



(10) **DE 10 2011 087 385 A1** 2013.06.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 087 385.6**

(22) Anmeldetag: **30.11.2011**

(43) Offenlegungstag: **06.06.2013**

(51) Int Cl.: **C01G 23/047 (2012.01)**

B01J 21/06 (2012.01)

B01J 35/10 (2012.01)

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128, Essen, DE

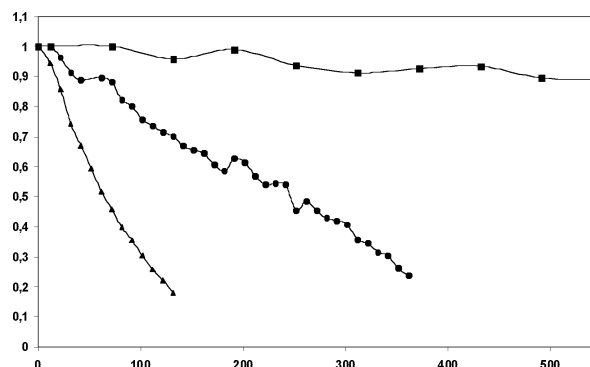
(72) Erfinder:

**Cornelius, Maximilian, 60389, Frankfurt, DE;
Meyer, Jürgen, 63811, Stockstadt, DE; Lortz,
Wolfgang, 63607, Wächtersbach, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Granulate auf der Basis von Titandioxid-Partikeln mit hoher mechanischer Stabilität**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Granulate auf der Basis von aggregierten Titandioxid-Partikeln mit einem mittleren Korndurchmesser von 5–100 μm und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 10–120 m^2/g , mit einer Stampfdichte von 1350–1800 g/l , einem Porenvolumen von 0,10–0,50 cm^3/g und einem mittleren Porendurchmesser von 5–45 nm. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf der Basis von Titandioxid bei dem man aggregierte Titandioxid-Partikel mit einem mittleren Aggregatdurchmesser von 100 nm bis 10 μm zunächst mit Wasser versetzt, dieses Gemisch auf einen pH-Wert von 1–7 bringt und durch Scherung zu einer wässrigen Vordispersion mit einem Feststoffgehalt von 30–70 Gew.-% verarbeitet, diese Vordispersion anschließend einem Hochenergievermahlungsschritt unterzieht, die dadurch entstandene Dispersion anschließend sprühtrocknet und das erhaltene Produkt für 1–8 h bei 400–800 $^{\circ}\text{C}$ thermisch nachbehandelt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Granulate auf der Basis von aggregierten Titandioxid-Partikeln mit hoher mechanischer Stabilität, sowie deren Herstellung und Verwendung.

[0002] DE 19601415 offenbart Granulate aus pyrogen hergestellten Siliciumdioxid-Partikeln, die mittels Sprühtrocknung einer wässrigen Dispersion und anschließender thermischer Behandlung erhalten werden und als Katalysatorträger verwendet werden können. Der Anteil an Siliciumdioxid in der Dispersion beträgt 5–25 Gew.-%.

[0003] DE 10138574 offenbart Granulate aus pyrogen hergestellten Aluminiumoxid-Partikeln, die mittels Sprühtrocknung einer wässrigen Dispersion und gegebenenfalls anschließender thermischer Behandlung erhalten werden. Der Metalloxidgehalt beträgt 3–25 Gew.-%.

[0004] DE 19928851 offenbart Granulate aus pyrogen hergestellten Titandioxid-Partikeln, die mittels Sprühtrocknung einer wässrigen Dispersion und gegebenenfalls anschließender thermischer Behandlung erhalten werden. Der Anteil an Titandioxid in der Dispersion beträgt 3–25 Gew.-%.

[0005] Granulate auf der Basis von Titandioxid-Partikeln werden zunehmend als Katalysator oder Katalysatorträger eingesetzt.

[0006] Insbesondere bei heterogen katalysierten Reaktionen kommt der Abtrennung und der Rückgewinnung des Katalysators oder Katalysatorträgers eine entscheidende Rolle zu. Üblicherweise kommt es während der Umsetzung durch mechanische Beanspruchung zum Abrieb des Katalysatormaterials oder des Trägermaterials und somit zu einer Verkleinerung der mittleren Partikelgröße. Eine Abtrennung kleiner Partikel aus dem Reaktionsgemisch gestaltet sich meist schwierig und ist zudem zeit- und kostenintensiv.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es daher, Granulate bereitzustellen, die diese Nachteile nicht aufweisen.

