

(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
24. April 2008 (24.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/046854 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C01B 33/141 (2006.01) *C01B 33/20* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2007/061080
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
17. Oktober 2007 (17.10.2007)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
102006049526.8 20. Oktober 2006 (20.10.2006) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **FISCHER, Ulrich** [DE/DE]; Am Kreuzberg 26, 63776 Mömbris (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** **EVONIK DEGUSSA GMBH;** DG-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*



WO 2008/046854 A2

(54) **Title:** STABLE AQUEOUS SILICA DISPERSIONS

(54) **Bezeichnung:** STABILE WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON SILICIUMDIOXID

(57) **Abstract:** The invention relates to silica dispersions that have a long shelf-life, to a method for producing the same and to their use in the construction industry as concrete admixtures and in the paper industry for producing or coating paper.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft lagerstabile Dispersionen von Siliciumdioxid sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in der Bauindustrie als Betonzusatzmittel und in der Papierindustrie zur Papierherstellung oder -beschichtung.

Stabile wässrige Dispersionen von Siliciumdioxid

Die Erfindung betrifft lagerstabile Dispersionen von gefälltem Siliciumdioxid und/oder Silikaten, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Dispersionen auf Basis von gefälltem Siliciumdioxid wurden bereits im Stand der Technik beschrieben. Kernthema der Publikationen des Standes der Technik ist die Lagerstabilität der Dispersionen.

So beschreibt zum Beispiel die JP-OS-09142827 stabile Kieselsäuredispersionen. Die Lagerstabilität der in der JP-OS-09142827 offenbarten Dispersionen wird dadurch erreicht, dass die mittlere Partikelgröße der Kieselsäurepartikel weniger als 100 nm beträgt. Diese Dispersionen haben den Nachteil, dass es sehr aufwändig und energieintensiv ist, Kieselsäurepartikel zu solch kleinen Partikelgrößen zu vermahlen. Das in der JP-OS-09142827 beschriebene Verfahren dürfte somit unter ökonomischen Gesichtspunkten keine technologische Relevanz erlangen.

In der EP 0368722, der EP 0329509, der EP 0886628 und der EP 0435936 werden mittels Stabilisatoren stabilisierte Dispersionen von Kieselsäuren beschrieben. Die Stabilisatoren werden unter anderem zugesetzt, um Ablagerungen zu vermeiden. Bei den Stabilisatoren handelt es sich beispielsweise um Biogummi oder um ein System aus Aluminiumverbindungen und anionischen Dispergiermitteln oder um Latex oder um fein zerteilte Festkörper, die chemisch und physikalisch mit dem Siliciumdioxid verträglich sind. Der Einsatz solcher Stabilisatoren ist sowohl aus Kostengründen als auch im Hinblick auf die spätere Verwendung der Dispersionen nachteilig. Es wäre daher wünschenswert, Dispersionen herstellen zu können, die ohne Stabilisatoren lagerstabil sind.

In der EP0768986 werden Dispersionen ohne Stabilisator beschrieben. Die Beispiele zeigen jedoch, dass die in der EP 0768986 beschriebenen Dispersionen nicht hinreichend lagerstabil sind, sondern bereits nach 10 Tagen eine
5 Viskositätszunahme um den Faktor 10 festzustellen ist.

Ein völlig anderes Konzept wird in der EP0736489 offenbart. Hier wird eine Dispersion beschrieben, die spätestens nach 48 Stunden gelieren soll. Diese Gelierung wird durch Zusatz von Hilfsmitteln so gesteuert, dass sie unter Einwirkung
10 schwacher Scherkräfte reversibel ist und ist somit das Gel leicht wieder zu einer Dispersion aufgerührt werden kann. Dieses Aufrühren bedeutet jedoch einen zusätzlichen Arbeitsschritt und zusätzliche mechanische Belastungen der Siliciumdioxidpartikel.

15 Einen weiteren Ansatz zur Herstellung lagerstabiler Dispersionen offenbart die US 2004/0079504. Dort werden dotierte Kieselsäuren, d. h. Kieselsäuren an deren Oberflächen ein zumindest zweiwertiges Metallion gebunden ist, suspendiert. Dies ist in sofern nachteilig, als dass
20 zunächst speziell dotierte Kieselsäuren hergestellt werden müssen. Dies erfordert zum einen zusätzliche Arbeitsschritte (Dotierung), zum anderen werden die Kosten der Produktion erhöht. Dotierungen von Kieselsäuren sind zudem aus ökologischen, d. h. z. B. Abwassergesichtspunkten
25 nachteilig.

Wie zuvor ausgeführt, ist es trotz großer Anstrengungen bislang nicht gelungen, hinreichend lagerstabile Dispersionen von gefällttem Siliciumdioxid herzustellen. Dies führt dazu, dass die Anwender von
30 Kieselsäuredispersionen, z. B. die Papier- oder Bauindustrie, nach wie vor darauf angewiesen sind, Kieselsäure in Pulverform zu beziehen und Dispersionen selbst, d. h. direkt vor deren Anwendung, herzustellen. Dies wiederum bedeutet für die Anwender der Dispersionen
35 neben einem höheren Arbeitsaufwand, dass sie zusätzlich zu

den zumindest kurzzeitigen Lagerkapazitäten für die Dispersionen auch Lagerkapazitäten für Kieselsäurepulver bereithalten müssen.

Es wäre daher wünschenswert, Dispersionen herstellen zu können, die hinreichend lagerstabil sind, so dass die Kieselsäure direkt nach ihrer Herstellung zu einer Dispersion weiterverarbeitet werden kann und die auf diese Weise erhaltene Dispersion hinreichend lagerstabil ist um zum Anwender transportiert und von diesem ohne weitere Maßnahmen eingesetzt werden kann. Dies wäre für den Anwender von Kieselsäuredispersionen wie zuvor beschrieben von großem Vorteil.

Es besteht somit nach wie vor ein hoher Bedarf an lagerstabilen und kostengünstigen Siliciumdioxiddispersionen.

Ausgehend vom zuvor beschriebenen Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung somit darin, Siliciumdioxiddispersionen und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, welche zumindest einige Nachteile der Dispersionen des Standes der Technik nicht oder nur in reduziertem Maße aufweisen.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der Beschreibung, Beispiele und Ansprüche der vorliegenden Anmeldung.

Überraschend wurde nun gefunden, dass es möglich ist, lagerstabile Siliciumdioxiddispersionen herzustellen, wenn die Siliciumdioxidpartikel in der Dispersion eine sehr kleine, aber auch wiederum nicht zu kleine mittlere Partikelgröße aufweisen, der pH-Wert der Dispersion im leicht alkalischen bis alkalischen Bereich eingestellt wird und wenn das Zetapotential der Dispersionen hinreichend niedrig ist.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit Siliciumdioxiddispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, wie sie in den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen der vorliegenden Anmeldung definiert und
5 beschrieben werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Dispersionen enthaltend zumindest ein Siliciumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 - das Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid und/oder ein Silikat, eine BET-Oberfläche von größer 50 m²/g aufweist,
- die Siliciumdioxidagglomerate in der Dispersion eine mittlere Partikelgröße d₅₀ von 130 bis 800 nm aufweisen,
- 15 - der Anteil an Siliciumdioxid, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion, 5 bis 50 Gew.-% beträgt,
- der pH-Wert der Dispersion > 8 ist,
- und das Zetapotential der Dispersion bei pH 9 kleiner als - 20 mV ist.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen enthaltend zumindest ein Siliciumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumdioxidpartikel, bevorzugt gefälltes Siliciumdioxid und/oder ein Silikat, mittels eines geeigneten
25 Dispergieraggregats derart vermahlen und dispergiert werden sowie der pH-Wert der Dispersion im Laufe des Verfahrens so eingestellt wird, dass die mittleren Partikelgröße d₅₀ der Siliciumdioxidpartikel in der Dispersion zwischen 130 und 800 nm, der pH-Wert der Dispersion > 8 und das
30 Zetapotential der Dispersion bei pH 9 kleiner -20 mV beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren

- im Bereich der Papierherstellung, z. B. für Inkjetbeschichtungen,
- 5 • in der Bauindustrie, z. B. als Betonzusatzmittel,
- zur Steuerung der Rheologie z. B. von Inkjettinten und Klebstoffen,
- in Lack- und Beschichtungssystemen z.B. zur Verbesserung der Härte und Kratzfestigkeit,
- 10 • als TiO_2 -Extender in Dispersionsfarben,
- in der Endausrüstung von Textilien, z.B. als Verstärkerfüllstoff in der Faser.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich dadurch aus, dass sie ohne Zusatz von Stabilisatoren lagerstabil
15 sind. Das bedeutet, dass auf die bei Dispersionen des Standes der Technik notwendigen Stabilisatoren verzichtet werden kann. Dies wiederum hat den Vorteil, dass die Rohstoffkosten gesenkt und Arbeitsschritte bei der Dispersionsherstellung gespart werden können.

