



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 001 512.4**

(22) Anmeldetag: **12.03.2009**

(43) Offenlegungstag: **16.09.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 33/18** (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:

Stenner, Patrik, 63452 Hanau, DE; Zschunke, Florian, Dr., 60433 Frankfurt, DE; Behnisch, Jürgen, Dr., 53359 Rheinbach, DE; Ruf, Markus, 53347 Alfter, DE; Dannehl, Manfred, Dr., 63796 Kahl, DE; Suhr, Silke, 63755 Alzenau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellung von hochreinen Suspensionen enthaltend gefällte Kieselsäuren durch Elektrodialyse**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Suspensionen mit einem sehr niedrigen Salzgehalt, welche zumindest eine Fällungskieselsäure enthalten, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Suspensionen mit einem sehr niedrigen Salzgehalt welche zumindest eine Fällungskieselsäure enthalten, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

[0002] Fällungskieselsäuren werden hergestellt durch Umsetzung von Alkali- und/oder Erdalkalisilikaten mit Säuerungsmitteln wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder CO₂. Dabei entsteht neben der gewünschten Fällungskieselsäure eine große Menge an anorganischen Salzen, welche von der Fällungskieselsäure abgetrennt werden müssen. Für viele Anwendungsgebiete, wie z. B. als Füllstoff in Elastomeren, reicht es aus die Fällungskieselsäure mit Wasser zu waschen um die Salze weitgehend zu entfernen. Für einige Anwendungen, in denen die Fällungskieselsäuren z. B. als Suspension eingesetzt werden, muss der Salzgehalt jedoch sehr gering sein wodurch sich der Reinigungsaufwand deutlich erhöht. Üblicher weise wird auch hier versucht die Aufreinigung der Partikel durch konventionelle Waschung durchzuführen. Diese Waschverfahren basieren auf dem Prinzip der nicht idealen Verdrängungswäsche, daher ist der Wasserbedarf bei einer sehr hohen Aufreinigung bis in den unteren ppm-Bereich sehr groß.

[0003] Für andere Anwendungen wie z. B. dem Chemical Waver Polishing sind die Anforderungen an den Salzgehalt der Kieselsäuresuspensionen noch höher, da keine Verunreinigungen auf den Waver übergehen dürfen. Daher ist dieses Anwendungsgebiet für gefällte Kieselsäuren bislang nicht zugänglich.

[0004] Zur Aufreinigung von Kieselolen wurde verschiedentlich vorgeschlagen die Salzverunreinigungen mittels Elektrodialyse durchzuführen. So werden z. B. in der JP 2001072409 Verfahren beschrieben, bei denen Wasserglas über Ionenaustauscherharze geleitet wird, wodurch ein Kieselol entsteht. Dieses Kieselol wiederum wird mittels Elektrodialyse aufgereinigt. Das hier beschriebene Verfahren ist sehr aufwendig, da teilweise mehrere Elektrodialysen durchgeführt werden müssen. Ferner sind diese Verfahren nicht mit Aufreinigungsverfahren von Fällungskieselsäuresuspensionen zu vergleichen, da bei der Herstellung von Kieselolen das Wasserglas mit einem Ionenaustauscherharz und nicht mit einer Säure umgesetzt wird, so dass die Salzfracht im Sol von vornherein deutlich niedriger ist.

[0005] In der EP 1 353 876 B1 wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Sol durch Umsetzung von Wasserglas mit verdünnten Säuren hergestellt wird. Unmittelbar nach der Reaktion des Wasserglases mit der Säure wird das entstandene Sol mittels Elektrodialyse aufgereinigt und von anorganischen Salzen befreit. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und erfordert spezielle Apparaturen da die Elektrodialyse unmittelbar nach der Umsetzung von Wasserglas mit Säure durchgeführt wird. Ferner ist dieses Verfahren nur für Kieselsole mit geringem Aggregierungs- und Agglomerationsgrad geeignet. Solche Solpartikel sind sehr klein und haben einen geringen Anteil an inneren Hohlräumen, so dass nur wenig bis kein Salz im Innern der Partikel eingelagert ist. Bei Fällungskieselsäuresuspensionen ist dies anders, da bei der Herstellung von Fällungskieselsäuren Aggregate und Agglomerate gebildet werden, in deren Innern, z. B. in inneren Hohlräumen, Salzeinlagerungen vorhanden sind. Somit kann das Verfahren der EP 1 353 876 B1 nicht zur Herstellung von Suspensionen enthaltend Fällungskieselsäuren verwendet werden.

[0006] Es besteht somit nach wie vor ein großer Bedarf an einfachen und effektiven Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuresuspensionen mit möglichst niedrigem Salzgehalt. Insbesondere besteht Bedarf an einem effektiven Verfahren zur Aufreinigung von Suspensionen welche einen hohen Anteil an Kieselsäureaggregaten und -agglomeraten und somit einen hohen Anteil an in inneren Hohlräumen eingelagerten Salzen aufweisen.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein neues Verfahren zur Herstellung von Suspensionen mit sehr niedrigem Salzgehalt, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, bereitzustellen, welches zumindest einige der Nachteile der Verfahren des Standes der Technik nicht oder nur in verringerten Maße aufweisen. Weiterhin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung Suspensionen mit niedrigem Salzgehalt, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, bereitzustellen.

[0008] Eine spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es Suspensionen, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, mit einem Gehalt an Natriumsulfat von weniger als 1000 ppm sowie ein effektives Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

[0009] Eine weitere spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es Suspensionen, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, mit einem Gesamtgehalt an Calcium, Eisen und Magnesium von weniger als 400 ppm sowie ein effektives Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

[0010] Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der Beschreibung, Zeichnungen, Beispiele und Ansprüche.

[0011] Diese Aufgaben werden gelöst, durch das in der Beschreibung, den Beispielen und den Ansprüchen näher erläuterte Verfahren sowie den dort näher erläuterten Suspensionen.