[0008] Ein Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf der Basis von aggregierten Titandioxid-Partikeln mit einem mittleren Korndurchmesser von 5–100 μm und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 10–120 m^2/g , die

- eine Stampfdichte von 1350–1800 g/l ,
- ein Porenvolumen von 0,10–0,50 cm^3/g
- und einen mittleren Porendurchmesser von 5–45 nm aufweisen.

[0009] Unter Granulaten ist die kompakte Anordnung der aggregierten Titandioxid-Partikel zu verstehen, wobei die Granulate im Wesentlichen eine sphärische Morphologie aufweisen. Im Wesentlichen sphärisch heißt dabei, dass ein Großteil der Partikel eine sphärische, also kugelförmige, Morphologie aufweist, während der restliche Anteil auch eine eher elliptische oder knollenartige Morphologie aufweisen kann. Weiterhin können die Granulate auch Einbuchtungen aufweisen. Die aggregierte Form der Titandioxid-Partikel ist in den Granulaten weiterhin vorhanden und bewirkt eine Porosität der Granulate, die auch als Poren- oder Zwischenkornvolumen bezeichnet wird. Das so zur Verfügung stehende freie Porenvolumen innerhalb der Granulate kann zur Aufnahme von Fremdstoffen genutzt werden. Die Teilchengröße von Granulaten wird üblicherweise als Korndurchmesser bezeichnet. Der mittlere Korndurchmesser beziehungsweise die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäßen Granulate, der d_{50} -Wert, beträgt 5–100 μm . Der Wert wird nach der thermischen Behandlung mittels statischer Lichtstreuung bestimmt. Dazu kann jedes Gerät verwendet werden, das dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist.

[0010] Unter Aggregaten sind fest, beispielsweise über Sinterhalse, miteinander verbundene Primärpartikel zu verstehen.

[0011] Die Größe der aggregierten Titandioxid-Partikel wird als ein mittlerer Durchmesser angegeben, der mittlerer Aggregatdurchmesser genannt wird. Der d_{50} -Wert des Aggregatdurchmessers der Titandioxid-Partikel, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate verwendet werden, liegt vor der Hochenergievermahlung bei 100 nm–10 μm und nach der Hochenergievermahlung bei 50–100 nm, bevorzugt liegt er nach der Hochenergievermahlung bei 70–100 nm. Der mittlere Aggregatdurchmesser nach der Hochenergievermahlung wird mittels dynamischer Lichtstreuung gemessen. Dazu kann jedes Gerät verwendet werden, das dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist.

[0012] Die Art der eingesetzten, aggregierten Titandioxid-Partikel ist nicht beschränkt, bevorzugt handelt es sich jedoch um aggregierte Titandioxid-Partikel pyrogener Herkunft. Pyrogen umfasst dabei solche Partikel, die durch Flammenoxidation, Flammenhydrolyse oder Flammenpyrolyse aus geeigneten Titanverbindungen erhältlich sind. In der Regel wird Titantetrachlorid in einer Flamme aus Wasserstoff und Sauerstoff zu Titandioxid hydrolysiert. Beispiele für kommerziell erhältliche aggregierte, pyrogene Titandioxidpartikel sind AEROXIDE® TiO₂ P25 und AEROXIDE® TiO₂ P90 von Evonik Degussa.

[0013] Die Granulate weisen einen pH-Wert von 1–7, bevorzugt von 1–5, besonders bevorzugt von 3–4, auf. Er wird in einer 4 %-igen wässrigen Dispersion in Anlehnung an DIN ISO 787/9, ASTM D1208, JIS K 5101/24 gemessen.

[0014] Die spezifische Oberfläche nach BET der eingesetzten, aggregierten Titandioxid-Partikel ist nicht beschränkt, bevorzugt beträgt die BET-Oberfläche 20–120 m²/g. Besonders bevorzugt werden für die Granulate solche Titandioxid-Partikel mit einer spezifischen Oberfläche von 50 ± 15 m²/g oder 90 ± 20 m²/g verwendet. Die spezifische BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Granulate nach der thermischen Behandlung beträgt 10–120 m²/g. Bevorzugt beträgt die spezifische BET-Oberfläche nach der thermischen Behandlung 15–40 m²/g, besonders bevorzugt beträgt sie 20–30 m²/g. Die spezifische BET-Oberfläche wird gemäß DIN 66131 bestimmt.