20 Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeigen keine bzw. nur sehr geringe Neigung zur Sedimentation. D. h. es ist in der Regel nicht notwendig, Ablagerungen vor der Anwendung wieder aufzurühren bzw. die Dispersion einem ständigen Rührprozeß zu unterwerfen.

25 Die erfindungsgemäßen Dispersionen haben zudem den Vorteil, dass sie ohne irgendwelche, möglicherweise bei der Anwendung störenden Zusatzstoffe hergestellt werden können. Dadurch können neue Anwendungsgebiete erschlossen werden, welche zuvor auf Grund der störenden Effekte der
30 Stabilisatoren nicht zugänglich waren.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist darin zu sehen, dass die mittlere Partikelgröße während der Lagerung weitgehend unverändert bleibt, d. h. keine Produktveränderung, z. B. durch Reagglomeration,
5 feststellbar ist.

Die anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersionen erfüllen die notwendigen Vorgaben wie gute Lagerstabilität und einfache Handhabung.

Nachfolgend wird die Erfindung im Detail beschrieben.

10 Bei dem in der vorliegenden Erfindung werden Siliciumdioxid bzw. den Siliciumdioxidpartikeln handelt es sich bevorzugt um gefällte Kieselsäuren und/oder Silikate. Besonders bevorzugt sind gefällte Kieselsäuren.

Die Begriffe Kieselsäure, Fällungskieselsäure, gefällte
15 Kieselsäure und gefälltes Siliciumdioxid werden synonym verwendet. In allen Fällen ist darunter gefälltes Siliciumdioxid, wie es zum Beispiel in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Vol. A23, S. 642-647 beschrieben wird, zu verstehen. Zur
20 Vermeidung reiner Wiederholungen wird der Inhalt dieser Druckschrift hiermit explizit in den Gegenstand und die Beschreibung der vorliegenden Erfindung einbezogen. Gefälltes Siliciumdioxid kann BET-Oberflächen bis zu 800 m²/g aufweisen und wird durch Reaktion zumindest eines
25 Silicats, bevorzugt eines Alkali- und oder Erdalkalisilicats, mit zumindest einem Säuerungsmittel, bevorzugt zumindest einer Mineralsäure, erhalten. Im Unterschied zu Kieselgelen (siehe *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Vol. A23, S. 629-635)
30 bestehen Fällungskieselsäuren nicht aus einem gleichmäßigen dreidimensionalen SiO₂-Netzwerk, sondern aus einzelnen Aggregaten und Agglomeraten. Ein besonderes Merkmal von gefälltem Siliciumdioxid ist der hohe Anteil an so

genannter innerer Oberfläche, der sich in einer sehr porösen Struktur mit Mikro- und Mesoporen widerspiegelt.

Gefällte Kieselsäuren unterscheiden sich von pyrogenen Kieselsäuren, welche auch als Aerosile bezeichnet werden
5 (*siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Vol. A23, S. 635-642). Pyrogene Kieselsäuren werden mittels Flammenhydrolyse aus Siliciumtetrachlorid gewonnen. Auf Grund des völlig anderen
Herstellungsverfahrens weisen pyrogene Kieselsäuren unter
10 anderem eine andere Oberflächenbeschaffenheit auf. Dies drückt sich z. B. in der niedrigeren Zahl von Silanolgruppen auf der Oberfläche aus. Das Verhalten von pyrogenen Kieselsäuren und gefällten Kieselsäuren in wässrigen Dispersionen, was hauptsächlich durch die
15 Oberflächeneigenschaften bestimmt wird, kann daher nicht miteinander verglichen werden. Gefällte Kieselsäuren weisen ggü. pyrogenen Kieselsäuren unter anderem den Vorteil auf, dass sie wesentlich preisgünstiger sind.

Silikate werden beschrieben in *Ullmann's Encyclopedia of
20 Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Vol. A23, S. 661-717. Zur Vermeidung reiner Wiederholungen wird der Inhalt dieser Druckschrift hiermit explizit in die den Gegenstand und die Beschreibung der vorliegenden Erfindung einbezogen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind bevorzugt wässrige
25 Dispersionen, d. h. mindestens ein Bestandteil, besonders bevorzugt der Hauptbestandteil, der flüssigen Phase ist Wasser, vorzugsweise entionisiertes Wasser. Außer Wasser und zumindest einem Siliciumdioxid enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen vorzugsweise keine weiteren
30 flüssigen Zusatzstoffe, speziell nicht solche, die die Sedimentation der Siliciumdioxidpartikel verhindern. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen neben Wasser und Siliciumdioxid gar keine weiteren Zusatzstoffe.

Es ist möglich, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen das Siliciumdioxid als einzigen Feststoff enthalten. Dies kann insbesondere dann sinnvoll sein, wenn die Dispersionen als Masterbatch für verschiedene Anwendungen dienen sollen.

5 Die BET-Oberfläche des in den erfindungsgemäßen Dispersionen vorliegenden Siliciumdioxids liegt bevorzugt im Bereich von 50 - 800 m²/g, besonders bevorzugt im Bereich von 50 - 500 m²/g, vorzugsweise im Bereich von 50 - 250 m²/g. Dies ist notwendig, um eine hohe Wechselwirkung
10 mit dem umgebenden Medium zu gewährleisten.

Die BET Oberfläche wird nicht an einzelnen Partikeln gemessen sondern entspricht der Gesamtoberfläche aller in der vermessenen Probe enthaltenen Partikel, normiert auf 1 Gramm. Sollten in den erfindungsgemäßen Dispersionen
15 mehrere unterschiedliche Siliciumdioxide enthalten sein, so entspricht die BET-Oberfläche nicht der BET-Oberfläche der einzelnen zur Herstellung der Dispersionen verwendeten Siliciumdioxide, sondern der Gesamtoberfläche aller an einer repräsentativen Probe der Dispersion vermessenen
20 Partikel, normiert auf 1 Gramm. In diesem Fall gelten ebenfalls die zuvor genannten Vorzugsbereiche für die BET-Oberfläche.

Um die gewünschte Sedimentationsstabilität zu erreichen, hat es sich als notwendig erwiesen, dass die mittlere
25 Partikelgröße d₅₀ der Siliciumdioxidagglomerate der erfindungsgemäßen Dispersion im Bereich von 130 bis 800 nm, bevorzugt von 150 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 150 bis 450 nm, insbesondere bevorzugt von 150 bis 400 nm, ganz besonders bevorzugt von 170 bis 300 nm und insbesondere
30 bevorzugt von 180 bis 300 nm liegt. Werte unterhalb von 130 nm sind technisch nur sehr aufwendig herzustellen.

Es hat sich weiterhin als wesentlich herausgestellt, dass der pH-Wert der Dispersionen nicht zu niedrig sein darf. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Dispersionen wirkt sich

insbesondere stabilisierend auf die Sedimentationseigenschaften der Dispersion aus und liegt im Bereich von größer als 8, bevorzugt 8,0 bis 14, besonders bevorzugt 8,5 bis 12, ganz besonders bevorzugt 8,7 bis 10 und insbesondere bevorzugt 9 bis 9,5.

Schließlich wurde gefunden, dass neben der Partikelgröße und dem pH-Wert auch das Zetapotential der erfindungsgemäßen Dispersionen ein wichtiges Kriterium für deren Lagerstabilität darstellt. Das Zetapotential ist ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel und beschreibt die Ladungswechselwirkung zwischen einer Flüssigkeit und der Partikeloberfläche. Das Zetapotential ist stark abhängig vom pH-Wert der Dispersion und kann daher nur bei gleichen pH-Werten miteinander verglichen werden. Die Erfinder haben herausgefunden, dass sich die Siliciumdioxidpartikel in den erfindungsgemäßen Dispersionen bei hinreichend großer Oberflächenladung derart gegenseitig abstoßen, dass eine Koagulation der Partikel verhindert wird. Es ist daher notwendig, dass das Zetapotential der erfindungsgemäßen Dispersionen bei einem pH-Wert von 9 kleiner als -20 mV, bevorzugt -20 bis -45 mV, besonders bevorzugt -25 bis -40 mV, ganz besonders bevorzugt -30 bis -40 mV beträgt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen einen Anteil an Siliciumdioxid von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dispersion, auf. Besonders bevorzugt liegt der Siliciumdioxidgehalt bei 10 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei 20 bis 40 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 20 bis 35 Gew.-%. Dispersionen mit niedrigerem Siliciumdioxidgehalt zeigen in der Regel eine bessere Stabilität als höher gefüllte Dispersionen. Dispersionen mit weniger als 5 Gew.-% Siliciumdioxid sind aufgrund des hohen Wassergehaltes nicht wirtschaftlich.