[0012] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben überraschend herausgefunden, dass es möglich ist den Sulfatgehalt von Suspensionen, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, einfach und effektiv auf unter 1000 ppm bevorzugt unter 500 ppm zu senken, wenn der pH-Wert der Suspension, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, auf kleiner gleich 5 eingestellt und eine Elektrodialyse in einer speziellen Elektrodialyseapparatur, welche es erlaubt sehr hohe Spannungen aufzubauen, durchgeführt wird. Es hat sich gezeigt, dass gerade diese hohen Spannungen und der pH-Wert der Suspension notwendig sind, um das Problem mit den in den Fällungskieselsäurepartikeln eingeschlossenen Salzen zu lösen. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein sind die Erfinder der Ansicht, dass gerade die hohe Spannung bewirkt, dass die Ionen aus dem Innern der Kieselsäurepartikel, auch durch sehr enge Poren bzw. entlang einer Porennetzwerks, herausgezogen werden.

[0013] Im Gegensatz zu den Verfahren des Standes der Technik, bei denen die Salze durch Auswaschen der Kieselsäure abgetrennt werden, basiert das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf einer unendlichen Verdünnung des Waschwassers. Stattdessen werden die Salzionen selektiv in eine von der Produktkammer getrennte, zweite Kammer der Elektrodialysezelle überführt. Bei diesem „elektrochemischen Waschen“ ist die Salzkonzentration immer nahe Null, da dissoziiert vorliegende Salze sofort durch das hohe elektrische Feld in eine zweite Kammer überführt werden. Besonders bei hochporösen Stoffen mit einer großen inneren Oberfläche ist es notwendig einen hohen Konzentrationsunterschied zwischen dem inneren des Partikels und der äußeren Wasserhülle aufzubauen, so dass ein hinreichender Stofftransport des Salzes nach außen stattfindet. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist der geringe Waschwasserbedarf. Die Verunreinigungen reichern sich im Anolyt und Katholyt an.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet im Gegensatz zum Verfahren aus der EP 1 353 876 B1 den Vorteil, dass Fällungskieselsäuresuspensionen zunächst in herkömmlichen Produktionsanlagen hergestellt werden können und erst die fertige Suspension gereinigt wird. Es ist daher nicht notwendig Stoffströme direkt nach der Umsetzung von Wasserglas mit Säure umzuleiten und dafür neue Fällbehälter zu konstruieren.

[0015] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Suspensionen sind lagerstabil, was unter anderem durch den pH-Wert erreicht wird. Ein weiterer Vorteil, der u. a. auf den niedrigen pH-Wert zurückzuführen ist, ist der, dass die erfindungsgemäßen Suspensionen eine niedrige Viskosität aufweisen und somit gut verarbeitbar sind. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, sind die Erfinder der Ansicht, dass sich bei den gewählten pH-Werten eine Hydrathülle um die Kieselsäurepartikel bildet welche die Viskosität senkt.

[0016] Die erfindungsgemäße Elektrodialyseapparatur weist gegenüber bislang bekannten Apparaturen den Vorteil auf, dass sie einen vergrößerten Elektrodenabstand aufweist. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein sind die Erfinder der Ansicht, dass dadurch eine optimierte turbulente Strömung der Suspension und somit eine optimale Ausschleusung der Anionen ermöglicht wird.

[0017] Die hohe Ausschleusung der Anionen wird durch die hohe Spannung hervorgerufen. Diese hohe Spannung kann nur angewandt werden, da der Produktrahmen der erfindungsgemäßen Elektrodialysezelle von dem Katholytrahmen durch eine Kationenaustauschermembran getrennt wird.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Suspension mit niedrigem Salzgehalt, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, und welches die folgenden Schritte umfasst:

- a. Bereitstellen einer Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure
- b. Einstellen des pH-Wertes der Suspension auf einen Wert zwischen 0,5 und 5 sofern die Suspension aus Schritt a. nicht bereits einen pH-Wert in diesem Bereich aufweist
- c. Aufreinigen der Suspension mittels Elektrodialyse, wobei
 - i. Die Elektrodialyseapparatur eine oder mehrere Elektrodialysezelle/n umfasst, welche so ausgestaltet ist/sind, dass der/die Produktrahmen von dem/den Katholytrahmen durch eine/jeweils eine Kationenaustauschermembran getrennt wird/werden und der Elektrodenabstand 2 mm bis 200 mm beträgt.
 - ii. Eine Spannung von 5 bis 1000 Volt angelegt wird

[0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Suspensionen mit geringen Salzverunreinigungen, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, wie in der nachfolgenden Beschreibung sowie den Ansprüchen näher definiert.

[0020] Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Elektrodialysezellen umfassend jeweils eine Anode, einen Anolytrahmen, welcher durch ein Diaphragma und / oder eine Anionenaustauschermembran und / oder einer sonstigen geeigneten Membran von dem Produktrahmen getrennt ist, einen Katholytrahmen und eine Kathode und welche dadurch gekennzeichnet sind, dass

- sich zwischen den Produktrahmen und dem Katholytrahmen eine Kationenaustauschermembran befindet und
- dass der Abstand der Elektroden 2 mm bis 200 mm beträgt

[0021] Ebenfalls Gegenstand der der vorliegenden Erfindung sind Elektrodialyseapparaturen umfassend zumindest eine erfindungsgemäße Elektrodialysezelle.

[0022] Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Suspensionen zur Herstellung von Inkjet-Strichen sowie im Bereich CMP (Chemical Mechanical Polishing) sowie zur Herstellung von getrockneten Fällungskieselsäuren mit einem niedrigen Gehalt an Salzverunreinigungen.

[0023] Die Erfindung wird nachfolgend im Detail erläutert, wobei die Begriffe Fällungskieselsäure und gefällte Kieselsäure, Resuspendierung und Verflüssigung sowie Fällungskieselsäuresuspension und Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure werden jeweils synonym verwendet.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Suspensionen mit niedrigem Salzgehalt, enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure, umfasst die folgenden Schritte:

- a. Bereitstellen einer Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure
- b. Einstellen des pH-Wertes der Suspension auf einen Wert zwischen 0,5 und 5 sofern die Suspension aus Schritt a. nicht bereits einen pH-Wert in diesem Bereich aufweist
- c. Aufreinigen der Suspension mittels Elektrodialyse, wobei
 - i. Die Elektrodialyseapparatur eine oder mehrere Elektrodialysezelle/n umfasst welche so ausgestaltet ist/sind, dass der/die Produktrahmen von dem/den Katholytrahmen durch eine/jeweils eine Kationenaustauschermembran getrennt wird/werden und der Elektrodenabstand jeweils 2 mm bis 200 mm beträgt.
 - ii. Eine Spannung von 5 bis 1000 Volt angelegt wird