[0015] Die Stampfdichte der erfindungsgemäßen Granulate beträgt 1350–1800 g/l, bevorzugt sind 1400–1500 g/l. Die Stampfdichte wird gemäß DIN 53194 bestimmt.

[0016] Das Porenvolumen der erfindungsgemäßen Granulate beträgt 0,10–0,50 cm³/g, bevorzugt weisen die Granulate ein Porenvolumen von 0,15–0,25 cm³/g auf. Es wird rechnerisch aus der Summe von Mikro-, Meso- und Makroporenvolumen bestimmt. Die Bestimmung der Mikro- und Mesoporen erfolgt durch Messung der Stickstoff-Physisorption gemäß DIN 66131. Die Bestimmung der Makroporen erfolgt durch das Quecksilber-Einpressverfahren. Aus den gemessenen Sorptionsdaten lässt sich mittels der Methode nach Barret, Joyner und Halenda (BJH-Methode) die Porengrößenverteilung ermitteln, woraus sich wiederum der mittlere Porendurchmesser berechnen lässt. Der mittlere Porendurchmesser der erfindungsgemäßen Granulate beträgt 5–45 nm, bevorzugt beträgt er 10–40 nm, besonders bevorzugt beträgt er 15–35 nm.

[0017] Die mechanische Stabilität der Granulate wird durch ein kombiniertes Messverfahren aus kontinuierlicher Ultraschallbehandlung und anschließender Korngrößenmessung mittels statischer Lichtstreuung ermittelt. Aus US 2005/0032965 A1 ist ein Stabilitätstest für Siliziumdioxid-Granulate bekannt, bei dem durch gepulste Ultraschallbehandlung und Partikelgrößenmessung die Zerstörungsrate bestimmt wird ([0109-0110]).

[0018] Ultraschallbehandlung bedeutet, dass die Granulate in einer wässrigen Dispersion für eine bestimmte Zeit Ultraschallpulsen ausgesetzt werden. Ultraschallwellen sind unter geeigneten Bedingungen in der Lage Festkörper, welche in flüssigen Medien suspendiert vorliegen, mechanisch stark zu beanspruchen. Diese Beanspruchung kann gegebenenfalls so stark sein, dass der Energieeintrag durch die Ultraschallbehandlung dazu führt, dass die Feststoffe zerkleinert werden und somit die mittlere Korngröße, der d50-Wert, reduziert wird. So können durch die Stärke und die Dauer der Ultraschallbehandlung und die kontinuierliche Bestimmung der Korngröße Rückschlüsse auf die mechanische Stabilität der Granulate gezogen werden.

[0019] Die mechanische Stabilität (DIF – disintegration factor) ergibt sich dann nach einer gepulsten Ultraschallbehandlung aus dem Verhältnis des mittleren Korndurchmessers nach der Ultraschallbehandlung zu dem mittleren Korndurchmesser vor der Ultraschallbehandlung

$$\text{DIF} = d50_{\text{US}}/d50_0,$$

aus der statischen Lichtstreuung. Durch Auftragung dieses Verhältnisses gegen die Beschallungsdauer lassen sich Stabilitätsdiagramme erzeugen, die einen Vergleich der mechanischen Stabilität verschiedener Granulate ermöglichen. Je länger der d50_{US}-Wert konstant auf dem Ausgangswert verbleibt, desto stabiler sind die Granulate, oder je steiler die Ultraschall-Stabilitätskurve abfällt, desto geringer ist die mechanische Belastbarkeit. Ein Endwert von 1,0 bedeutet keine Änderung der Korngröße der Granulate, während ein Wert von 0,2 eine Abnahme des d50₀-Wertes um 80 % bedeutet.