Bei Siliciumdioxidgehalten von bis zu 30 Gew. % zeigten die erfindungsgemäßen Dispersionen eine wasserähnliche

Viskosität. Die Viskosität der erfindungsgemäßen
Dispersionen liegt daher vorzugsweise bei kleiner 500 mPas,
besonders bevorzugt bei 0,1 bis 250 mPas, ganz besonders
bevorzugt bei 1 bis 100 mPas und insbesondere bevorzugt bei
5 1 bis 50 mPas.

Als vorteilhaft für die Stabilität der erfindungsgemäßen
Dispersionen hat es sich zudem erwiesen, wenn ein
ausreichender Teil der Struktur des Siliciumdioxids während
der Vermahlung zerstört wird. Ohne an eine bestimmte
10 Theorie gebunden zu sein, ist die Anmelderin der Ansicht,
dass diese reduzierte Struktur die Wechselwirkungen der
Siliciumdioxidpartikel derart beeinflusst, dass die
Stabilität der Dispersionen erhöht wird. Um die
strukturellen Eigenschaften der Siliciumdioxidpartikel in
15 den erfindungsgemäßen Dispersionen bestimmen zu können,
werden die Dispersionen zunächst in einem Trockenschrank
getrocknet und die getrockneten Siliciumdioxidpartikel
anschließend mittels der Quecksilberporosimetrie
untersucht. Genauere Informationen zur Durchführung der
20 Messungen finden sich der Beschreibung der Meßmethoden
weiter hinten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen
Dispersionen weisen die Siliciumdioxidpartikel daher ein
Porenvolumen der Poren mit einer Partikelgröße von 10 -
25 1000 nm im Bereich von 0,05 bis 1,0 ml/g, bevorzugt 0, 1
bis 0,75 ml/g, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,6 ml/g und
ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 0,55 ml/g auf.

In einer weiteren speziell bevorzugten Ausführungsform der
erfindungsgemäßen Dispersionen liegt das Porenmaximum der
30 Siliciumdioxidpartikel im Bereich von 5 - 50 nm, bevorzugt
5 bis 40 nm, wobei in einer ersten alternativen
Ausführungsform das Porenmaximum im Bereich von 5 bis 20
nm, bevorzugt 7 bis 15 nm und in einer zweiten alternativen
Ausführungsform das Porenmaximum im Bereich von 20 bis 40
35 nm, bevorzugt 25 - 35 nm liegt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können nach einem Verfahren hergestellt werden, in dem Siliciumdioxidpartikel bis zu einer mittleren Partikelgröße d_{50} zwischen 130 - 800 nm, bevorzugt 150 bis 600 nm, besonders bevorzugt 150 bis 5 450 nm, insbesondere bevorzugt 150 bis 400 nm und ganz besonders bevorzugt 180 bis 300 nm derart vermahlen werden, dass daraus eine Dispersion mit einem Zetapotential bei pH 9 von kleiner -20 mV, bevorzugt -20 bis -45 mV, besonders bevorzugt -25 bis -40 mV, ganz besonders bevorzugt -30 bis 10 -40 mV und einem pH-Wert > 8, bevorzugt 8,0 bis 14, besonders bevorzugt 8,5 bis 12, ganz besonders bevorzugt 8,7 bis 10 und insbesondere bevorzugt 9 bis 9,5 erhalten werden.

Dieses Verfahren umfasst bevorzugt zumindest einige der 15 folgenden Schritte:

- a. Herstellung einer Vordispersion durch Dispergieren von Siliciumdioxid in einem flüssigen Medium, bevorzugt Wasser,
- b. Optional Einstellung des pH-Wertes der Vordispersion
- 20 c. Vermahlung der Siliciumdioxidpartikel in der Vordispersion
- d. Optional Aufkonzentration der nach Schritt c) erhaltenen Dispersion bis zum gewünschten Feststoffgehalt

25 In Schritt a) wird eine Vordispersion hergestellt. In einer Ausführungsform werden dazu Siliciumdioxidpartikel in einer flüssigen Komponente, bevorzugt Wasser, besonders bevorzugt entionisiertes Wasser dispergiert. Es ist aber auch möglich einen Filterkuchen zu redispergieren, d. h. die 30 Siliciumdioxidpartikel nicht zuerst zu trocknen. Diese zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist selbstverständlich mit ökonomischen Vorteilen ggü. der ersten Ausführungsform verbunden. Beliebige Mischformen

dieser beiden Ausführungsformen sind ebenfalls möglich, d. h. es ist möglich einen Filterkuchen zu redispergieren und anschließend getrocknetes Siliciumdioxid zuzugeben und umgekehrt. Es ist auch möglich Basisdispersionen von
5 Mischungen von zumindest zwei verschiedenen Siliciumdioxiden herzustellen.

Die Herstellung der Vordispersionen erfolgt in an sich bekannter Weise mittels geeigneter Dispergieraggregate. So kann die Dispergierung des Siliciumdioxidpulvers in
10 Apparaten ausgeführt werden, die eine vergleichsweise niedrige Scherenergie in das System einbringen (z.B. Dissolver, Rotor-Stator-Systeme). Es können aber auch die gleichen Aggregate verwendet werden, die in Schritt c) Einsatz finden.

15 In einem optionalen Schritt b) wird der pH-Wert der Basisdispersion auf den gewünschten Wert, d. h. einen Wert > 8, bevorzugt 8,0 bis 14, besonders bevorzugt 8,5 bis 12, ganz besonders bevorzugt 8,7 bis 10 und insbesondere bevorzugt 9 bis 9,5 eingestellt. Dies kann je nach pH-Wert
20 des Siliciumdioxids durch Zugabe einer basischen Komponente oder eines Säuerungsmittels erfolgen. Es kann prinzipiell jedes basische Mittel verwendet werden, bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid bzw. organische Basen oder Ammoniak. Prinzipiell kann als Säuerungsmittel auch jedes
25 saure Mittel verwendet werden, z. B. Mineralsäuren, organische Säuren.

Gemäß einer Verfahrensvariante ist es auch möglich, Siliciumdioxid zu verwenden, dessen pH-Wert bereits so eingestellt ist, dass das Siliciumdioxid selbst den pH-Wert
30 der Dispersion auf den gewünschten Wert einstellt, d. h. Schritt b) entfallen kann. In dieser Variante kann der pH-Wert des Siliciumdioxids in einem der Herstellungsschritte des Siliciumdioxids, beispielsweise während der Fällung oder während der Trocknung, durch Zugabe geeigneter
35 basischer oder saurer Mittel eingestellt werden.

Diesbezüglich sind dem Fachmann geeignete Techniken bekannt.

Die Vordispersion, deren pH-Wert entsprechend eingestellt wurde, wird in Schritt c) mittels eines geeigneten
5 Aggregats zerkleinert. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, scheint der Einfluß der Zerkleinerungsmethode auf die Struktur des Siliciumdioxids und/oder dessen Oberfläche maßgeblich für die spätere Stabilität der erhaltenen Dispersion zu sein.

10 Grundsätzlich kann jedes geeignete Dispergieraggregat verwendet werden, sofern dieses geeignet ist, die Struktur und Oberfläche des Siliciumdioxids so zu beeinflussen, dass das Zetapotential und in der besonderen Ausführungsform auch das Porenvolumen im geeigneten Bereich liegt. So sind
15 z. B. Dispergieraggregate geeignet, deren Energieeintrag ausreicht, das gefällte Siliciumdioxidpulver bzw. den Filterkuchen so zu dispergieren, dass die Agglomerate nach der Dispergierung eine mittlere Partikelgröße von 130 bis 800 nm aufweisen. Hierfür sind spezifische Energieeinträge
20 je nach Feststoff von 0,01 bis 10 kWh/kg erforderlich. Um diese hohen spezifischen Energieeinträge zu realisieren, können grundsätzlich Verfahren mit hoher Leistungsdichte und geringer Verweilzeit, Verfahren mit geringer Leistungsdichte und hoher Verweilzeit sowie Zwischenformen
25 eingesetzt werden.

Hochdrucksysteme wie z.B. Nanomizer, Microfluidizer und andere Düsensysteme, bei denen die Dispersion unter Hochdruck von bis 50 zu 5000 bar durch eine Düse strömt und durch die Energiedissipation in und nach der Düse
30 dispergiert wird, erreichen bei einer einmaligen Passage sehr hohe Energieeinträge von bereits 5.000 kJ/m^3 bis 500.000 kJ/m^3 . Rührwerksmühlen hingegen führen zu deutlich geringeren spezifischen Energieeinträgen pro Passage von 5 bis 500 kJ/m^3 . Um ausreichende Partikelfeinheiten zu
35 erreichen, muß die Dispersion wesentlich häufiger die Mühle

passieren, was zu deutlich höheren Beanspruchungshäufigkeiten als in Hochdrucksystemen führt. Die große Beanspruchungshäufigkeit bei geringer Intensität wirkt sich positiv auf die Struktur und die Oberfläche der Partikeln und damit die Stabilität der Dispersion aus.