[0025] Bei der Suspension aus Schritt a. kann es sich um eine Fällsuspension handeln, d. h. um eine Suspension wie sie durch Umsetzung von Alkali- und/oder Erdalkalisilikaten mit Säuerungsmitteln erhalten wird. Es kann sich aber auch um einen resuspendierten Filterkuchen handeln. Dabei wird die Fällsuspension nach üblichen – dem Fachmann bekannten – Verfahren filtriert und bevorzugt mit Wasser und/oder destilliertem Wasser und/oder VE-Wasser gewaschen. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass ein Großteil der in der Fällsuspension enthaltenen Salze vor der Elektrodialyse bereits ausgewaschen werden und die erhaltene Suspension mit niedrigerer Salzfracht der Elektrodialyse unterzogen wird. Die Suspension aus Schritt a. kann auch dadurch hergestellt werden, dass eine bereits getrocknete Fällungskieselsäure resuspendiert wird. Üblicher Weise werden solche getrockneten Fällungskieselsäuren vor der Trocknung ebenfalls gewaschen, so dass der Salzgehalt bereits erniedrigt ist. Die getrocknete Fällungskieselsäure kann in pulverförmiger, granulärer oder mikrogranulärer Darreichungsform verwendet werden. Mikrogranulär bedeutet, dass die Fällungskieselsäure in Form von im wesentlichen kugelförmigen Granulaten vorliegt. Zur Resuspendierung von Filterkuchen oder getrockneten Fällungskieselsäuren kann es notwendig sein Scheraggregate zu verwenden und/oder ein Säuerungsmittel zuzugeben. Entsprechende Techniken zur Herstellung von Suspensionen, enthaltend zumindest eine gefällte Kieselsäure, sind dem Fachmann z. B. aus der DE 2447613 bekannt.

[0026] Schließlich sind auch beliebige Mischformen möglich. So kann z. B. eine bereits getrocknete Fällungskieselsäure mit einem Filterkuchen gemischt und resuspendiert oder ein Filterkuchen wird mit einer Fällsuspension gemischt werden. Diese Mischformen bieten die Möglichkeit das Eigenschaftsprofil der Suspension zu optimieren und so die Eigenschaften mehrerer z. B. unterschiedlicher Fällungskieselsäuren zu kombinieren. Ähnliche Effekt können erzielt werden, indem der Suspension in Schritt a. pyrogene Kieselsäuren oder Kieselgele oder Kieselsole zugegeben werden. Pyrogene Kieselsäuren haben auf Grund des vollkommen anderen Herstellungsverfahrens eine andere Oberflächenbeschaffenheit und einen niedrigen Salzgehalt, so dass durch die Kombination von Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren in einer Suspension sehr spezielle Eigenschaftsprofile erstellt werden können. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Suspensionen bestehend aus einer oder mehreren Fällungskieselsäure/n, dem Dispergiermedium, bevorzugt Wasser

und/oder destilliertes Wasser und/oder VE-Wasser und/oder ein Säuerungsmittel, und den abzutrennenden Salzen verwendet.

[0027] Die im erfindungsgemäßen Verfahren abzutrennenden Salzen umfassen Salze die bei der Fällreaktion entstehen, Salze die als Elektrolyt vor oder während der Fällreaktion zugegeben wurden und/oder sonstige unerwünschte anorganische oder organische Salze die in der Suspension nach Schritt a. enthalten sind, z. B. Salze, die in den Edukten der Fällreaktion oder im Dispergiemedium bereits als Verunreinigungen enthalten waren.

[0028] Zur Herstellung der Suspension aus Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt Wasser, besonders bevorzugt jedoch destilliertes Wasser oder VE-Wasser benutzt. Es ist auch möglich anstelle des Wassers oder zusammen mit dem vorgenannten Wasser ein Säuerungsmittel ausgewählt aus der Gruppe, die aus Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure besteht. Ist dabei ein Verflüssigungsschritt notwendig, so kann durch Säurezugabe oder Zugabe von Aluminaten die notwendige mechanische Energie zur Verflüssigung verringert werden. Da für einige Anwendungen insbesondere mehrwertige Anionen stören – diese „verkleben“ die kationisierten Fällungskieselsäurepartikel untereinander, was zu unerwünschter Koagulation/Agglomeration führt – werden bevorzugt Säuren mit monovalenten Anionen verwendet. In einem speziellen Fall wird auf die Säurezugabe verzichtet um nicht noch mehr Ionen in die Suspension einzubringen die später wieder entfernt werden müssen.

[0029] Die in der erfindungsgemäßen Suspension enthaltenen Fällungskieselsäuren können nach beliebigen Verfahren hergestellt werden und können ein auf das geplante Anwendungsgebiet zugeschnittenes Eigenschaftsprofil aufweisen. Beispiele für solche Kieselsäuren finden sich in der Produktbroschüre „Sipernat-Performance Silica“, der Firma Degussa AG, November 2003. Fällungskieselsäuren anderer Hersteller wie zum Beispiel W. R. Grace & Co., Rhodia Chimie, PPG Industries, Nippon Silica, Huber Inc. können selbstverständlich ebenfalls verwendet werden.

[0030] Je nachdem bei welchem pH-Wert die Fällung durchgeführt wird bzw. welchen pH-Wert die verwendete Fällungskieselsäure aufweist wird der pH-Wert der Suspension aus Schritt a. in Schritt b. auf einen Wert von 0,5 bis 5, bevorzugt 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 4, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 3 und speziell bevorzugt 2,5 bis 3 eingestellt. Dies kann je nachdem welchen pH-Wert die Suspension aus Schritt a. aufweist durch Zugabe eines Säuerungsmittels oder einer Base erfolgen. Als Säuerungsmittel wird bevorzugt Salzsäure eingesetzt. Die Einstellung des pH-Wertes auf den genannten Bereich ist wichtig um eine hinreichende Stabilität der Suspension zu gewährleisten. Ferner wird dadurch die Viskosität der Suspension eingestellt.