[0020] Die Stabilität der erfindungsgemäßen Granulate weist nach Ultraschallbehandlung einen DIF-Wert von 0,85–0,99 auf, bevorzugt ist ein DIF-Wert von 0,9–0,99, besonders bevorzugt ist ein DIF-Wert von 0,95–0,99. In einer Ausführungsform beträgt der DIF-Wert nach 130 Sekunden 0,95–0,99, in einer anderen Ausführungsform

rungsform beträgt der DIF-Wert nach 300 Sekunden 0,90–0,99, in einer weiteren Ausführungsform beträgt der DIF-Wert nach 500 Sekunden 0,85–0,99. In einer besonderen Ausführungsform beträgt der DIF-Wert nach 130 Sekunden Ultraschallbehandlung 0,95–0,99, nach 300 Sekunden beträgt der DIF-Wert noch 0,9–0,99 und nach 550 Sekunden beträgt der DIF-Wert immer noch 0,85–0,99.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf der Basis von Titandioxid, bei dem man aggregierte Titandioxid-Partikel mit einem mittleren Aggregatdurchmesser von 100 nm bis 10 µm zunächst mit Wasser versetzt, dieses Gemisch auf einen pH-Wert von 1–7 bringt und durch Scherung zu einer wässrigen Vordispersion mit einem Feststoffgehalt von 30–70 Gew.-% verarbeitet, diese Vordispersion anschließend einem Hochenergievermahlungsschritt unterzieht, die dadurch entstandene Dispersion anschließend sprühtrocknet, und das erhaltene Produkt für 1–8 h bei 400–800 °C thermisch nachbehandelt.

[0022] Die Vordispersion von aggregierten Titandioxid-Partikeln in Wasser weist eine Konzentration an Titandioxid von 30–70 Gew.-% auf, bevorzugt sind 35–55 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Die Herstellung dieser Vordispersion erfolgt mit dem Fachmann bekannten Methoden zur Dispergierung von Pulvern in Flüssigkeiten. Besonders geeignet sind Scheraggregate, die nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeiten. Bei der Scherung wird durch das Ausüben von Scherkräften Energie in das Mahlgut eingebracht, die eine Dispergierung bewirkt. Dies wird zum Beispiel durch rotierende Scheiben in einem statischen Rührbehälter erreicht.

[0023] Der pH-Wert der Vordispersion wird auf einen Wert von 1–7, bevorzugt von 1–5, besonders bevorzugt von 1,5–2,5, ganz besonders bevorzugt von 2, eingestellt. Dies wird üblicherweise mit einprotonigen Säuren erreicht, die keine schwerlöslichen Salze bilden. Bevorzugt wird Salpetersäure verwendet.

[0024] Bei der Hochenergievermahlung wird eine Vordispersion in mindestens zwei Dispersionsströme aufgeteilt, diese werden unter einen Druck von 500 bis 4000 bar gebracht, über eine Düse entspannt und in einer gas- oder flüssigkeitsgefüllten Reaktorkammer zur Kollision gebracht, so dass sich die Teilchen selbst mahlen. Auf diese Weise können Dispersionen mit einem mittleren Aggregatdurchmesser von 50–100 nm erhalten werden. Hierzu kann jede Hochenergiemühle verwendet werden, die dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist, und mit der ein entsprechender Aggregatdurchmesser der Partikel erreicht werden kann.

[0025] Die Sprühtrocknung wird bei Temperaturen von 200–600 °C durchgeführt, bevorzugt werden Temperaturen von 250–500 °C, besonders bevorzugt werden Temperaturen von 300–400°C. Die Ablufttemperatur beträgt dabei 100–200 °C, bevorzugt sind 110–180 °C, besonders bevorzugt sind 120–150 °C. Hierzu kann jedes Sprühtrocknungsgerät verwendet werden, das dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist, bevorzugt werden Scheiben-, Düsenoder Ultraschallzerstäuber eingesetzt.

[0026] Die thermische Behandlung der Granulate kann man sowohl in ruhender Schüttung, wie zum Beispiel in Kammeröfen, als auch in bewegter Schüttung, wie zum Beispiel in Drehrohröfen, durchführen. Sie wird für 1–8 h bei 400–800 °C durchgeführt. Bevorzugt sind Zeiten von 2–7 h, besonders bevorzugt sind 4–6 h. Die Temperatur beträgt vorteilhafterweise 500–700°C, besonders bevorzugt ist eine Temperatur von 550–650°C. Als vorteilhaft haben sich die Kombinationen von 2–7 h bei 400–800°C herausgestellt. Bevorzugt wird für 2–7 h bei 500–700°C getempert, besonders bevorzugt für 2–7 h bei 550–650°C und ganz besonders bevorzugt für 4–6 h bei 550–650 °C.