Die Erfinder haben herausgefunden, dass es vorteilhaft ist, die Vermahlung nicht in einem Hochdrucksystem, d. h. einem System mit hoher Leistungsdichte und geringer Verweilzeit, sondern in einem System mit geringer Leistungsdichte und hoher Verweilzeit durchzuführen. Diese Erkenntnis erklärt die Tatsache, warum in der JP-OS-09-142827, dort erfolgte die Vermahlung mit einem Hochdrucksystem, Dispersionen mit Partikelgrößen der Kieselsäurepartikel von 120 - 390 nm keine hinreichende Lagerstabilität aufwiesen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen hingegen bei gleicher Partikelgröße der Kieselsäuren eine gute Lagerstabilität zeigten. Die Art der Vermahlung beeinflusst offenbar derart die Struktur der erhaltenen Kieselsäurepartikel, dass die Stabilität der Dispersionen maßgeblich beeinflusst wird.

Um hohe Füllgrade zu erreichen und eine stabile Dispersion mit niedriger Viskosität zu erhalten, sollten vorteilhafter Weise Scherenergien von $> 1000 \text{ kJ/m}^3$ aufgebracht werden. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt mit Rührwerkskugelmühlen, Hochdruckhomogenisatoren oder Planetenkugelmühlen. Der Betrieb dieser Mühlen ist dem Fachmann bekannt.

Besonders vorteilhaft erwies sich die Verwendung von Kugelmühlen, insbesondere Rührwerkskugelmühlen. Der Produktfluß durch die Mühle kann in Pendel- oder in Kreislauffahrweise erfolgen. Aufgrund hoher Umlaufzahlen ist hier eine Anordnung in Kreislauffahrweise einfacher zu realisieren. Die Umwälzleistung kann von 10 bis 300 kg/h variieren und liegt vorteilhafter Weise im Bereich von 25 bis 200 kg/h, besonders bevorzugt im Bereich von 50 - 150

kg/h und insbesondere bevorzugt im Bereich von 80 - 120 kg/h.

Das Rührwerk kann in Form von Scheiben, Stiften, Stift-
Gegenstift-Anordnungen, einem Ringspalt oder ähnlich
5 gestaltet sein. Bevorzugt ist eine Scheibenanordnung. Die
Mahldauer beträgt abhängig von der Dispergierbarkeit des
Produkts und der eingesetzten Menge 10 min bis zu 80
Stunden, bevorzugt 0,5 bis 50 Stunden, besonders bevorzugt
1 bis 25 Stunden und insbesondere bevorzugt 5 bis 15
10 Stunden. Hierdurch lassen sich spezifische Energieeinträge
(bezogen auf kg Dispersion) von 0,01 bis 10 kWh/kg
erreichen. Bevorzugt sind Energieeinträge von 0,05 bis 10
kWh/kg, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 kWh/kg, ganz
besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 kWh/kg und insbesondere
15 bevorzugt 0,25 bis 0,3 kWh/kg. Die Mahlkörper, können aus
Glas, Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder aus weiteren
anorganischen Oxiden sowie diversen Mischungen
anorganischer Oxide bestehen. Vorteilhaft ist aufgrund der
hohen Dichte die Verwendung von Zirkonoxid-Mahlkörpern, die
20 mittels Yttriumoxid gegen Abrieb stabilisiert sind. Die
Mahlkörpergröße kann von 20 µm bis einige mm variieren,
vorteilhafterweise werden Mahlkörper der Größe 0,02 bis 10
mm, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 mm, ganz besonders
bevorzugt 0,1 bis 1 mm und insbesondere bevorzugt 0,2 - 0,4
25 mm verwendet. Der Mahlkörperfüllgrad, bezogen auf das freie
Volumen des Mahlraums kann von 60 bis 99%, bevorzugt 70 -
95 %, besonders bevorzugt 80 bis 95% und insbesondere
bevorzugt 90 bis 95 % variieren. Die Umfangsgeschwindigkeit
des Mahlwerkzeugs kann von 1 m/s bis zu 15 m/s, bevorzugt 5
30 m/s bis 15 m/s, besonders bevorzugt 8 m/s bis 12 m/s
variieren.

Nach der Vermahlung erfolgt optional in Schritt d) eine
Aufkonzentrierung der Dispersion bis zum gewünschten
Siliciumdioxidgehalt. Diese Aufkonzentrierung kann nach
35 jeder dem Fachmann bekannten Technik erfolgen, z.B. durch

Reduktion des flüssigen Mediums so z. B. durch Vakuumverdampfung, Querstromfiltration, kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Zentrifugation, Filtration, oder durch Erhöhung des Feststoffgehaltes.

5 Als Siliciumdioxid kann im Prinzip jedes beliebige gefällte Siliciumdioxid oder Silikat verwendet werden. Die Auswahl der Kieselsäure oder des Silicats erfolgt im Wesentlichen abhängig von der beabsichtigten Anwendung der Dispersion. So kann es z. B. bei Dispersionen für Papierstriche
10 notwendig sein, sehr saugfähige Ausgangskieselsäuren zu verwenden. Beispiele hierfür sind Kieselsäuren mit einer DBP > 150 g/100g. Soll die Dispersion z. B. im Bereich der Bauchemie, z. B. als Betonzusatzmittel verwendet werden, so eignen sich besonders Ausgangskieselsäuren oder Silikate
15 mit einer BET-Oberfläche > 150 m²/g. Beispiele hierfür sind Sipernat 160[®] und Sipernat 312 AM[®].

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können verwendet werden

- im Bereich der Papierherstellung, z. B. für Inkjetbeschichtungen,
- 20 • in der Bauindustrie, z. B. als Betonzusatzmittel,
- zur Steuerung der Rheologie z. B. von Inkjettinten und Klebstoffen,
- in Lack- und Beschichtungssystemen z.B. zur Verbesserung der Härte und Kratzfestigkeit,
- 25 • als TiO₂-Extender in Dispersionsfarben,
- in der Endausrüstung von Textilien, z.B. als Verstärkerfüllstoff in der Faser.

Obwohl die erfindungsgemäßen Dispersionen vorzugsweise ohne irgendwelche Zusätze wie z. B. Stabilisatoren,
30 Dispergiermittel, Konservierungsmittel eingesetzt werden, ist es natürlich nicht ausgeschlossen, solche Zusätze der

Dispersion zuzufügen und somit die Dispersionen an spezielle Anwendungserfordernisse anzupassen. Es wird jedoch noch einmal betont, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen auch ohne Stabilisatoren stabil sind.

- 5 Zur Charakterisierung der Dispersionen werden folgende Meßmethoden verwendet:

Bestimmung der mittleren Partikelgröße

10 Die Bestimmung der Partikelverteilung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt nach dem Prinzip der Laserbeugung auf einem Laserdiffraktometer (Fa. Horiba, LA-920).

Zunächst wird eine Probe der Kieselsäuredispersion unter Rühren entnommen, in ein Becherglas überführt und durch Zugabe von Wasser ohne Zusatz von Dispergieradditiven so
15 verdünnt, dass eine Dispersion mit einem Gewichtsanteil von ca. 1 Gew.-% SiO₂ entsteht. Zur Bestimmung der Partikelgröße von Pulvern wird eine Dispersion mit einem Gewichtsanteil von ca. 1 Gew.-% SiO₂ durch Einrühren des Pulvers in Wasser hergestellt.

20 Unmittelbar im Anschluss an die Dispergierung wird von einer Teilprobe der Dispersion mit dem Laserdiffraktometer (Horiba LA-920) die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Für die Messung ist ein relativer Brechungsindex von 1,09 zu wählen. Alle Messungen erfolgen bei Raumtemperatur. Die
25 Partikelgrößenverteilung sowie die relevanten Größen wie z. B. die mittlere Partikelgröße d₅₀ werden vom Gerät automatisch berechnet und grafisch dargestellt. Es sind die Hinweise in der Bedienungsanleitung zu beachten.

Bestimmung der BET-Oberfläche

Liegt die Kieselsäure nicht als Feststoff, sondern in wässriger Dispersion vor, so ist vor der Bestimmung der BET-Oberfläche folgende Probenvorbereitung durchzuführen:

- 5 100 ml der Kieselsäuredispersion werden unter Rühren entnommen, in eine Porzellanschale überführt und für 72 h bei 105 °C getrocknet. Um organische Bestandteile zu entfernen, wird die getrocknete Kieselsäure für 24 h auf 500 °C erhitzt. Nachdem die Kieselsäureprobe abgekühlt ist,
10 wird sie mit dem Spatel zerkleinert und die BET-Oberfläche bestimmt.