[0031] Im Schritt c. erfolgt die Aufreinigung der Suspension mittels Elektrodialyse, wobei die Elektrodialyse je nach Menge der aufzureinigenden Suspension in einer oder mehreren Zelle/Zellen durchgeführt wird, welche jeweils aus drei Kammern besteht/bestehen. In der mittleren Kammer – dem Produktrahmen – wird das Produkt durchgeleitet. In den beiden äußeren Kammern wird der Anolyt-Anolytrahmen – bzw. der Katholyt-Katholytrahmen – durchgeleitet. Der Produktrahmen wird vom Katholytrahmen mittels einer Kationenaustauschermembran, bevorzugt einer sulfonierten Kationenaustauschermembran, getrennt. Die Kationenaustauschermembran lässt ausschließlich Kationen durch und ist undurchlässig für Partikel und Anionen.

[0032] Der Anolytrahmen wird durch ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran oder eine sonstige geeignete Membran wie z. B. einen Separator aus der Membrantechnik von der Produktkammer getrennt. Die Porenweite der Membranen bzw. des Diaphragmas werden bevorzugt so gewählt, dass sie kleiner ist als die Partikelgröße der aufzureinigenden Partikel, so dass keine Partikel in den Anolytrahmen übertreten können. Die Porenweite liegt daher bevorzugt 5 nm bis 10 µm, besonders 10 nm bis 5 µm, besonders bevorzugt 20 nm bis 1 µm, ganz besonders bevorzugt 50 nm bis 500 nm und speziell bevorzugt 50 nm bis 250 nm.

[0033] Das Elektrodenmaterial ist nicht besonders kritisch, hier können alle üblicherweise bei der Elektrodialyse verwendeten Elektroden eingesetzt werden. Als Kathode kann beispielsweise ein Bleiblech, Graphit oder Edelstahl (1.4539) (Kathodisch stabiles Material) und als Anode ein Platinblech, Platin-beschichtetes Metallblech, Diamant oder DSA[®], d. h. dimensionsstabile Anoden (Mischoxid), verwendet werden. Wesentlich ist jedoch der Abstand der Elektroden, welcher im Bereich von 2 mm bis 200 mm, bevorzugt von 6 mm bis 80 mm, besonders bevorzugt von 10 mm bis 50 mm, speziell bevorzugt 10 mm bis 40 mm und ganz speziell bevorzugt 10 mm bis 30 mm liegt. Dies ist wichtig um Verstopfungen der Zelle zu verhindern und eine turbulente Strömung beim Betrieb der Zelle zu gewährleisten.

[0034] Die Zelle/Zellen wird/werden derart betrieben, dass eine Spannung von 5 bis 1000 Volt, bevorzugt 10 bis 500 Volt, besonders bevorzugt 10 bis 200 Volt, ganz besonders bevorzugt 20 bis 150 Volt angelegt wird. Eine möglichst hohe Spannung sorgt für ein hohes Potentialgefälle und somit für einen hohen Konzentrationsunterschied zwischen dem Inneren des Partikels und der äußeren Wasserhülle. Dies führt zu einem schnellen Stofftransport der Salze nach außen und zu einer hohen Ausschleusungsrate der Anionen bzw. Kationen. Die Erfinder haben herausgefunden, dass diese hohe Spannung insbesondere bei Suspensionen, enthaltend gefällte Kieselsäuren, notwendig sind um auch die im Innern der Partikel befindlichen Ionen effektiv entfernen zu können. Die hohen Spannungen erfordern jedoch den zuvor beschriebenen speziellen Aufbau der Zelle/Zellen, d. h. die Kationenaustauschermembran und den geeigneten Elektrodenabstand. Insbesondere bei sehr hohen Spannungen sind sulfonisierten Kationenaustauschermembranen besonders zu bevorzugen.

[0035] Der Anolytrahmen kann vom Produktrahmen mittels Anionenaustauschermembranen oder Diaphragmen oder sonstige Separatoren wie zum Beispiel Keramiken und Sintermetalle, getrennt werden, wobei Diaphragmen bevorzugt sind.

[0036] Die jeweilige/n Kammer/n der Elektrodialysezelle/n ist/sind bevorzugt derart ausgestaltet, dass sich eine turbulente Strömung einstellt. Dazu befinden sich in den beiden äußeren Kammern, d. h. dem Anolytrahmen und dem Katholytrahmen, in einer bevorzugten Ausführungsform Turbulenzpromotoren, zum Beispiel PE Gewebe mit einer Maschenweite von 5 mm und einer Materialdicke von 1 mm. Im Produktrahmen wird hingegen bevorzugt auf Turbulenzpromotoren verzichtet um Verstopfungen zu verhindern. Durch eine optimierte turbulente Strömung der drei Ströme kann der Stoffübergang an der Phasengrenze sowie die Stabilität der Membrane/Separatoren verbessert werden.

[0037] Die zuvor beschriebene/n Elektrodialysezelle/n ist/sind vorzugsweise Teil einer Elektrodialyseapparatur. Die Elektrodialyseapparatur umfasst neben den Elektrodialysezellen drei Kreisläufen, dem Produktkreislauf, den Anolytkreislauf und den Katholytkreislauf. Die Suspension wird durch geeignete Pumpen während der Elektrodialyse im Kreis gefördert. Dabei reichern sich im Anolyt die Anionen und im Katholyt die Kationen an. Je nach Dimension des Prozesses bzw. der Menge der aufzureinigenden Suspension kann die Apparatur mehrere der erfindungsgemäßen Elektrodialysezellen mit den entsprechenden Kreisläufen aufweisen.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt derart durchgeführt, dass Anolyt, Katholyt und die Fällungskieselsäuresuspension jeweils in einem Kreislaufsystem durch die Elektrodialyseapparatur gepumpt werden, wobei Anolyt und Katholyt besonders bevorzugt im Gegenstrom zur Fällungskieselsäuresuspension geführt werden. Durch den Gegenstrom kann die Aufreinigungswirkung nochmals verbessert werden. Dabei sollte jedoch darauf geachtet werden, dass der Druck im Anolytrahmen kleiner gleich dem Druck im Produktrahmen ist um eine Rückvermischung zu verhindern. In diesem Zusammenhang sollte auch darauf geachtet werden, dass die Anionenkonzentration in der Anodenkammer nicht zu hoch wird, da sonst eine Rückdiffusion stattfinden kann. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass der Anolyt von Zeit zu Zeit vollständig oder teilweise durch frischen Anolyt ausgetauscht wird.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform wird/werden die Zellen durch eine Stromquelle mit Gleichstrom versorgt und ganz besonders bevorzugt potentiostatisch bei den zuvor genannten Spannungen betrieben.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren derart betrieben, dass pH-Wert der Suspension im Verlaufe der Elektrodialyse derart konstant gehalten wird, dass er um maximal $\pm 0,3$ um pH-Wert am Anfang der Elektrodialyse schwankt und/oder am Ende der Elektrodialyse um max. 25%, bevorzugt max. 15% unter dem Ausgangswert am Anfang der Elektrodialyse liegt. Dazu wird der pH-Wert bevorzugt während der Elektrodialyse kontinuierlich z. B. mittels einer pH-Elektrode überwacht und ggf. durch Säure- oder Basenzugabe nachgeregelt.