[0027] In einer Ausführungsform werden die Granulate bei 300–400°C sprühgetrocknet und anschließend für 2–7 h bei 500–700 °C getempert.

[0028] In einer besonderen Ausführungsform werden die Granulate bei 350–400 °C sprühgetrocknet und anschließend für 4–6 h bei 550–650 °C getempert.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Granulate als Trägermaterial, als Katalysator oder Katalysatorträger, als Schleif- und Poliermittel, als Rohstoff zur Glas- und Keramikherstellung sowie in Kosmetika, als Sonnenschutz, in Silikonkautschuk, in Tonerpulver, in Lacken und Farben.

Beispiele

[0030] Die Versuche werden mit einem pyrogen hergestellten Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von ca. 50 m²/g, einem pH-Wert von ca. 3,5, einer Stampfdichte von ca. 130 g/l und einer Primärpartikelgröße von 21 nm

(AEROXIDE® TiO₂ P25 von Evonik Degussa) durchgeführt. Die verwendeten Geräte stehen nur beispielhaft für mögliche Gerätschaften und sind in keinem Fall als Einschränkung für die Erfindung zu verstehen.

Beispiel 1 (erfindungsgemäße Granulate):

a) Herstellung der Vordispersion:

[0031] 150 kg vollentsalztes Wasser werden in einem geeigneten Behälter vorgelegt. Zum Einstellen des pH-Wertes auf 2 wird verdünnte Salpetersäure verwendet. 100 kg aggregierte Titandioxid-Partikel werden über den Saugrüssel eines Scheraggregats vom Typ Conti-TDS 3 der Firma Ystral unter Scherung bei 3000 U/min bis zu einem Gewichtsanteil von 40 % eingezogen. Ein ansteigender pH-Wert wird durch weitere Zugabe von verdünnter Salpetersäure wieder auf 2 gesenkt. Nach Beendigung des Einziehens wird die Vordispersion noch bei 3000 U/min 15 min lang nachgeschert.

b) Herstellung der Dispersion durch Hochenergievermahlung:

[0032] Es wird eine Hochenergiemühle vom Typ Ultimaizer HJP-25050 der Firma Sugino Machine Ltd. eingesetzt. Die unter a) beschriebene Vordispersion wird bei einem Druck von 2500 bar und einem Diamantdüsendurchmesser von 0,3 mm zweimal durch die Hochenergiemühle geführt. Der mittlere Aggregatdurchmesser des Titandioxids weist nun einen d50-Wert von 70–100 nm auf.

c) Herstellung der Granulate:

[0033] Die mit einer Hochenergiemühle vermahlene Dispersion b) wird mit einem Sprühtrocknungsaggregat versprüht und getrocknet. Der Sprühnebel wird mittels einer Scheibenzerstäubung erzeugt. Dabei wird die Scheibenumdrehung auf Werte von 12000 U/min eingestellt. Die Trocknungstemperatur liegt bei 380°C. Die Ablufttemperatur beträgt 125°C. Der Durchsatz an Titandioxid-Suspension wird auf 100 l/h eingestellt. Die getrockneten Granulate werden mittels eines Gewebefilters vom Gasstrom abgetrennt. Bei dem beschriebenen Sprühtrocknungsvorgang entstehen im Wesentlichen sphärische Granulate.

d) Thermische Nachbehandlung:

[0034] Für die thermische Nachbehandlung werden 10 kg der sprühgetrockneten Granulate bei 600 °C für 4 h in einem Kammerofen gelagert. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiele 2 und 3 (Vergleichsbeispiele):