Die BET-Oberfläche von Kieselsäure als Feststoff wird in Anlehnung an ISO 5794-1/Annex D mit dem Gerät TRISTAR 3000 (Fa. Micromeritics) nach der Multipointbestimmung gemäß DIN
15 ISO 9277 ermittelt.

Bestimmung des pH-Wertes

Der pH-Wert der wässrigen Dispersionen wird in Anlehnung an DIN EN ISO 787-9 bei 20 °C. Zur Bestimmung des pH-Wertes
20 werden die Dispersionen mit Wasser auf einen Gewichtsanteil von 5 Gew.-% SiO₂ verdünnt und bei Raumtemperatur gemessen.

Für die Bestimmung des pH-Wertes von Kieselsäurepulvern wird eine 5%ige wässrige Dispersion hergestellt (5,00 g Kieselsäure auf 100 ml entionisiertes Wasser).

25

Bestimmung der Feuchte oder des Trocknungsverlustes

Die Feuchte von Kieselsäure wird gemäß ISO 787-2 nach 2-stündiger Trocknung in einem Umlufttrockenschrank bei 105 °C bestimmt. Dieser Trocknungsverlust besteht überwiegend
30 aus Wasserfeuchtigkeit.

Bestimmung des Glühverlustes

Nach dieser Methode wird der Gewichtsverlust von Kieselsäure in Anlehnung an DIN EN ISO 3262-1 bei 1000°C bestimmt. Bei dieser Temperatur entweicht physikalisch und
5 chemisch gebundenes Wasser sowie andere flüchtige Bestandteile. Die Feuchte (TV) der untersuchten Probe wird nach der zuvor beschriebenen Methode „Bestimmung der Feuchte bzw. des Trockenverlusts“ nach DIN EN ISO 787-2 ermittelt.

Bestimmung der DBP-Aufnahme

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

- 5 12,50 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit 0 -
10 % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt
durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank eingestellt)
werden in die Kneterkammer (Artikel Nummer 279061) des
Brabender-Absorptometer ``E`` gegeben (ohne Dämpfung des
10 Ausgangsfilters des Drehmomentaufnehmers). Unter ständigem
Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaufeln 125
U/min) tropft man bei Raumtemperatur durch den „Dosimaten
Brabender T 90/50“ Dibutylphthalat mit einer
Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das
15 Einmischen erfolgt mit nur geringem Kraftbedarf und wird
anhand der Digitalanzeige verfolgt. Gegen Ende der
Bestimmung wird das Gemisch pastös, was mittels eines
steilen Anstieges des Kraftbedarfs angezeigt wird. Bei
einer Anzeige von 600 digits (Drehmoment von 0,6 Nm) wird
20 durch einen elektrischen Kontakt sowohl der Knetter als auch
die DBP-Dosierung abgeschaltet. Der Synchronmotor für die
DBP-Zufuhr ist mit einem digitalen Zählwerk gekoppelt, so
das der Verbrauch an DBP in ml abgelesen werden kann.

Die DBP-Aufnahme wird in g/(100 g) angegeben und anhand der folgenden Formel berechnet:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

mit

- 5 DBP = DBP-Aufnahme in g/(100 g)
- V = Verbrauch an DBP in ml
- D = Dichte von DBP in g/ml (1,047 g/ml bei 20 °C)
- E = Einwaage an Kieselsäure in g
- 10 K = Korrekturwert gemäß Feuchtekorrekturtabelle in g/(100 g)

Die DBP-Aufnahme ist für die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure definiert. Bei Verwendung von feuchten Fällungskieselsäuren ist der Korrekturwert K für die Berechnung der DBP-Aufnahme zu berücksichtigen. Dieser Wert

15 kann anhand der folgenden Korrekturtabelle ermittelt werden, z. B. würde ein Wassergehalt der Kieselsäure von 5,8 % einen Zuschlag von 33 g/(100 g) für die DBP-Aufnahme bedeuten. Die Feuchte der Kieselsäure wird gemäß der Methode „Bestimmung der Feuchte bzw. des

20 Trocknungsverlusts“ ermittelt.

Feuchtekorrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme
(wasserfrei)

% Feuchte	.% Feuchte				
	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Bestimmung der Stampfdichte

- 5 Die Bestimmung der Stampfdichte erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 787-11.

Eine definierte Menge einer zuvor nicht gesiebten Probe wird in einen graduierten Glaszylinder eingefüllt und mittels eines Stampfvolumeters einer festgelegten Anzahl von Stampfungen unterzogen. Während der Stampfung verdichtet sich die Probe. Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchung erhält man die Stampfdichte.

10

Die Messungen werden auf einem Stampfvolumeter mit Zählwerk der Fa. Engelsmann, Ludwigshafen, Typ STAV 2003, durchgeführt.

- Zunächst wird ein 250 ml Glaszylinder auf einer
5 Präzisionswaage tariert. Anschliessend werden 200 ml
Kieselsäure mit Hilfe eines Pulvertrichters so in den
tarierten Meßzylinder eingefüllt, dass sich keine Hohlräume
bilden. Dies wird durch Neigen und Drehen des Zylinders um
seine Längsachse während des Einfüllens erreicht.
10 Anschliessend wird die Probenmenge auf 0,01 g genau
gewogen. Danach wird leicht an den Zylinder geklopft, so
dass die Oberfläche der Kieselsäure im Zylinder waagrecht
ist. Der Meßzylinder wird in den Meßzylinderhalter des
Stampfvolumeters eingesetzt und 1250 mal gestampft. Das
15 Volumen der gestampften Probe wird nach einmaligem
Stampfdurchgang auf 1 ml genau abgelesen.

Die Stampfdichte $D(t)$ berechnet sich wie folgt:

$$D(t) = m * 1000 / V$$

$D(t)$: Stampfdichte [g/l]

20 V : Volumen der Kieselsäure nach dem Stampfen [ml]

m : Masse der Kieselsäure [g]

Bestimmung des SiO₂-Gehaltes

Die Bestimmung des SiO₂-Gehaltes erfolgt nach ISO 3262-19.

Bestimmung des Al- und Na-Gehaltes

Die Bestimmung des Al-Gehaltes erfolgt als Al_2O_3 , die des Na-Gehaltes als Na_2O . Beide Bestimmungen werden nach ISO 3262-18 mittels Flammen-Atomadsorptionsspektroskopie
5 durchgeführt.

Bestimmung der Viskosität der Dispersionen

Zur Bestimmung der Viskosität wird das Messgerät Rheo Stress 600 der Firma Haake verwendet. Als Sensor dient ein
10 DC 60/2° Ti (Doppelkegel) mit einem Spalt von 0,092 mm. Die Temperierung während der Messung (Messtemperatur = 23 °C) erfolgt über die interne Temperiereinheit und wird über das Programm gesteuert.

Nach einer Nullmessung, d.h. ohne Probe, werden ca. 11 ml
15 der Dispersion in die Messeinrichtung gegeben und die Messung gestartet. Dabei wird zur Bestimmung der Viskosität innerhalb von 10 min die Schergeschwindigkeit kontinuierlich von 0,001 1/s auf 100 1/s erhöht und anschließend ebenfalls kontinuierlich innerhalb von 10 min
20 von 100 1/s auf 0,001 1/s heruntergefahren. Die Messung erfolgt entsprechend der Bedienungsanleitung. Ist die Messung abgeschlossen, werden die Messdaten über die integrierte Software angezeigt.

Bestimmung des Zetapotentials

Zur Bestimmung des Zetapotentials wird ein elektroakustisches Spektrometer DT 1200 der Fa. Quantachrom GmbH eingesetzt. Zur Bestimmung des pH-Wertes bei der
Messung wird eine pH Elektrode BK511071 der Firma Beckmann
30 Instruments, Inc. verwendet.

Es werden ca. 120 ml der zu messenden Dispersion in einem 200 ml-Doppelmantelgefäß vorgelegt und auf 20 °C temperiert. Die Messung erfolgt unter ständigem Rühren mit einem Magnetfisch. In dem Deckel des Doppelmantelgefäßes befinden sich das elektroakustische Spektrometer, die pH-Elektrode, ein Thermoelement und eine Kanüle zum Dosieren einer 1 mol/l Salpetersäure oder zum Dosieren einer 1 mol/l Kaliumhydroxidlösung. Alle Bauteile tauchen ca. 1 cm in die Dispersion ein.

10 Nach der Einstellung der Stoffparameter (SiO_2 : Partikelgröße d_{50} , Feststoffkonzentration in Gew.-%; Lösungsmittel: Viskosität und Dichte) am Messgerät DT 1200 erfolgt die automatisierte Bestimmung des Zetapotential unter Zugabe von Salpetersäure in einem pH Bereich von pH =
15 10 - 3.