[0041] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Katholyt bevorzugt Wasser, destilliertes Wasser oder VE-Wasser und/oder NaOH verwendet. Als Anolyt eignen sich besonders Wasser oder destilliertes Wasser oder VE-Wasser. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit ist es möglich Leitsalze oder Säuren, bevorzugt mit monovalenten Anionen wie z. B. HNO_3 oder HCl zuzusetzen.

[0042] Je nach beabsichtigtem Einsatzzweck können die Fällungskieselsäure bzw. die Fällungskieselsäuresuspensionen im Laufe des Verfahrens einem Vermahlungsschritt unterzogen werden. Dabei kann die Vermahlung der Fällungskieselsäurepartikel vor Schritt a) und/oder zwischen Schritt a) und b) und/oder zwischen Schritt b) und c) und oder nach Schritt c) erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Vermahlung nach Schritt c). Die Vermahlung kann als Trockenvermahlung – vor Schritt a – oder als Nassvermahlung – während oder nach Schritt

a – erfolgen. Geeignete Mahlverfahren und Apparaturen sind dem Fachmann bekannt und können z. B. in Ullmann, 5. Auflage, 32, 5–20 nachgelesen werden. Bevorzugt werden für die Trockenvermahlung Prallmühlen oder Gegenstrahlmühlen eingesetzt. Die Nassvermahlung erfolgt bevorzugt mittels Kugelmühlen, wie z. B. Rührwerkskugelmühlen oder Planetenkugelmühlen, oder mittels Hochdruckhomogenisatoren. Die Mahlparameter werden bevorzugt so gewählt, dass das aufgereinigte und vermahlene Produkt am Ende des Verfahrens eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 100 nm bis 10 μm , bevorzugt 100 nm bis 5 μm , besonders bevorzugt 100 nm bis 1 μm , ganz besonders bevorzugt 100 nm bis 750 nm, speziell bevorzugt 100 nm bis 500 nm und ganz speziell bevorzugt 150 nm bis 300 nm aufweisen.

[0043] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die von Salzen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weitgehend befreiten und optional vermahlene Fällungskieselsäurepartikel mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel z. B. p-DADMAC, in Kontakt gebracht werden.

[0044] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Suspensionen zeichnen sich dadurch aus, dass sie zumindest eine Fällungskieselsäure umfassen und einen niedrigen Gehalt an Schwefel-enthaltenden Verbindungen aufweisen. Bevorzugt ist insbesondere der Gehalt an Natriumsulfat sehr gering. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Gesamtgehalt der Suspensionen an Calcium, Eisen und Magnesium besonders niedrig. Dies ist vorteilhaft, da gerade diese Elemente stabile Salze mit mehrwertigen Anionen wie z. B. Sulfat- und Phosphationen bilden.

[0045] Der Gesamtgehalt an Schwefel-enthaltenden Verbindungen in den erfindungsgemäßen Suspensionen beträgt vorzugsweise weniger als 0,02 [%g/g], bevorzugt weniger als 0,015 [%g/g] und speziell bevorzugt weniger als 0,01 [%g/g], jeweils bezogen auf getrocknete Fällungskieselsäure.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Suspensionen einen Gehalt an Natriumsulfat von kleiner gleich 1000 ppm, bevorzugt kleiner gleich 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner gleich 500 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 200, speziell bevorzugt kleiner gleich 100 ppm, ganz speziell bevorzugt kleiner 80 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner gleich 60 ppm, noch mehr besonders bevorzugt kleiner 20 ppm, noch viel mehr bevorzugt kleiner gleich 10 ppm und am meisten bevorzugt von 0,001 bis 0,8 ppm auf.

[0047] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gesamtgehalt an Calcium, Eisen und Magnesium in den erfindungsgemäßen Suspensionen, bezogen auf getrocknete Substanz weniger als 400 ppm, bevorzugt 1 ppm bis 350 ppm, besonders bevorzugt 10 ppm bis 300 ppm und ganz besonders bevorzugt 50 ppm bis 260 ppm.

[0048] Da in vielen Anwendungen wie z. B. im Bereich der Absorption von flüssigen Medien, z. B. im Bereich Tintenstrahl Druck, insbesondere mehrwertige Anionen stören, da diese die Kieselsäurepartikel „verkleben“ und somit zur Agglomeratbildung führen, ist der Gesamtgehalt an multivalenten Anionen in den erfindungsgemäßen Suspensionen bevorzugt sehr niedrig. In einer speziellen Ausführungsform beträgt er weniger als 50 ppm, bevorzugt 20 ppm, besonders bevorzugt 0,0001 und 10 ppm und ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 5 ppm

[0049] Die Fällungskieselsäurepartikel in den erfindungsgemäßen Suspensionen weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 100 nm bis 10 μm auf und sorgen damit bei der Verwendung zur Herstellung von Papierstrichen dafür, dass eine hinreichend kleine Tropfengröße bei der Tintenabsorption erreicht wird.

[0050] Für spezielle Anwendungen wie z. B. Inkjetmedien können die Fällungskieselsäurepartikel in den erfindungsgemäßen Suspensionen mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel, bevorzugt einem Polyelektrolyten, besonders bevorzugt p-DADMAC, beschichtet werden.

[0051] Wie bei der Beschreibung des Verfahrens bereits geschildert können die erfindungsgemäßen Suspensionen auch mehr als eine Fällungskieselsäure und / oder pyrogene Kieselsäure und/oder ein Kieselgel umfassen. Auf diese Weise können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Suspensionen an die Anforderungen des jeweiligen Anwendungsgebiets hervorragend angepasst werden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Suspensionen jedoch nur SiO_2 in Form von einer oder mehreren Fällungskieselsäure/n und ganz besonders bevorzugt nur eine Fällungskieselsäure sowie das Dispergiermedium und die Restmengen an Salzverunreinigungen auf.