[0035] Für die Beispiele 2 und 3 wird ein kommerziell erhältliches Titandioxid-Granulat mit einer BET-Oberfläche von 50 m²/g, einem mittleren Korndurchmesser von etwa 20 µm, einer Stampfdichte von ca. 700 g/l und einem pH-Wert von 3,0–4,5 eingesetzt, das von Evonik Degussa unter dem Namen VP AEROPERL® P25/20 vertrieben wird. Dieses Granulat wurde entsprechend DE 19928851 A1 aus einer Dispersion von pyrogen hergestellten, aggregierten Titandioxid-Partikeln mit einer BET-Oberfläche von 50 ± 15 m²/g, einer Primärpartikelgröße von 21 nm, einer Stampfdichte von ca. 130 g/l und einem pH-Wert von 3,5–4,5, das von Evonik Degussa unter dem Namen AEROXIDE® TiO₂ P25 vertrieben wird, hergestellt. Für Beispiel 2 wird das unbehandelte Granulat verwendet, es erfolgt keine thermische Nachbehandlung. In Beispiel 3 wird das Granulat bei 600 °C für 4 h thermisch nachbehandelt.

Messung der mechanischen Stabilität:

[0036] Zur statischen Lichtstreuung wird ein Partikelgrößenmessgerät vom Typ „Mastersizer S“ mit Durchflussszelle der Firma Malvern Instruments Ltd. eingesetzt. Als Pumpeneinheit dient die Probedispergiereinheit für kleine Volumina MSX1 mit Pumpen-/Rührerdrehzahlkontrolle, jeweils von der Firma Malvern Instruments Ltd.. In der Ultraschallbehandlung kommt der Ultraschallprozessor GEX 750 mit 750 Watt Generatorleistung und einer Frequenz von 20 kHz der Firma G. Heinemann, Schwäbisch Gmünd, bestückt mit Ultraschallkonverter CV 33 inklusive 13 mm Resonator mit wechselbaren Titan-Tellern zum Einsatz. Die Beschallung der Probe findet in einer Durchflussszelle mit Kühlmantel und mit ½“-Gewinde zum Aufschrauben auf den Resonator der Firma G. Heinemann statt. Die Ultraschall-Amplitude beträgt 100 %, wobei ein Ultraschallpuls von 1 Sekunde eingestellt wird.

[0037] Vor der Messung wird eine wässrige Dispersion der zu untersuchenden Granulate in der Dispergier-einheit hergestellt. Die Konzentration des Feststoffs wird dabei so gewählt, dass die optische Abschattung der Granulate nicht zu groß wird. Die Dispersion wird nun während des gesamten Messvorgangs kontinuierlich durch die Apparatur gepumpt, die Leistung der Pumpe wird dabei auf 2000 U/min geregelt. Zuerst wird die kontinuierliche Korngrößenmessung gestartet, wobei zunächst die mittlere Korngröße (d_{50_0}) dreimal mittels statischer Lichtstreuung bestimmt und aus diesen Werten der Mittelwert gebildet wird. Danach wird die gepulste Ultraschallbehandlung gestartet. Die Probe wird nun kontinuierlich im 1 Sekundentakt mit Ultraschall beschallt: 1 Sekunde „an“ gefolgt von 1 Sekunde „aus“. Die Dispersion wird während der Beschallung in der Durchflusszelle gekühlt. Dazu wird Wasser durch den Kühlmantel gepumpt, das mittels Kryostat auf 18°C temperiert wird. Nach jeweils 10 Sekunden gepulster Ultraschall-Behandlung wird die volumengewichtete Teilchengrößenverteilung aufgezeichnet, welche aus 2000 Einzelmessungen besteht. Aus den gemessenen Daten wird mittels Auswertesoftware anhand der Fraunhofer-Theorie der mittlere Korndurchmesser ($d_{50_{US}}$) berechnet. Die Bestimmung der mechanischen Stabilität endet je nachdem wie schnell die Granulate während der Ultraschallbehandlung zerfallen, spätestens jedoch, wenn der mittlere Korndurchmesser bei fortlaufender Ultraschallbehandlung konstant bleibt. Anschließend werden die Granulat-Stabilitäts-Faktoren folgendermaßen errechnet: Jeder Messwert des mittleren Korndurchmessers $d_{50_{US}}$ wird durch den zuvor bestimmten Ausgangswert d_{50_0} dividiert und anschließend gegen die Zeitdauer der Ultraschall-Behandlung aufgetragen. Ein Granulat-Stabilitäts-Faktor von 1,0 gibt an, dass es zu keiner Veränderung des mittleren Korndurchmessers durch die Ultraschallbehandlung kam und somit keine Zerkleinerung der Granulate stattfand. Ein Granulat-Stabilitäts-Faktor von 0,2 gibt an, dass der ursprüngliche Wert des mittleren Korndurchmessers um 80 % abgenommen hat.