Hg-Porosimetrie

Die quecksilberporosimetrischen Daten werden mittels Hg-Intrusion gemäß DIN 66133 (mit einer Oberflächenspannung von 480 mN/m und einem Kontaktwinkel von 140°) ermittelt.
20

100 ml der Kieselsäuredispersion werden unter Rühren entnommen, in eine Porzellanschale überführt und für 72 h bei 105 °C getrocknet. Um organische Bestandteile zu entfernen, wird die getrocknete Kieselsäure für 24 h auf
25 500 °C erhitzt. Nachdem die Kieselsäureprobe abgekühlt ist, wird sie mit dem Spatel zerkleinert und die Hg-Porosimetrie durchgeführt.

Die Kieselsäure wird vor der Messung einer Druckbehandlung unterzogen. Genutzt wird hierzu eine Manual Hydraulic Press
30 (Bestell-Nr. 15011 der Fa. Specac Ltd., River House, 97 Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, U.K.). Dabei werden in eine „Pellet Die“ mit 13 mm Innendurchmesser der Fa. Specac Ltd. 250 mg Kieselsäure eingewogen und laut Anzeige

mit 1 t belastet. Diese Last wird 5 s gehalten und gegebenenfalls nachgeregelt. Anschließend wird die Probe entspannt und für 4 h bei 105 ± 2 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet.

- 5 Die Einwaage der Kieselsäure in den Penetrometer vom Typ 10 erfolgt auf 0,001 g genau und wird für eine gute Reproduzierbarkeit der Messung so gewählt, dass das „stem volume used“, also das prozentual verbrauchte Hg-Volumen zum Füllen des Penetrometers 20 % bis 40 % beträgt.
- 10 Anschließend wird das Penetrometer langsam auf 50 µm Hg evakuiert und für 5 min bei diesem Druck belassen.

Die Bedienung des Autopore-Geräts erfolgt gemäß der Bedienungsanleitung mit der Software Version IV 1.05. Jede Messung wird um eine Leermessung des Penetrometers

15 korrigiert. Der Messbereich beträgt 0,0025 - 420 MPa, wobei mindestens 136 Gleichgewichtsmesspunkte (gerätespezifisches Kriterium von 10 s) verwendet werden (im Bereich 0,0025 - 0,25 MPa: 30 Punkte, im Bereich 0,25 - 15 MPa: 53 Punkte, 15 - 150 MPa: 40 Punkte, im Bereich 150 - 420 MPa: 13

20 Punkte). Ggf. fügt die Software weitere Messpunkte ein, wenn das inkrementelle Intrusionsvolumen $> 0,04$ ml/g beträgt. Die Glättung der Intrusionskurve erfolgt mittels der „smooth differentials“-Funktion der Gerätesoftware.

Die Auswertung des Porenvolumens im Bereich von 10 bis 1000

25 nm sowie des Porenmaximums erfolgt auf Basis der grafischen Darstellung mit x-Achse = Porendurchmesser und y-Achse = $dV/d\log D$.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Verdeutlichung und näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, schränken

30 deren Umfang jedoch keinesfalls ein, da zahlreiche Modifiaktionen und Varianten für den Fachmann offensichtlich sein werden.

Beispiele

Allgemeine Verfahrensbeschreibung

Die Dispersionen werden in einer Rührwerkskugelmühle (LME 4, Fa. Netzsch) hergestellt. Der Mahlraum sowie das
5 Scheibenrührwerk bestehen aus abriebsfester Keramik (Al_2O_3 bzw. ZrO_2). Die Mahlkugeln aus yttriumstabilisiertem ZrO_2 haben einen Durchmesser von 0,2 bis 0,4 mm und füllen den Mahlraum zu 90 % (8,84 kg).

In Schritt a) erfolgt eine Vordispersierung, wobei 22,5 kg
10 voll entsalztes Wasser in einem 50l-Behälter mit Bodenauslass vorgelegt und dann 2,5 kg Kieselsäure bzw. Silikat nach und nach mittels Dissolverscheibe (Drehzahl = 380-940 U/min; Umfangsgeschwindigkeit = 3-7,4 m/s) so lange eingerührt werden, bis die Kieselsäure bzw. das Silikat in
15 der Flüssigkeit dispergiert ist.

In Schritt b) wird der pH-Wert der Dispersion - falls notwendig (Beispiele 1 und 2) - mit KOH auf 9 eingestellt. Bei den Beispielen 3 und 4 stellte sich der pH-Wert der Dispersion auf Grund des pH-Werts der Kieselsäure
20 automatisch auf 9 ein. Der pH-Wert wird regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls nachreguliert.

Zum Erreichen der gewünschten Feinheit wird die Dispersion in einem Schritt c) im Kreislauf durch die Kugelmühle geführt. Bei allen Versuchen bleibt die
25 Umfangsgeschwindigkeit mit 10 m/s und der Durchsatz mit ca. 100 kg/h konstant.

Durch portionsweise Zugabe weiterer Kieselsäure im Vorlagebehälter wird die Konzentration der Dispersion an SiO_2 weiter erhöht, wobei die Mühle weiterhin im Kreislauf
30 betrieben wird.

Beispiele 1 - 4

In den Beispielen 1 bis 3 werden gefällte Kieselsäuren, in Beispiel 4 ein Silikat verwendet.

Bei der Kieselsäure gemäß Beispiel 1 handelt es sich um
5 Sipernat 160[®] (Fa. Degussa AG). Bei der Kieselsäure gemäß
Beispiel 2 handelt es sich um das Handelsprodukt Sipernat
312 AM[®] der Degussa AG. Die Kieselsäure aus Beispiel 3 ist
Sipernat 360[®] ebenfalls von der Degussa AG. In Beispiel 4
wurde das Aluminiumsilikat Sipernat 820 A[®] der Degussa AG
10 verwendet. Die physikalisch-chemischen Kenngrößen der für
die Herstellung der Dispersionen eingesetzten Kieselsäuren
bzw. Silikate sind in Tabelle 1 angegeben.

Die charakteristischen Kenngrößen der erhaltenen
Dispersionen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Prüfgröße	Einheit	Kieselsäure 1	Kieselsäure 2	Kieselsäure 3	Kieselsäure 4
BET-Oberfläche	m ² /g	165	270	50	85
mittl. Partikelgröße d ₅₀	µm	11	13	18	7,5
Stampfdichte	g/l	80	180	210	300
Trocknungsverlust	Gew.-%	4	5	6	6
Glühverlust	Gew.-%	3	4	6	8
pH-Wert		5,5	6	9	10,1
DBP-Absorption	g/100g	250	250	245	200
SiO ₂ -Gehalt	Gew.-%	99,4	99,5	98	82
Al-Gehalt als Al ₂ O ₃	Gew.-%	-	-	-	9,5
Na-Gehalt als Na ₂ O	Gew.-%	0,3	0,2	1	8

Tabelle 1

Größe	Einheit	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Eingesetzte Kieselsäure		Kieselsäure 1	Kieselsäure 2	Kieselsäure 3	Kieselsäure 4
SiO ₂ -Gehalt	Gew. -%	33,4	22,4	27,6	40,7
Mittl. Partikelgröße d ₅₀	nm	200	186	170	310
pH-Wert	-	9	9	9	9
Porenvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 10 - 1000 nm	ml/g	0,47	0,28	0,52	0,47
Porenmaximum	nm	13	9	35	28
BET-Oberfläche	m ² /g	131	199	64	93

Tabelle 2

Beispiel 5

Um die Lagerstabilität der Dispersionen zu beurteilen, wurde diese einem Warmlagertest über 7 Tage bei 50 °C unterzogen. Erfahrungsgemäß erlauben solche Lagerbedingungen eine Aussage über die Lagerstabilität über 3 Monate bei Raumtemperatur. Jeweils nach 4 Tagen und nach 7 Tagen wurden die mittlere Partikelgröße und die Viskosität (bei 96 s^{-1}) bestimmt und mit den Werten nach Herstellung verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Ein Muster wird dann als lagerstabil bezeichnet, wenn sich diese Werte im Laufe der Zeit nicht verändern oder nur unwesentlich verändern und/oder einen bestimmten kritischen Wert nicht überschreiten.

Mittlere Partikelgröße

Die in Tabelle 3 wiedergegebenen mittleren Partikelgrößen der Dispersionen der Beispiele 1 bis 3 zeigen, dass diese sich weder nach 3 noch nach 7 geändert haben. Die festgestellten Unterschiede in den absoluten Messwerten sind im Rahmen der natürlichen Fehlerschwankungen. D. h. im Hinblick auf die mittlere Partikelgröße sind die Dispersionen lagerstabil.