[0052] Es ist möglich durch Trocknen der gereinigten Suspensionen hochreine Fällungskieselsäuren mit einem sehr niedrigen Anteil an Salzverunreinigungen herzustellen. Dabei kann im Prinzip jede dem Fachmann

bekannte Trocknungsmethode wie z. B. in einem Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturmtrockner angewendet werden. Diese Trocknungsvarianten schließen den Betrieb mit einem Atomizer, einer Ein- oder Zweistoffdüse oder einem integrierten Fließbett ein. Die Sprühtrocknung kann z. B. gemäß US 4094771 durchgeführt werden. Eine Düsenturmtrocknung kann beispielsweise wie in EP 0937755 beschrieben durchgeführt werden. Die sprühgetrockneten Partikel können mittlere Durchmesser von über 15 µm, bevorzugt 15 bis 80 µm, gemessen mittels Laserbeugung, aufweisen. Die düsenturmgetrockneten Partikel weisen bevorzugt mittlere Partikelgrößen, gemessen mittels Siebanalyse (Alpine) von über 80 µm, insbesondere über 90 µm, bevorzugt über 200 µm auf.

[0053] Die erfindungsgemäßen Suspensionen können zur Herstellung von Papierstrichen für Tintenstrahlzeichnungsmedien und/oder im Bereich Chemical Mechanical Polishing eingesetzt werden.

Messmethoden

1) pH-Wert der Suspension

[0054] Der pH-Wert der Suspension wird nachbekannten Methoden mittels einer zuvor kalibrierten Einstabmesskette bestimmt.

2) Bestimmung des gesamt Schwefelgehalts mittels Trägergasheißextraktion

[0055] Die Schwefelgehaltsbestimmung wird mittels Trägergasheißextraktion an einem LECO Analysator SC 144 DR durchgeführt.

[0056] Zur Analyse werden ca. 250 mg der unbehandelten Probe in ein Keramikschißchen eingewogen. Die Probe wird in einem elektrischen Widerstandsofen unter Sauerstoffstrom verbrannt. Der in der Probe enthaltene Schwefel wird hierbei zu Schwefeldioxid oxidiert, das nach verschiedenen Reinigungsschritten im Analysator über einen Infrarotdetektor quantifiziert wird.

3) Bestimmung des Natriumsulfatgehalts

[0057] Die Proben wurden zentrifugiert. Aus dem Überstand wurde eine Verdünnung hergestellt, je nach Sulfat-Konzentration 1:10 bis 1:200 mit dest. Wasser verdünnt. Die Verdünnung wurde filtriert. Der Sulfatgehalt wurde ionenchromatografisch bestimmt. Der Natriumsulfatgehalt wird dann aus dem Sulfatgehalt errechnet.

4) Bestimmung des Gesamtgehalts an Calcium, Eisen und Magnesium

[0058] Die Bestimmung des Gesamtgehalts an Calcium, Eisen und Magnesium erfolgt mittels ICP-MS. Die Ergebnisse werden auf getrocknetes Material bezogen. Daher wird zunächst für die Bestimmung des Trockenverlustes ungefähr 25 g Probenmaterial eingewogen, bei 95°C auf der Heizplatte eingedampft und danach bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet.

[0059] Zur Bestimmung des Gehalts an Calcium, Eisen und Magnesium werden danach ungefähr 25 g Probenmaterial in eine Platinschale eingewogen und unter dem Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Flusssäure über mehrere Stunden im Muffelofen bei 450°C verascht. Der Aschrückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in ein Polypropylen-Probenröhrchen überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt. Um eine Doppelbestimmung durchführen zu können werden zwei dieser Aufschlüsse von jeder Probe durchgeführt.

[0060] Die Probenlösungen werden in einem Polypropylen-Probenröhrchen mit verdünnter Salpetersäure verdünnt. Zusätzlich werden Blindwert-Lösungen sowie aus Multielement-Stammlösungen verschiedene Kalibrationslösungen hergestellt. Als interner Standard wird allen Blindwert-, Kalibrations- und Probenlösungen zusätzlich das Element Indium zugesetzt.

[0061] Die Elementgehalte in den so hergestellten Blindwert-, Kalibrations- und Probenlösungen werden mittels der hochauflösenden induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (HR-ICPMS) mit einer Massenauflösung ($m/\Delta m$) von 4000 bzw. 10000 für die Elemente Arsen und Selen gemessen und mittels externer Kalibration quantifiziert.

5) Bestimmung der mittleren Partikelgröße der Kieselsäurepartikel

[0062] Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße d_{50} der hochreinen Siliziumdioxide erfolgt mit dem Laserbeugungsgerät Coulter LS 230

Beschreibung:

[0063] Die Anwendung der Laserbeugung nach dem Fraunhofer-Modell zur Bestimmung von Teilchengrößen basiert auf der Erscheinung, dass Teilchen monochromatisches Licht mit unterschiedlichem Intensitätsmuster in alle Richtungen streuen. Diese Streuung ist abhängig von der Teilchengröße. Je kleiner die Teilchen, desto größer sind die Streuwinkel. Für Partikelgrößen von weniger als 1 μm erfolgt die Auswertung unter Anwendung der Mie-Theorie.

Durchführung:

[0064] Das Laserbeugungsgerät Coulter LS 230 benötigt nach dem Einschalten eine Aufwärmzeit von 1,5 bis 2,0 Stunden, um konstante Messwerte zu erhalten. Die Probe muss vor der Messung sehr gut aufgeschüttelt werden. Zunächst wird das Programm „Coulter LS 230“ mit Doppelklick gestartet. Dabei darauf achten, dass „Optische Bank benutzen“ aktiviert ist und dass die Anzeige am Coultergerät „Speed off“ anzeigt. Den Knopf „Drain“ drücken und gedrückt lassen bis das Wasser in der Messzelle weggelaufen ist, anschliessend Knopf „On“ an der Fluid Transfer Pump drücken und ebenfalls gedrückt lassen bis das Wasser in den Überlauf beim Gerät läuft. Diesen Vorgang insgesamt zweimal durchführen. Anschliessend auf „Fill“ drücken. Das Programm startet von alleine und entfernt alle eventuellen Luftblasen aus dem System. Dabei wird der speed automatisch hoch- und wieder runtergefahren. Die für die Messung gewählte Pumpenleistung ist einzustellen