[0038] Die Parameter zur Herstellung der Granulate sowie die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die physikalisch-chemischen Daten der Granulate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Parameter zur Herstellung der Granulate und deren mechanische Stabilität DIF

Beispiel	Granulate	Titandioxid	Gew.-% TiO₂ in Dispersion	Scher- parameter	Hochenergie- mühle	Thermische Behandlung	mech. Stabilität nach 132 sec
1	erfindungs- gemäße Granulate	AEROXIDE® P25	40	3000 U/min, 15 min	2500 bar	600 °C, 4 h	0,96
2	VP AEROPERL® P 25/20	AEROXIDE® P25	3-25	3000 U/min, 15 min	-	-	0,18
3	VP AEROPERL® P 25/20	AEROXIDE® P25	3-25	3000 U/min, 15 min	-	600 °C, 4 h	0,70

Tabelle 2: Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Granulate

Beispiel	Zustand	spez. Oberfläche (BET) [m²/g]	Porenvolumen [cm³/g]	mittlerer Porendurchmesser [nm]	Stampfdichte [g/l]
1	nach thermischer Behandlung	20	0,17	25	1492
2	ohne thermische Behandlung	50	0,47	26	ca. 700
3	nach thermischer Behandlung	18	0,26	48	1297

[0039]

Ergebnisse

Wertetabelle zu Abbildung 1:

Zeit in Sekunden	D50 _{US} /D50 ₀			Zeit in Sekunden	D50 _{US} /D50 ₀		
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
0	1	1	1	282			0,43
12	1,00	0,94	1	292			0,42
22		0,86	0,96	302			0,41
32		0,74	0,91	312	0,91		0,36
42		0,67	0,89	322			0,34
52		0,59		332			0,32
62		0,52	0,90	342			0,30
72	1,00	0,46	0,88	352			0,26
82		0,40	0,82	362			0,24
92		0,35	0,80	372	0,93		
102		0,30	0,76	382			
112		0,26	0,73	392			
122		0,22	0,71	402			
132	0,96	0,18	0,70	412			
142			0,67	422			
152			0,66	432	0,93		
162			0,64	442			
172			0,61	452			
182			0,59	462			
192	0,99		0,63	472			
202			0,61	482			
212			0,57	492	0,89		
222			0,54	502			
232			0,54	512			
242			0,54	522			
252	0,94		0,45	532			
262			0,49	542			
272			0,45	552	0,89		

Erläuterungen zu Abb. 1:

[0040] In **Abb. 1** ist ein Diagramm dargestellt, anhand dessen die mechanische Stabilität der beispielhaften Titandioxid-Granulate verglichen werden kann. Man kann am Kurvenverlauf bereits zu Beginn der Messung eine höhere mechanische Stabilität des erfindungsgemäßen Titandioxid-Granulates (Beispiel 1) erkennen. Der DIF-Wert des erfindungsgemäßen Titandioxid-Granulates bleibt auch mit fortschreitender Zeit auf einem deutlich höheren Niveau als die Vergleichsbeispiele.

Legende:

Quadrat-Beispiel 1,
Dreieck-Beispiel 2,
Kreis-Beispiel 3.

[0041] Auf der x-Achse ist die Zeit in Sekunden aufgetragen. Auf der y-Achse ist das Verhältnis $D50_{US}/D50_0$ aufgetragen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 19601415 [0002]
- DE 10138574 [0003]
- DE 19928851 [0004]
- US 2005/0032965 A1 [0017]
- DE 19928851 A1 [0035]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN ISO 787/9 [0013]
- ASTM D1208 [0013]
- JIS K 5101/24 [0013]
- DIN 66131 [0014]
- DIN 53194 [0015]
- DIN 66131 [0016]

Patentansprüche

1. Granulate auf der Basis von aggregierten Titandioxid-Partikeln mit einem mittleren Korndurchmesser von 5–100 μm und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 10–120 m^2/g , **dadurch gekennzeichnet**, dass sie
 - a. eine Stampfdichte von 1350–1800 g/l ,
 - b. ein Porenvolumen von 0,10–0,50 cm^3/g und
 - c. einen mittleren Porendurchmesser von 5–45 nm aufweisen.
2. Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach Ultraschallbehandlung eine mechanische Stabilität von 0,85–0,99 aufweisen.
3. Granulate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach 130 Sekunden Ultraschallbehandlung eine mechanische Stabilität von 0,95–0,99 aufweisen.
4. Granulate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach 300 Sekunden eine mechanische Stabilität von 0,9–0,99 aufweisen
5. Granulate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach 550 Sekunden eine mechanische Stabilität von 0,85–0,99 aufweisen.
6. Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf der Basis von Titandioxid, dadurch gekennzeichnet, dass man aggregierte Titandioxid-Partikel mit einem mittleren Aggregatdurchmesser von 100 nm bis 10 μm zunächst mit Wasser versetzt, dieses Gemisch auf einen pH-Wert von 1–7 bringt und durch Scherung zu einer wässrigen Vordispersion mit einem Feststoffgehalt von 30–70 Gew.-% verarbeitet, diese Vordispersion anschließend einem Hochenergievermahlungsschritt unterzieht, die dadurch entstandene Dispersion anschließend sprühtrocknet und das erhaltene Produkt für 1–8 h bei 400–800 $^{\circ}\text{C}$ thermisch nachbehandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass aggregierte Titandioxid-Partikel verwendet werden, die pyrogen hergestellt sind.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Titandioxid-Vordispersion mit Säure auf 1 bis 5 eingestellt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Titandioxid-Vordispersion mit Säure auf 1,5 bis 2,5 eingestellt wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert mit Salpetersäure eingestellt wird.
11. Verwendung der Granulate gemäß der Ansprüche 1 bis 5 als Trägermaterial, als Katalysator oder Katalysatorträger, sowie in Kosmetika, Sonnenschutzformulierungen, Silikonkautschuk, Tonerpulver, Lacken, Farben, als Schleif-/Poliermittel, als Rohstoff zur Glas- und Keramikherstellung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

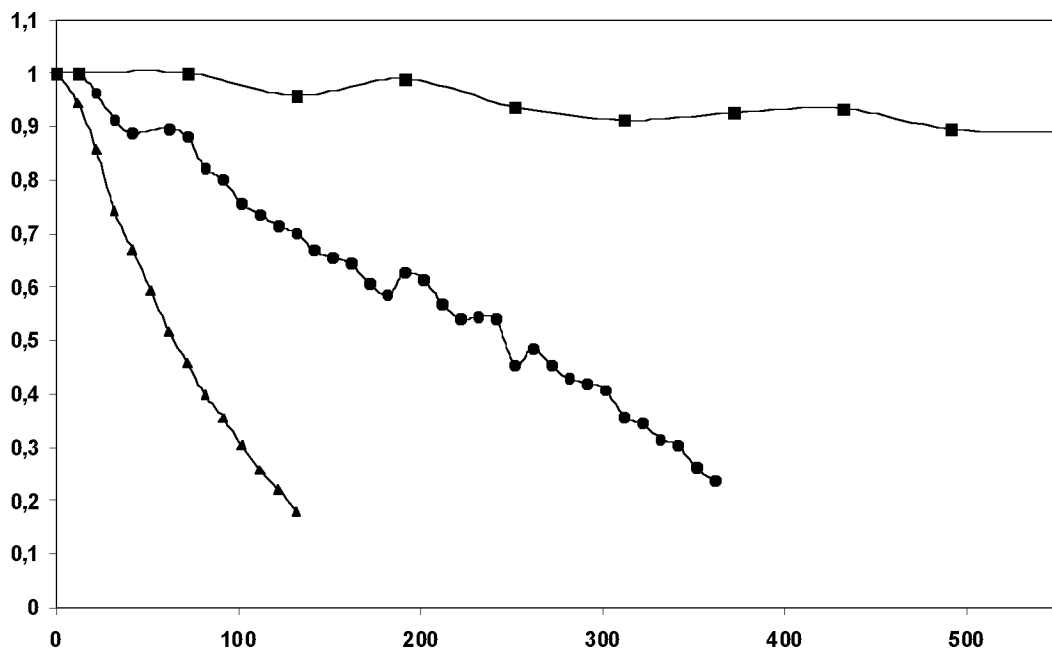


Abbildung 1