Viskosität

Wie Tabelle 3 zeigt, sind die Viskositäten der Beispiele 1 und 3 über die Dauer von 7 Tagen annähernd konstant bzw. verbessern sich sogar leicht. Bei Beispiel 2 ist eine Verbesserung über den Zeitraum von 7 Tagen zu konstatieren. Beispiel 4 wiederum zeigte eine sehr leichte Viskositätszunahme. Mit einem Wert von 22 mPas ist die Viskosität aber auch nach 7 Tagen bei 50°C noch in einem hervorragenden Bereich, so dass keinerlei Beeinträchtigung der Anwendbarkeit der Dispersionen festgestellt werden konnte. Eine Redispergierung oder Verflüssigung ist selbst

nach 7 Tagen Lagerung bei 50°C nicht notwendig, alle
Dispersionen sind sofort einsetzbar.

Größe	Einheit	Nach Tagen	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Mittlere Partikelgröße d_{50}	nm	0	200	186	170	310
		4	190	180	190	230
		7	190	200	170	230
Viskosität (bei 96 s^{-1})	mPa*s	0	28,4	39,5	3,57	16,4
		4	25,5	24,9	3,68	19,0
		7	26,3	18,0	3,39	22,0

Tabelle 3

Beispiele 6 bis 9

Mit den Kieselsäuren bzw. dem Silikat gemäß Tabelle 1 wurden erneut Dispersionen gemäß der allgemeinen Verfahrensbeschreibung hergestellt. Diese wiesen einen höheren Feststoffgehalt auf als in den Dispersionen nach Beispielen 1 bis 4. Die Feststoffgehalte und die Partikelgrößen können Tabelle 4 entnommen werden.

Anschließend wurde von diesen Dispersionen das Zetapotential an Tag 1, d.h. dem Tag der Herstellung der Dispersionen vor Beginn der Warmlagerung, sowie an Tag 3 und Tag 7 der Lagerung bei 50 °C bestimmt. An Tag 1 wurde das Zetapotential jeweils als Funktion eines pH-Verlaufs bestimmt und aus der Funktion eines durch die Messwerte gelegten Regressionspolynoms das Zetapotential bei pH 9 abgeleitet. Bei Beispiel 6 und 9 wurde diese Vorgehensweise auch bei der Messung am dritten Tag angewendet. Bei den Beispielen 7 und 8 wurden am dritten Tag statt einer Messung mit pH-Verlauf Einzelmessungen bei pH-Werten nahe 9 durchgeführt. An Tag 7 wurden bei allen Beispielen 6 bis 9 nur Einzelmessungen bei pH-Werten nahe 9 durchgeführt. Eine graphische Auftragung der einzelnen Messwerte der jeweiligen Messungen kann Figuren 1 bis 4 entnommen werden. In Tabelle 5 sind als Extrakt aus den Figuren 1 bis 4 die mittels Regressionspolynomen, welche durch die einzelnen Messwerte gelegt wurden, ermittelten Zetapotentiale bei pH 9 bzw. wenn keine Messung mit pH-Verlauf gemacht wurde, die Zetapotentiale der Einzelmessungen wiedergegeben.

Figuren 1 bis 4 und Tabelle 5 zeigen dass die Zetapotentiale der Beispiele 6 bis 9 sich während der Warmlagerung nicht bzw. nur unwesentlich geändert haben. Wie bereits zuvor ausgeführt ist das Zetapotential ein Maß für die Oberflächenladung der Kieselsäuren. Figuren 1 bis 4 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen ein hinreichend negatives Zetapotential besitzen um sich gegenseitig so stark abzustößen, dass keine Koagulation der

Partikel stattfindet und somit eine Sedimentation vermieden wird. Da sich dieses Zetapotential auch nach 7 Tagen Warmlagerung nicht bzw. nur unwesentlich ändert wird die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Dispersionen auch bei
5 hohen Feststoffgehalten bestätigt.

Größe	Einheit	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Eingesetzte Kieselsäure		Kieselsäure 1	Kieselsäure 2	Kieselsäure 3	Kieselsäure 4
SiO ₂ -Gehalt	Gew. -%	37,5	24	30	45
Mittl. Partikelgröße d ₅₀	nm	210	160	170	320
pH-Wert	-	9	9	9	9

Tabelle 4

	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Tag 1	-33,8398 (bei pH 9 ermittelt aus RP)	-31,1397 (bei pH 9 ermittelt aus RP)	-28,1694 (bei pH 9 ermittelt aus RP)	-27,412 (bei pH 9 ermittelt aus RP)
Tag 4	-33,0571 (bei pH 9 ermittelt aus RP)	-31,88 (Punktwert bei pH 9,03)	-33,53 (Punktwert bei pH 9,17)	-27,4302 (bei pH 9 ermittelt aus RP)
Tag 7	-35,16 (Punktwert bei pH 9,21)	-32,96 (Punktwert bei pH 9,48)	-33,9 (Punktwert bei pH 9,25)	-30,42 (Punktwert bei pH 9,4)

Tabelle 5: Zetapotentiale der Dispersionen nach Beispiel 6 bis 9 bei den jeweils angegebenen pH-Werten (RP bedeutet, dass dieser Wert aus einem Regressionspolynom, welches durch die in Figuren 1 bis 4 markierten Messwerte gelegt wurde, ermittelt wurde)

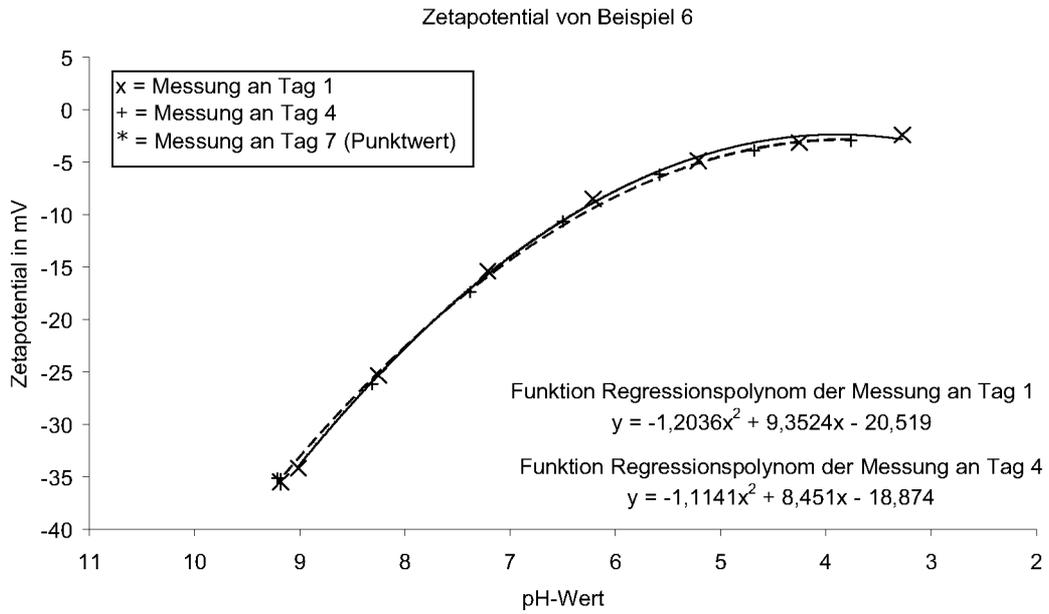
Patentansprüche:

1. Dispersion enthaltend zumindest ein Siliciumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass
 - das Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid und/oder ein Silikat, eine BET-Oberfläche von größer 50 m²/g aufweist,
 - die Siliciumdioxidagglomerate in der Dispersion eine mittlere Partikelgröße d₅₀ von 130 bis 800 nm aufweisen,
 - der Anteil an Siliciumdioxid 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion, beträgt,
 - der pH-Wert der Dispersion > 8 ist,
 - das Zetapotential der Dispersion bei pH 9 kleiner als - 20 mV ist.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumdioxidpartikel ein Porenvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 10 - 1000 nm im Bereich von 0,05 bis 1,0 ml/g aufweisen.
3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Porenmaximum der Siliciumdioxidpartikel im Bereich von 5 - 50 nm, liegt.
4. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität von kleiner gleich 500 mPas aufweist.
5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid und/oder ein Silikat, eine BET-Oberfläche von 50 - 500 m²/g aufweist.

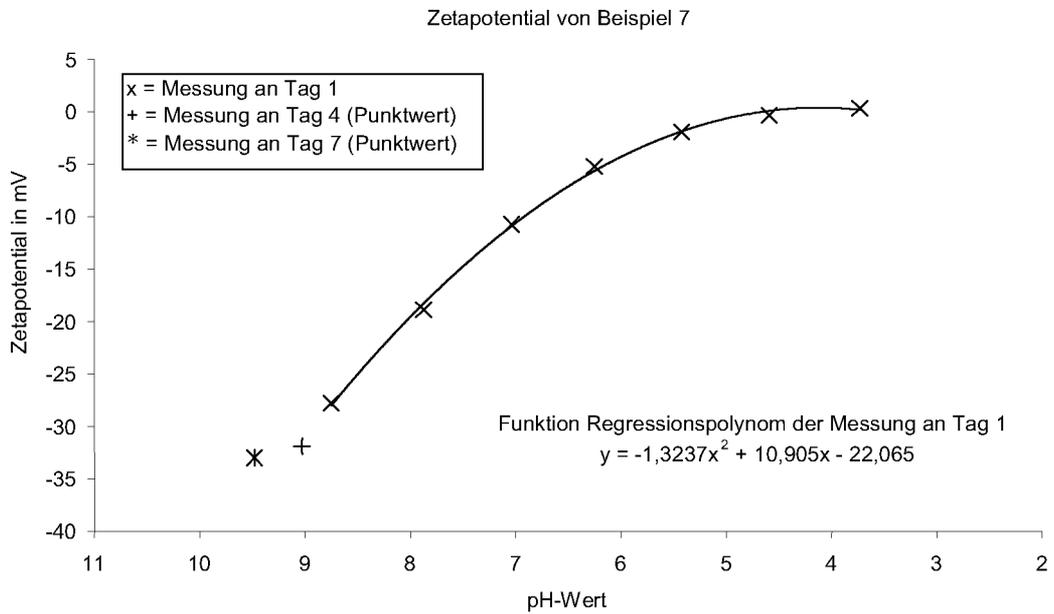
6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumdioxidagglomerate in der Dispersion eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 150 bis 450 nm aufweisen.
- 5 7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Siliciumdioxid 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion, beträgt
8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
10 gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Dispersion im Bereich von 8,5 bis 12 liegt.
9. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Zetapotential der Dispersion bei pH 9 im Bereich von - 20 bis - 45 mV liegt.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen enthaltend zumindest ein Siliciumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumdioxidpartikel mittels eines geeigneten Dispergieraggregat bis zu einer mittleren Partikelgröße d_{50} zwischen 130 und 800 nm derart vermahlen werden und
20 der pH-Wert derart eingestellt wird, dass die resultierende Dispersion einem pH-Wert > 8 und eine Zetapotential bei pH 9 von kleiner -20 mV aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,
25 das es sich bei dem Siliciumdioxid um ein gefälltes Siliciumdioxid und/oder ein Silikat handelt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch
gekennzeichnet, dass das Verfahren derart durchgeführt
wird, dass die spezifischen Energieeinträge des
Dispergieraggregats auf die Dispersion pro Passage durch
30 das Dispergieraggregat im Bereich von 5 bis 500 kJ/m³
liegen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Produktfluß durch das Dispergieraggregat in Pendel- oder Kreislauffahrweise erfolgt.
- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergieraggregat Kugelmühlen, bevorzugt Rührwerkskugelmühlen oder Planetenkugelmühlen, verwendet werden.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die nachfolgenden Schritte durchgeführt werden:
- a. Herstellung einer Vordispersion durch dispergieren von Siliciumdioxid in einem flüssigen Medium, bevorzugt Wasser
 - 15 c. Vermahlung der Siliciumdioxidpartikel in der Vordispersion
 - 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zumindest einer der Schritte
 - b. Einstellung des pH-Wertes der Vordispersion
 - 20 d. Aufkonzentration der nach Schritt 3 erhaltenen Dispersion bis zum gewünschten Feststoffgehalt.
 - 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) und/ oder c) Dissolver, Rotor-Stator-Systeme, Kugelmühlen, 25 insbesondere Rührwerkskugelmühlen oder Planetenkugelmühlen, oder Hochdruckhomogenisatoren verwendet werden.
 - 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c Scherenergien von > 30 1000 kJ/m³ aufgebracht werden.

19. Verwendung der Dispersion gemäß der Ansprüche 1 bis 9
- im Bereich der Papierherstellung, z. B. für Inkjetbeschichtungen,
 - in der Bauindustrie, z. B. als Betonzusatzmittel,
- 5
- zur Steuerung der Rheologie z. B. von Inkjettinten und Klebstoffen,
 - in Lack- und Beschichtungssystemen z.B. zur Verbesserung der Härte und Kratzfestigkeit,
 - als TiO₂-Extender in Dispersionsfarben,
- 10
- in der Endausrüstung von Textilien, z.B. als Verstärkerfüllstoff in der Faser.

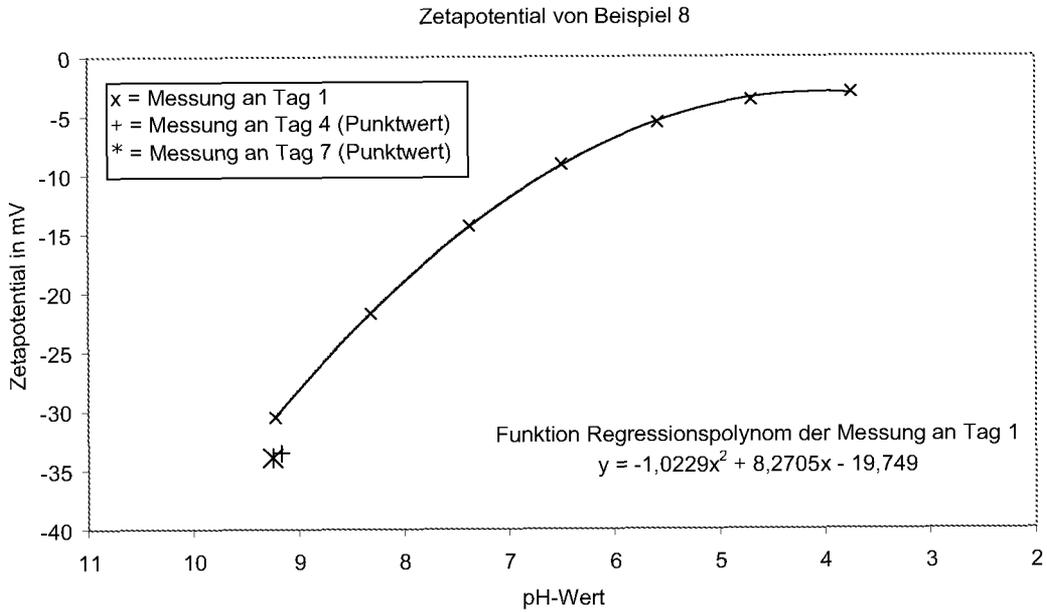


Figur 1: Zetapotentia der Dispersion nach Beispiel 6 nach Warmlagerversuch bei 50°C für 7 Tage

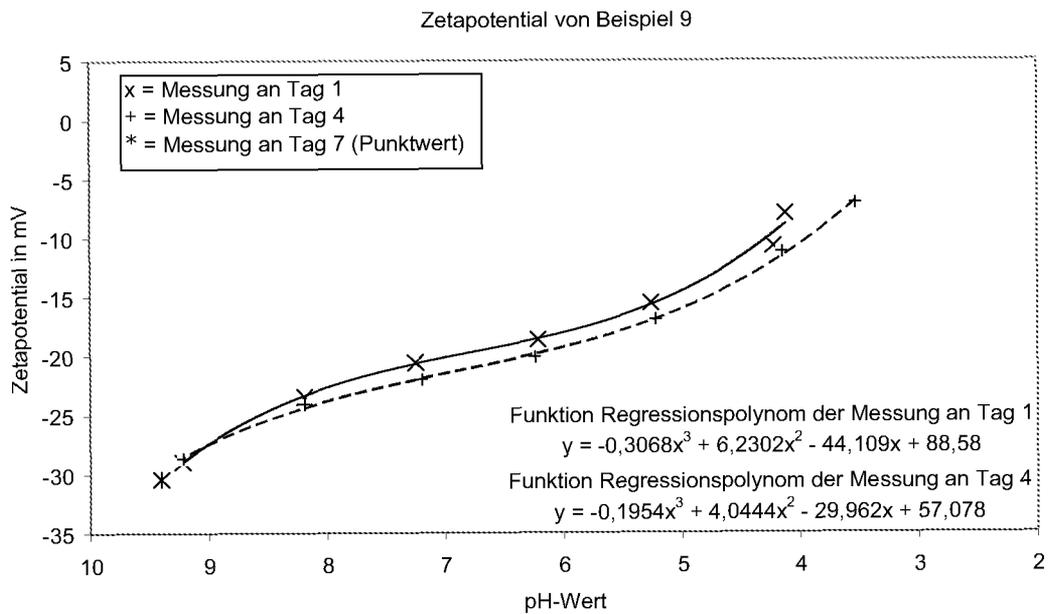


5

Figur 2: Zetapotentia der Dispersion nach Beispiel 7 nach Warmlagerversuch bei 50°C für 7 Tage



Figur 3: Zetapotentiale der Dispersion nach Beispiel 8 nach Warmlagerversuch bei 50°C für 7 Tage



5

Figur 4: Zetapotentiale der Dispersion nach Beispiel 9 nach Warmlagerversuch bei 50°C für 7 Tagen