[0065] Vor der Messung muss festgelegt werden, ob mit oder ohne PIDS gemessen werden soll. Um die Messung zu starten, wird „Messung“ „Messzyklus“ angewählt.

a) Messung ohne PIDS

[0066] Die Messzeit beträgt 60 Sekunden, die Wartezeit 0 Sekunden. Anschliessend wird das der Laserbeugung zugrundeliegende Rechenmodell gewählt. Grundsätzlich wird vor jeder Messung automatisch eine Hintergrundmessung durchgeführt. Nach der Hintergrundmessung muß die Probe in die Messzelle gegeben werden, bis eine Konzentration von 8 bis 12% erreicht ist. Dies meldet das Programm, indem im oberen Teil „OK“ erscheint. Zum Abschluss auf „Fertig“ klicken. Das Programm führt nun alle notwendigen Schritte selber aus und generiert nach Ablauf der Messung eine Partikelgrößenverteilung der untersuchten Probe.

b) Messung mit PIDS

[0067] Messungen mit PIDS werden durchgeführt, wenn die zu erwartende Partikelgrößenverteilung im Submikronbereich liegt.

[0068] Die Messzeit beträgt 90 Sekunden, die Wartezeit 0. Anschliessend wird das der Laserbeugung zugrundeliegende Rechenmodell gewählt. Grundsätzlich wird vor jeder Messung automatisch eine Hintergrundmessung durchgeführt. Nach der Hintergrundmessung muß die Probe in die Messzelle gegeben werden, bis eine Konzentration von mindestens 45% erreicht ist. Dies meldet das Programm, indem im oberen Teil „OK“ erscheint. Zum Abschluss auf „Fertig“ klicken. Das Programm führt nun alle notwendigen Schritte selber aus und generiert nach Ablauf der Messung eine Partikelgrößenverteilung der untersuchten Probe.

[0069] Die nachfolgenden Beispiele dienen lediglich zum näheren Verständnis der vorliegenden Erfindung schränken diese aber in keiner Weise ein.

Beispiel 1:

[0070] In einer Elektrodialyseapparatur bestehend aus drei Kreisläufen, dem Produktkreislauf, dem Anolytkreislauf und dem Katholytkreislauf sowie einer Elektrodialysezelle wurden 500 ml einer Suspension bestehend aus 20 Gew.-% gefällter Kieselsäure (Ultrasil 7000) mit einem pH Wert von 4 vorgelegt. Der Anfangsgehalt an Natriumsulfat in der Suspension betrug 800 ppm. Als Anolyt und Katholyt wurden jeweils ca. 500 ml VE-Wasser vorgelegt. Die Suspension bzw. Lösungen wurden durch geeignete Pumpen im Kreis gefördert, so dass der Produktstrom im Gegenstrom zu den Anolyt und Katholytströmen durch die Elektrodialysezelle floss.

Die Elektrodialysezelle bestand aus drei Kammern, wobei in den beiden äußeren Kammern Turbulenzpromotoren, wie zuvor in der Beschreibung beschrieben, eingebaut waren. In der mittleren Kammer wurde das Produkt und in den beiden äußeren Kammern der Anolyt bzw. der Katholyt durchgeleitet. Die Produktkammer wurde vom Katholyt durch eine Kationenaustauschermembran (DuPont, Nafion 450) getrennt. Der Anolyt wurde durch ein Diaphragma mit einer Porenweite von ca. 100 nm von der Produktkammer getrennt. Als Kathode wurde ein Bleiblech eingesetzt und als Anode ein Platinblech. Die Elektrodenfläche beträgt 100 cm². Der Elektrodenabstand betrug 30 mm. Zum Schutz vor Knallgasexplosionen wurden alle Behälter mit Stickstoff überlagert. Der Druck in der Produktkammer wurde so geregelt, dass der Druck in der Anolytkammer nicht höher war als in der Produktkammer, um eine Rückvermischung zu verhindern. Die Zelle wurde durch eine Stromquelle potentiostatisch mit Gleichstrom versorgt und mit 75 V betrieben. 2 Stunden nach Beginn der Elektrodialyse betrug die Natriumsulfatkonzentration in der Suspension ca. 50 ppm, der Strom stieg von ca. 0,01 A auf 0,05 A. Der pH Wert fiel auf 3,5 ab.

Beispiel 2:

[0071] In einer Elektrodialyseapparatur bestehend aus drei Kreisläufen, dem Produktkreislauf, dem Anolytkreislauf und dem Katholytkreislauf sowie einer Elektrodialysezelle wurden 500 ml einer Suspension bestehend aus 16 Gew.-% gefällter Kieselsäure (Sipernat 200) mit einem pH Wert von 3,3 vorgelegt. Der Anfangsgehalt an Natriumsulfat in der Suspension betrug 450 ppm. Als Anolyt und Katholyt wurden jeweils ca. 500 ml VE-Wasser vorgelegt. Die Suspension bzw. Lösungen wurden durch geeignete Pumpen im Kreis gefördert, so dass der Produktstrom im Gegenstrom zu den Anolyt und Katholytströmen durch die Elektrodialysezelle floss. Die Elektrodialysezelle bestand aus drei Kammern, wobei in den beiden äußeren Kammern Turbulenzpromotoren, wie zuvor in der Beschreibung beschrieben, eingebaut waren. In der mittleren Kammer wurde das Produkt und in den beiden äußeren Kammern der Anolyt bzw. der Katholyt durchgeleitet. Die Produktkammer wurde vom Katholyt durch eine Kationenaustauschermembran (DuPont, Nafion 450) getrennt. Der Anolyt wurde durch ein Diaphragma mit einer Porenweite von ca. 100 nm von der Produktkammer getrennt. Als Kathode wurde ein Bleiblech eingesetzt und als Anode ein Platinblech. Die Elektrodenfläche beträgt 100 cm². Der Elektrodenabstand betrug 30 mm. Zum Schutz vor Knallgasexplosionen wurden alle Behälter mit Stickstoff überlagert. Der Druck in der Produktkammer wurde so geregelt, dass der Druck in der Anolytkammer nicht höher war als in der Produktkammer, um eine Rückvermischung zu verhindern. Die Zelle wurde durch eine Stromquelle potentiostatisch mit Gleichstrom versorgt und mit 75 V betrieben. 75 Minuten nach Beginn der Elektrodialyse betrug die Natriumsulfatkonzentration in der Suspension ca. 50 ppm, der Strom stieg von ca. 0,01 A auf 0,05 A. Der pH Wert fiel auf 3,1 ab. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen an wichtigen Verunreinigungen wird in nachfolgender Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1:

