,50
bis 3,80, $v = 30$ bis 60 ms^{-1} ist.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
15 wenigstens eine Siliciumverbindung aus der Gruppe bestehend aus 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 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$,
 $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_3$ und $(\text{H}_3\text{C})_x\text{Cl}_{3-x}\text{SiSi}(\text{CH}_3)_y\text{Cl}_{3-y}$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$
und $x+y = 2$ bis 6 eingesetzt wird.

9. Silanisiertes Siliciumdioxidpulver in Form aggregierter Primärpartikel,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine spezifische Porenlänge L von
20 2×10^5 bis $3,5 \times 10^5$ $\text{m}/\mu\text{g}$ aufweist, wobei L definiert ist als der Quotient
aus dem Quadrat der BET-Oberfläche und dem mittels der BJH-Methode
bestimmten, kumulierten Porenvolumen von 2 bis 50 nm, gemäß der
Formel $L = (\text{BET} \times \text{BET})/\text{BJH-Volumen}$ und bei dem die Oberfläche der
Aggregate oder Teile davon mit chemisch gebundenen Silylgruppen
25 belegt sind.

10. Siliciumdioxidpulver nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
BET-Oberfläche 400 bis 550 m^2/g ist.

11. Wärmedämmstoff enthaltend das Siliciumdioxidpulver gemäß der Ansprüche 1 bis 4 und/oder das silanisierte Siliciumdioxidpulver gemäß der Ansprüche 9 oder 10.
- 5 12. Verwendung des Siliciumdioxidpulvers gemäß der Ansprüche 1 bis 4 oder des silanisierten Siliciumdioxidpulvers gemäß der Ansprüche 9 oder 10 als Füllstoff in Kautschuk, Silikonkautschuk und Kunststoffen, zur Einstellung der Rheologie in Farben und Lacken, als Träger für Katalysatoren und als Bestandteil von tintenaufnehmenden Medien.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/28 C01B33/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 997 776 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 3 December 2008 (2008-12-03) paragraphs [0011], [0014] - [0016], [0023], [0027] - [0044]; claims 1-22 tables 1,2	1-12
X	US 2005/020699 A1 (ISOBE YASUhide [JP] ET AL) 27 January 2005 (2005-01-27)	1,2,9-12
A	claims 1-9,29 paragraph [0171]	3-8
A	EP 1 908 804 A1 (AGC SI TECK CO LTD [JP] AGC SI TECH CO LTD [JP]) 9 April 2008 (2008-04-09) the whole document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2012

Date of mailing of the international search report

22/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052941

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1997776	A1	03-12-2008	AT 497483 T 15-02-2011
		CN 101679046 A 24-03-2010	
		EP 1997776 A1 03-12-2008	
		JP 2010527879 A 19-08-2010	
		US 2008290317 A1 27-11-2008	
		WO 2008141868 A1 27-11-2008	

US 2005020699	A1	27-01-2005	AU 2002357508 A1 15-07-2003
		CA 2471714 A1 10-07-2003	
		CN 1608031 A 20-04-2005	
		DE 10297614 T5 27-01-2005	
		JP 4101178 B2 18-06-2008	
		KR 20050025134 A 11-03-2005	
		US 2005020699 A1 27-01-2005	
		WO 03055799 A1 10-07-2003	

EP 1908804	A1	09-04-2008	EP 1908804 A1 09-04-2008
		US 2008131597 A1 05-06-2008	
		WO 2007000834 A1 04-01-2007	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/28 C01B33/18
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09C C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 997 776 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 3. Dezember 2008 (2008-12-03) Absätze [0011], [0014] - [0016], [0023], [0027] - [0044]; Ansprüche 1-22 Tabellen 1,2	1-12
X	----- US 2005/020699 A1 (ISOBE YASUhide [JP] ET AL) 27. Januar 2005 (2005-01-27)	1,2,9-12
A	Ansprüche 1-9,29 Absatz [0171]	3-8
A	----- EP 1 908 804 A1 (AGC SI TECK CO LTD [JP] AGC SI TECH CO LTD [JP]) 9. April 2008 (2008-04-09) das ganze Dokument	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerwann, Jochen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052941

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1997776	A1	03-12-2008	AT	497483 T		15-02-2011
			CN	101679046 A		24-03-2010
			EP	1997776 A1		03-12-2008
			JP	2010527879 A		19-08-2010
			US	2008290317 A1		27-11-2008
			WO	2008141868 A1		27-11-2008

US 2005020699	A1	27-01-2005	AU	2002357508 A1		15-07-2003
			CA	2471714 A1		10-07-2003
			CN	1608031 A		20-04-2005
			DE	10297614 T5		27-01-2005
			JP	4101178 B2		18-06-2008
			KR	20050025134 A		11-03-2005
			US	2005020699 A1		27-01-2005
			WO	03055799 A1		10-07-2003

EP 1908804	A1	09-04-2008	EP	1908804 A1		09-04-2008
			US	2008131597 A1		05-06-2008
			WO	2007000834 A1		04-01-2007