Verunreinigung	Vor Beginn der Elektrodialyse	nach Beginn der Elektrodialyse
Schwefelgehalt [%g/g]	0,039 ± 0,002	0,009 ± 0,002
Calcium [ppm]	230	55
Eisen [ppm]	140	130
Magnesium [ppm]	90	70

ZITATE ENTHALTEN 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

- JP 2001072409 [[0004](#)]
- EP 1353876 B1 [[0005](#), [0005](#), [0014](#)]
- DE 2447613 [[0025](#)]
- US 4094771 [[0052](#)]
- EP 0937755 [[0052](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Sipernat-Performance Silica“, der Firma Degussa AG, November 2003 [[0029](#)]
- Ullmann, 5. Auflage, 32, 5–20 [[0042](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Suspension mit einem niedrigem Salzgehalt und enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure, umfassend die nachfolgenden Schritte:

- a) Bereitstellen einer Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure
- b) Einstellen des pH-Wertes der Suspension auf einen Wert zwischen 0,5 und 5 sofern die Suspension aus Schritt a) nicht bereits einen pH-Wert in diesem Bereich aufweist.
- c) Aufreinigen der Suspension mittels Elektrodialyse, wobei
 - i. Die Elektrodialyseapparatur eine oder mehrere Elektrodialysezelle/n umfasst, welche so ausgestaltet ist/sind, dass der/die Produktrahmen von dem/den Katholytrahmen durch eine/jeweils eine Kationenaustauschermembran getrennt wird/werden und der Elektrodenabstand 2 mm bis 200 mm beträgt.
 - ii. Eine Spannung von 5 bis 1000 Volt angelegt wird

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Suspension in Schritt a. um eine Fällsuspension unmittelbar erhalten durch Umsetzung eines Alkali- und oder Erdalkalisilikats mit zumindest einem Säuerungsmittel oder um eine durch Verflüssigung eines Filterkuchens erhaltene Suspension oder um eine durch Auswaschen und Verflüssigung eines Filterkuchens erhaltene Suspension handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension durch Suspendierung von pulverförmiger, granulärer oder mikrogranulärer Fällungskieselsäure in einem Dispergiermedium, bevorzugt Wasser und/oder destilliertem Wasser und/oder VE-Wasser und/oder einem Säuerungsmittel, besonders bevorzugt unter Einwirkung von Scherkräften, erhalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodialyse derart durchgeführt wird, dass Anolyt, Katholyt und die Suspension in einem Kreislaufsystem durch die Elektrodialysezelle gepumpt werden, wobei Anolyt und Katholyt bevorzugt im Gegenstrom zur Fällungskieselsäuresuspension geführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren derart durchgeführt wird, dass sich im Produkt- und/oder Anolyt- und/oder Katholytrahmen eine turbulente Strömung einstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Anolytrahmen kleiner gleich dem Druck im Produktrahmen ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Produktrahmen von dem/den Anolytrahmen durch eine/jeweils eine Anionenaustauschermembran und/oder ein Diaphragma getrennt wird/werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Diaphragma eine Porenweite von 5 nm bis 10 µm hat

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Suspension im Verlaufe der Elektrodialyse derart konstant gehalten wird, dass er um maximal $\pm 0,3$ um pH-Wert am Anfang der Elektrodialyse schwankt und/oder am Ende der Elektrodialyse um maximal 25% unter dem Ausgangswert am Anfang der Elektrodialyse liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathode eine Blei-, Graphit- oder Edelstahlelektrode und als Anode eine Platinelektrode, eine mit Platin beschichtetes Metall, Diamant oder DSA[®] verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass vor Schritt a) und/oder zwischen Schritt a) und b) und/oder zwischen Schritt b) und c) und oder nach Schritt c) zumindest ein Vermahlungsschritt durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahren derart gesteuert wird, dass die Fällungskieselsäurepartikel in der Suspension am Ende des Verfahrens eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 100 nm bis 10 µm aufweisen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt umfasst, bei dem die Fällungskieselsäurepartikel mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel in Kontakt gebracht wer-

den.

14. Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an Natriumsulfat von kleiner gleich 1000 ppm aufweist.

15. Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an Schwefelenthaltenden Verbindungen von weniger als 0,02 [%g/g], bezogen auf die getrocknete Fällungskieselsäure, aufweist.

16. Suspension nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gesamtgehalt an Calcium, Eisen und Magnesium, bestimmt mittels ICP-MS, von weniger als 400 ppm aufweist.

17. Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungskieselsäurepartikel eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 100 nm bis 10 μ m aufweisen.

18. Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest Teile der Oberfläche der Fällungskieselsäurepartikel mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel beschichtet wurden.

19. Fällungskieselsäuresuspension erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

20. Verwendung einer Suspension enthaltend zumindest eine Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 14 bis 19 zur Herstellung von Papierstrichen für Tintenstrahlzeichnungsmedien und / oder im Bereich Chemical Mechanical Polishing bzw. zur Herstellung von getrockneten Fällungskieselsäuren.

21. Elektrodialysezelle umfassend eine Anode, einen Anolytrahmen, welcher durch ein Diaphragma und/oder eine Anionenaustauschermembran und/oder einer sonstigen Membran von dem Produktrahmen getrennt ist, einen Katholytrahmen und eine Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass
– zwischen Produktrahmen und Katholytrahmen eine Kationenaustauschermembran befindet und
– dass der Abstand der Elektroden 2 mm bis 200 mm beträgt.

22. Elektrodialysezelle nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Anolytrahmen und im Katholytrahmen Turbulenzpromotoren befinden.

23. Elektrodialysezelle nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine sulfonisierte Kationenaustauschermembran umfasst.

24. Elektrodialyseapparatur umfassend zumindest eine Elektrodialysezelle nach einem der Ansprüche 21 bis 23.

25. Elektrodialysezelle nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie derart ausgestaltet ist, dass Anolyt und Katholyt im Gegenstrom zum Produktstrom durch die Apparatur geführt werden können.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen