

## PTS-FORSCHUNGSBERICHT IGF 16486

### NANOSKALIGE $\text{SiO}_2$ -DISPERSIONEN FÜR KATIONISCHE, MIKROPORÖSE BESCHICHTUNGEN

## **Titel**

# **Nanoskalige SiO<sub>2</sub>-Dispersionen für kationische, mikroporöse Beschichtungen**

D. Weinzierl, A. Lieske

## **Inhalt**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Gesamtvorgehen</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Arbeiten zur These 1</b>	<b>7</b>
<b>6</b>	<b>Arbeiten zur These 2</b>	<b>11</b>
<b>7</b>	<b>Arbeiten zur These 3</b>	<b>16</b>
<b>8</b>	<b>Synthese modifizierter PolyDADMAC zur Minimierung der Reifezeit</b>	<b>18</b>
<b>9</b>	<b>Untersuchung der Einflussfaktoren und Strategien zur Vermeidung der Reifezeit</b>	<b>19</b>
<b>10</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsbetrachtung</b>	<b>27</b>

## 1 Zusammenfassung

<b>Thema</b>	Nanoskalige SiO <sub>2</sub> -Dispersionen für kationische, mikroporöse Beschichtungen
<b>Ziel des Projektes</b>	<p>Das Ziel dieses Forschungsprojekts der PTS Heidenau und des Fraunhofer IAP in Golm waren,</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• die Aufklärung des Potenzials sterischer Stabilisierung von SiO<sub>2</sub>-Dispersionen am Beispiel der Herstellung von hochgefüllten Inkjet Streichfarben.</li><li>• die Vermeidung der Reifung von SiO<sub>2</sub>-Dispersionen und die Aufklärung der dabei ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse.</li></ul>
<b>Ergebnisse</b>	<p>In diesem Forschungsprojekt wurde gezeigt, dass sich die Reifezeit von SiO<sub>2</sub>-Dispersionen durch die Erhöhung der Kationisierung und des pH-Wertes der Dispersion, durch maximalen Energieeintrag bei der Dispergierung und durch den Einsatz von modifiziertem PolyDADMAC als Dispergierhilfsmittel deutlich reduzieren bzw. vollständig vermeiden lässt.</p>
<b>Schlussfolgerung</b>	<p>Durch die Forschungsergebnisse ist es möglich, die Kostenvorteile für den Rohstoff pyrogener, nanoskaliger Siliziumdioxide gegenüber nanoskaligen Aluminiumoxiden direkt zu nutzen, ohne die hohen Kosten für die Reifung der Dispersionen tragen zu müssen.</p>
<b>Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)</b>	<p>Mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung hochgefüllter, niederviskoser SiO<sub>2</sub>-Dispersionen bei moderatem pH-Wert und der Erarbeitung eines Konzeptes zur Vermeidung der Reifezeit vor der Weiterverarbeitung zu Streichfarben werden der Industrie neue Beschichtungsmaterialien angeboten. Die Verarbeitung dieser Materialien erfolgt zuerst in der Papierindustrie. Über die Nutzung der Forschungsergebnisse in der Papierindustrie hinaus sind folgende Übertragungsmöglichkeiten in kmU-relevante Bereiche absehbar:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Bereitstellung der Spezialchemikalien durch kleine und flexible Zulieferbetriebe.</li><li>• Übertragung der Forschungsergebnisse auf weitere Anwendungen im Rahmen von Technologieberatung und -transfer. Diese Leistungen unterstützen wiederum kmU dabei, Produkte zu verbessern bzw. neue Produkte schneller zu vermarkten.</li></ul> <p>Ausweitung des Einsatzgebietes und des Marktanteils für den Inkjet Druck durch preiswertere und angepasste Oberflächen. Umsatzsteigerung bei Dienstleistungsunternehmen z.B. Foto-Finishing Dienstleister.</p>

---

**Danksagung**

Das Forschungsvorhaben IGF 16486 BR der kooperierenden AiF-Forschungsvereinigungen PTS und DECHEMA wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Ein herzliches Dankeschön sei auch allen Projektpartnern gesagt, die zu steter Diskussion und Unterstützung bereit waren und durch ihre tatkräftige Unterstützung den Fortschritt des Projektes bereichert haben.

---

**2 Abstract****Theme**

Nanoscale SiO<sub>2</sub> dispersions for cationic, microporous coatings

---

**Economic  
relevance of this  
research subject  
for small and  
medium enter-  
prises (SME)**

With the development of a method for production of highly filled, low viscosity SiO<sub>2</sub> dispersions at moderate pH and the development of a concept for preventing the ripening of the dispersions before further processing to coating colors allows the design of new coating materials.

The processing of these materials is primarily carried out in the paper industry. About the exploitation of research results in the paper industry, the following transfer opportunities in SME-relevant areas are foreseen:

- Supply of specialty chemicals by small and flexible suppliers.
  - Transfer of research results to further applications within the framework of consultation and technology transfer. These benefits in turn help SME to improve and commercialize new products faster.
  - Expand the application area and the market share for inkjet printing with cheaper and customized surface finishes.
-

---

**Acknowledgement**

The IGF 16486 BRresearch project of the cooperating AiF research associations PTS and DECHEMA was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

---

### 3 Einleitung

**Einleitung** Beschichtungen führen zur Optimierung und Erweiterung der Gebrauchseigenschaften und Einsatzgebiete von Werkstoffen. Aufgrund vielfältiger Möglichkeiten zur Einstellung bestimmter Eigenschaften gewinnen dabei Nanopartikel zunehmend an Bedeutung.

---

**Anwendungen** Erweiterte Funktionalitäten ergeben sich durch modifizierte Nanopartikel. So kann SiO<sub>2</sub> durch Zugabe von Aluminiumoxidpigmenten oder Titandioxid, durch Dotierung oder über funktionelle Polymere eine vernetzende, haftende oder auch schmutz- und wasserabweisende Wirkung bekommen. Auch Biomoleküle oder andere Wirkstoffe lassen sich in Nanopartikel einbetten. Vielfach ermöglicht erst die Auswahl und Kombination mehrerer Nanopigmente die Einstellung gewünschter Oberflächeneigenschaften wie z. B. Veränderung der Oberflächenenergie und -ladung, Variation der optischen Eigenschaften, Erzielung biokompatibler oder bioaktiver Charakteristiken. [1]

---

**Papier und Zellstoff** Insbesondere für Papier, Zellstoff und andere natürliche Materialien werden die Effekte funktionaler Nanobeschichtungen genutzt. Zum Einsatz kommt SiO<sub>2</sub> in Kombination mit anderen Pigmenten und verschiedenen Additiven (Polymere, Polysalze, Tenside u. a.), um beispielsweise Mehrfachstriche mit einem breiten Eigenschaftsspektrum zu erzeugen:

- besonders gute und schnelle Absorption von Flüssigkeiten z. B. bei Windeln,
- gasdurchlässige und feuchtigkeitsabweisende innenliegende Beschichtungen für Lebensmittelverpackungen,
- Feuchtebeständigkeit von Papierstrichen beim Bedrucken, bei gleichzeitig guter Druckbildwiedergabe.

---

**Spezialanwendung Inkjet** In der Papierindustrie stellt das Streichen das wichtigste Veredelungsverfahren dar. Papierstriche sind in der Lage, das Eigenschaftsspektrum von Papier erheblich zu erweitern. Wichtige Papiercharakteristiken, die durch den Strich eingestellt werden, sind Glätte, Glanz, Porosität, Opazität, Farbe und Haptik.

Besonders hoch sind die Anforderungen an einen Strich, der als Farbempfangsschicht in einem Foto-Inkjet-Papier eingesetzt wird. Er muss in der Lage sein, sehr schnell 20-30 mL/m<sup>2</sup> Flüssigkeit aufzunehmen. Darüber hinaus soll er transparent, hochglänzend und widerstandsfähig sein. Um Glanz und Transparenz zu gewährleisten, müssen Pigmente eingesetzt werden, die in der Beschichtung eine glatte Oberfläche bilden und Licht weder absorbieren noch streuen. Zur Erzielung einer hohen Porosität muss sich auch die Form der Partikel eignen. Möglichst irreguläre, im Idealfall fraktale Strukturen sind vorteilhaft.

---

**Pigmentauswahl** Für hochwertige mikroporöse Foto Inkjet Papiere kommen heute ausschließlich Aluminiumoxide und SiO<sub>2</sub> zum Einsatz. Für die Anwendung im Inkjet-Druck sind kationische Partikeloberflächen erforderlich, mit deren Hilfe die anionischen Tintenfarbstoffe fixiert werden. Es ist also erforderlich, im sauren Milieu zu dispergieren. Während Al-Oxid ohne weitere Hilfsmittel säurestabilisiert disper-

---

---

giert werden kann, verhält sich SiO<sub>2</sub> fundamental unterschiedlich.

---

### Dispergierung von pyrogener Kieselsäure

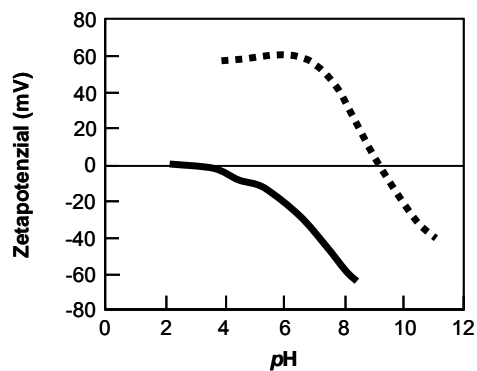
Die kationische, säurestabilisierte Dispergierung von SiO<sub>2</sub> ist praktisch nicht möglich, da das Oxid sauer reagiert und selbst bei pH 1 das Zetapotenzial nur Werte nahe Null erreicht (vgl. Abbildung unten links, [2]). Nach einer Umladung der Pigmente mit Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) „Poly-DADMAC“ gelingt aber auch die kationische Dispergierung gut. Die Adsorption des Poly-DADMAC an der Pigmentoberfläche setzt dabei Protonen aus den oberflächlichen Hydroxylgruppen frei und senkt den pH-Wert auf bis zu 3. Um eine Härtung der Streichfarbe mit Borsäure zu ermöglichen, wird den Streichfarben deshalb unmittelbar vor der Beschichtung Lauge zugesetzt. Damit die resultierende Destabilisierung nicht zur Koagulation führt, muss mit sehr geringen Feststoffanteilen im Bereich von 10 bis 12 % gearbeitet werden. Daraus ergeben sich wirtschaftliche Nachteile, da sich die benötigte Trocknungskapazität (Investition, Energie) erhöht und gleichzeitig die Produktionsgeschwindigkeit gemindert wird.

---

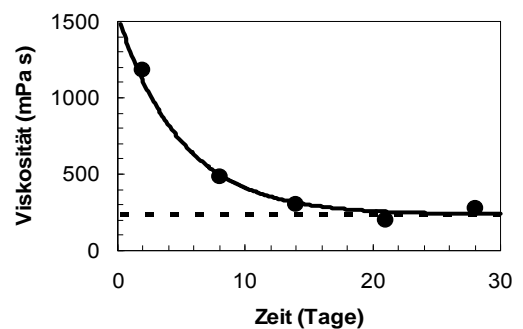
### Dispersionsreifung

Ein Phänomen bei Dispersionen von pyrogenem SiO<sub>2</sub> ist die Reifezeit. Frisch hergestellte Dispersionen koagulieren bei der Zugabe von PVA zur Herstellung der Streichfarben [3]. Mit fortschreitender Dispersionsreifung sinkt aber die Viskosität solcher Mischungen stetig (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** unten rechts, [4]). Die Ursachen dafür sind unklar. Aufgrund des Lagerraumbedarfs und der Logistik zur Zwischenlagerung von Dispersionen ist die Vermeidung der Reifung von wirtschaftlicher Bedeutung.

---



Verlauf des Zetapotenzials von Al-Oxid (gepunktete Linie) und SiO<sub>2</sub>.



Reifung einer SiO<sub>2</sub>-Dispersion.

---

## 4 Gesamtvorgehen

---

**Ausgangsthese** Die Auswertung der vorhandenen wissenschaftlichen und Patent-Literatur sowie Diskussionen der Projektpartner führten zu ersten Thesen über mögliche Ursachen der diskutierten Defizite, die wiederum Ausgangspunkt für die Konzipierung des Projekts waren.

Die Reifezeit wurde dementsprechend auf eine Umverteilung des kationischen Polymers zwischen Pigmentoberfläche und Serum zurückgeführt (These 1), oder auch auf eine langsame Erhöhung der OH-Gruppenkonzentration an der Pigmentoberfläche nach der Dispergierung (These 2).

These 3 zur pH-Problematik geht davon aus, dass die Stabilisierung der Partikel mit relativ niedermolekularem Poly-DADMAC zumindest in nicht salzfreien Umgebungen und bei niedrigen pH-Werten weitgehend elektrostatischer Natur ist. Der gezielte Einbau sterisch wirksamer Seitenketten sollte den Einfluss des pH-Wertes auf die Dispersionsstabilität abmildern.

---

## 5 Arbeiten zur These 1

**Vorgehen** Zur zeit- und pH-abhängigen Untersuchung der Polymerverteilung zwischen den Phasen wurden Aerosil-Dispersionen hergestellt und in dreigeteilt. Ein Teil wurde ohne pH-Einstellung sofort analysiert, ein Teil auf pH 4 eingestellt und ebenfalls sofort analysiert und ein Teil für 3 Wochen bei Umgebungsbedingungen gelagert und anschließend analysiert.

Folgende Analytik wurde durchgeführt:

- Zentrifugation zur Trennung des Serums von der Partikelphase
- Quantitative Bestimmung von PolyDADMAC im Serum (Cl-Titration)
- Charakterisierung des PolyDADMAC im Serum (GPC)

Diese Untersuchungen wurden in Abhängigkeit vom Kationisierungsgrad der Dispersion vorgenommen. Das Kationisierungsmittel war Polyquat 40U05NV, der Feststoffgehalt der Dispersionen betrug 18%, der pH nach der Dispersionsherstellung lag bei 2,9-3,0.

---

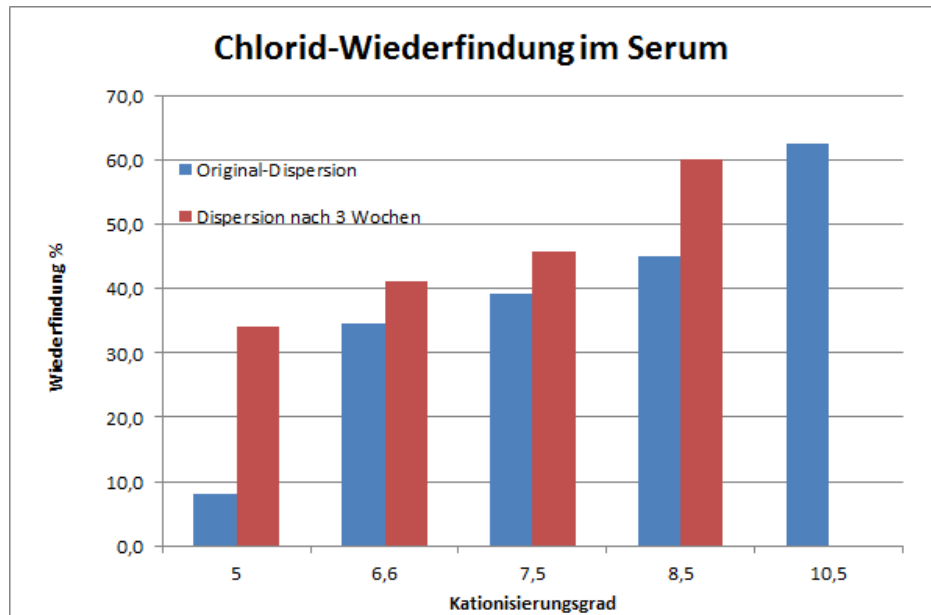
**Bestimmung von PolyDADMAC im Serum** Die empfindlichste und am besten reproduzierbare quantitative Bestimmung von PolyDADMAC im Serum gelang mittels potentiometrischer Titration der Chlorid-Gegenionen der DADMAC-Einheiten mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Um verschiedene Dispersionen mit unterschiedlichen Kationisierungsgraden (Quotient aus Menge an kationischem Polymer und Menge an SiO<sub>2</sub>) vergleichen zu können, wurden zwei Werte berechnet: Zunächst wurde die jeweils im Serum gefundene Menge an PolyDADMAC verglichen mit der Menge, die ohne Adsorption des PolyDADMAC am SiO<sub>2</sub> (gesamtes PolyDADMAC befindet sich im Serum) gefunden werden müsste. Der Quotient aus beiden Werten wurde als Wiederfindung in % angegeben. Die Menge an adsorbiertem PolyDADMAC ist damit ebenfalls zugänglich und wurde in mol DADMAC/g SiO<sub>2</sub> angegeben.

Die Molmassen des im Serum gefundenen PolyDADMAC wurden mittels GPC bestimmt.

---



### Wiederfindung im Serum bei pH 3

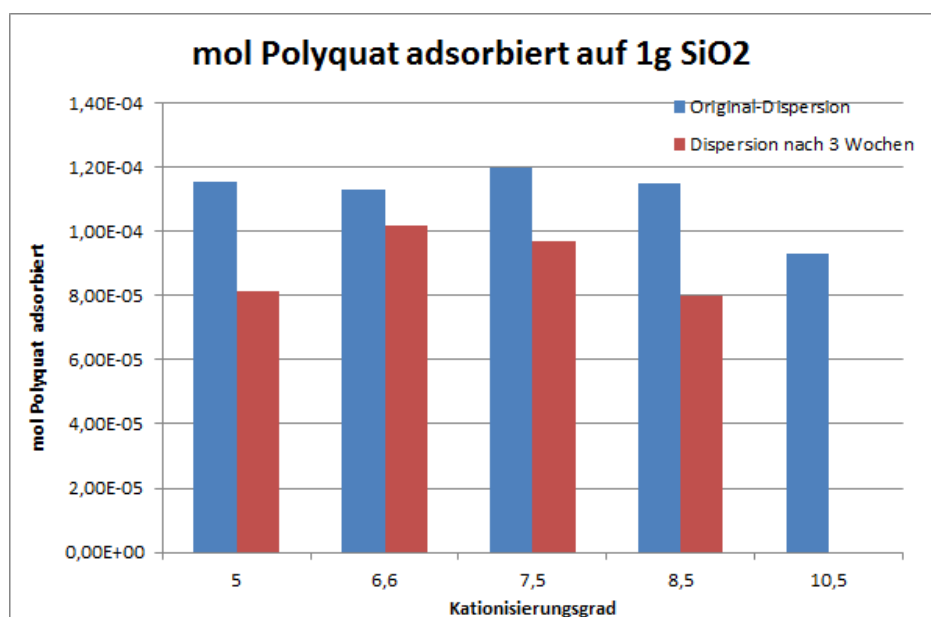


Betrachtet man die Wiederfindungsraten an Chlorid im Serum der Dispersionen, so steigen diese erwartungsgemäß mit der Kationisierung an. Es wird also relativ zur Einsatzmenge bei steigender Kationisierung prozentual mehr PolyDADMAC im Serum gefunden.

Eine Alterung scheint zu einer Zunahme an Polyquat im Serum zu führen. (Der Wert für eine 10,5%ige Kationisierung nach Alterung fehlt aufgrund eines Aufarbeitungsfehlers).

### Quantifizierung Adsorption bei pH 3

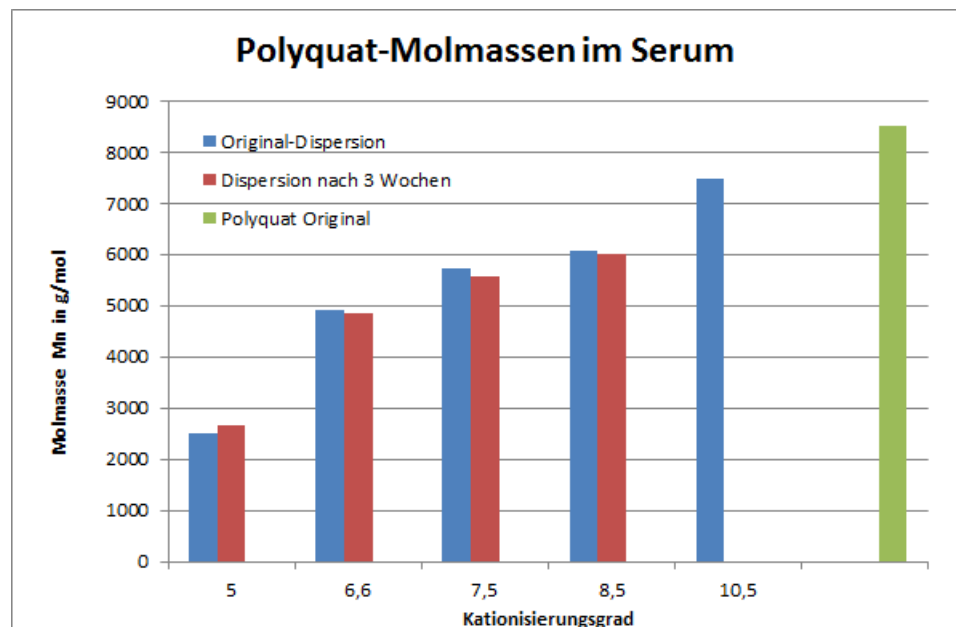
Berechnet man aus diesen Werten die pro Gramm Aerosil adsorbierte Menge an PolyDADMAC, so ergibt sich das überraschende Bild, dass die Menge an adsorbiertem PolyDADMAC unabhängig vom Kationisierungsgrad ist und bei der Alterung geringfügig und unsystematisch abnimmt.



### Molmassen- selektive Adsorption bei pH 3

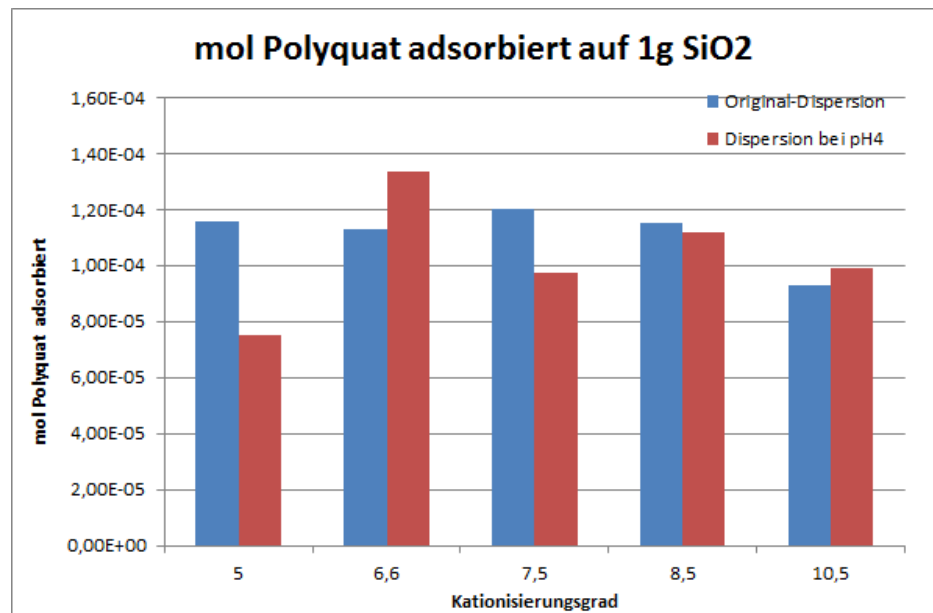
Die Molmasse des im Serum gefundenen Polymers ändert sich mit der Alterung nicht. Es wird jedoch offenbar (von Anfang an und ohne dynamische Änderung über den Alterungszeitraum) bevorzugt höhermolekulares Polymer adsorbiert, was sich daran zeigt, dass mit höherem Kationisierungsgrad – also in einer Situation, in der (da die adsorbierte Menge an Polymer unabhängig vom Kationisierungsgrad konstant bleibt) ein „Überangebot“ an PolyDADMAC zur Verfügung steht – die im Serum gefundenen Molmassen wachsen. Für den geringsten Kationisierungsgrad werden im Serum nur sehr kleine Molmassen gefunden, die höhermolekularen Anteile sind vollständig am SiO<sub>2</sub> adsorbiert. Selbst für einen Kationisierungsgrad von 10,5% wird im Serum nicht die Ausgangsverteilung des Polyquat gefunden, sondern eine gegenüber der mittleren Molmasse des Polyquat verringerte zahlenmittlere Molmasse.

Gemeinsam mit der ermittelten Tatsache, dass ein erhöhter Kationisierungsgrad die Reifezeit verkürzt bzw. völlig verschwinden lässt (Kapitel 9), ist dies ein Hinweis auf einen Einfluss der Molmassenverteilung des Polyquat auf die Reifezeit.

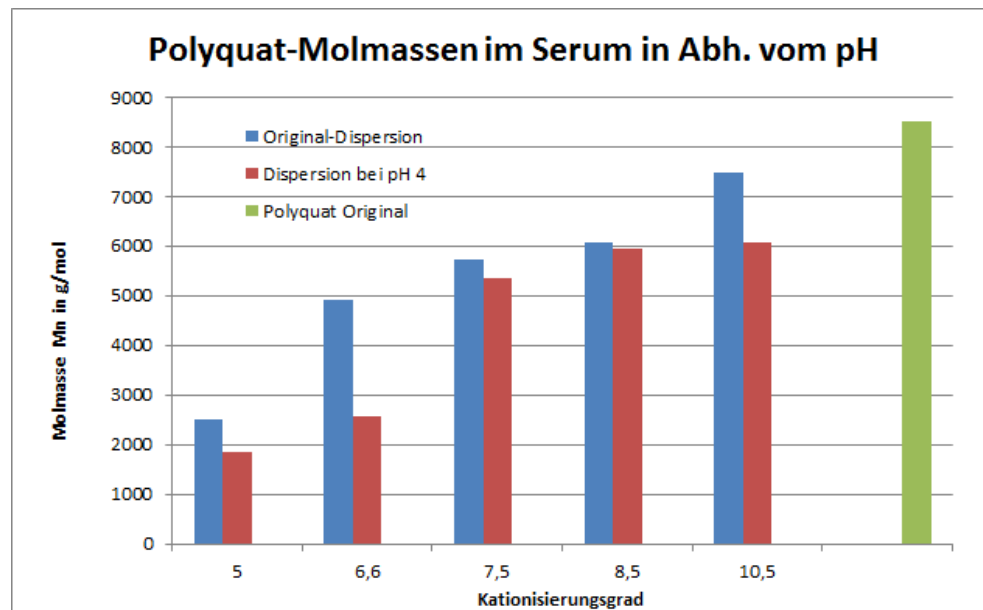


### Ergebnisse für Dispersionen bei pH 4

Die bei pH 4 gefundenen auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche adsorbierten Polyquat-Mengen schwanken relativ stark, offenbar durch Messfehler, durchschnittlich ergibt sich aber wieder das Bild einer vom Kationisierungsgrad unabhängigen adsorbierten Menge. Vor allem bei geringen Kationisierungsgraden scheint die bevorzugte Adsorption höhermolekularer Polymerfraktionen durch die Erhöhung des pH-Wertes verstärkt zu werden, ohne dass dies mechanistisch verstanden ist.



Gleichzeitig wird bei pH 4 eine Verkürzung der Reifezeiten gefunden (Kapitel 9). Damit stützt auch dieses Ergebnis die oben bereits beschriebene mögliche Abhängigkeit der Reifezeit von der Molmassenverteilung des Polyquat.



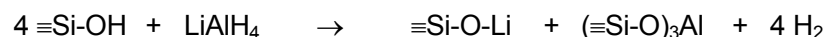
**Zusammenfassung**

Eine zeitliche Umverteilung von Polymerketten zwischen Serum- und Partikelphase kann als Ursache der Reifezeit ausgeschlossen werden.

## 6 Arbeiten zur These 2

### Bestimmung der Hydroxylgruppen an SiO<sub>2</sub>-Oberflächen

Zur Aufklärung eines vermutlichen Zusammenhangs mit der Reifezeit von Dispersionen wurde versucht, die OH-Gruppendichte von SiO<sub>2</sub> in den Dispersionen zu bestimmen. Zur quantitativen Bestimmung der OH-Gruppendichte an getrockneten SiO<sub>2</sub>-Oberflächen wurde die Reaktion mit LiAlH<sub>4</sub> [5] verwendet:



### Versuchsaufbau und Vorgehen

Das bei der Reaktion von OH-Gruppen mit LiAlH<sub>4</sub> entstehende Wasserstoffgas wurde volumetrisch bestimmt. Dazu wurde auf einen 250 mL Zweihals-Schlenkkolben, ein Tropftrichter und ein Dreiwegehahn aufgesetzt. Zum Auffangen des entstehenden Wasserstoffgases wurde ein mit Flüssigkeit gefüllter umgedrehter Messzylinder in einer gefüllten Glaswanne verwendet (vgl. Abbildung unten).

Die Apparatur wurde verschlossen und durch Ausheizen und mehrfachem, abwechselnden Spülen mit Argon und Evakuieren bestmöglich getrocknet. Anschließend wurde unter leichtem Argonstrom das SiO<sub>2</sub>-Pulver im Zweihalskolben vorgelegt und ggf. nochmals ausgeheizt. Danach wurde - ebenfalls unter leichtem Argonstrom - eine gesättigte Lösung von LiAlH<sub>4</sub> in wasserfreiem THF in den Tropftrichter gefüllt und die Apparatur verschlossen. Der Argonschlauch wurde vom Schlenkhahn entfernt und ein Schlauch zur Gasableitung angebaut. Nach kurzem Öffnen des Hahns – um einen eventuell vorhandenen Argonüberdruck abzubauen – wurde der Gasableitungshahn in den Glaskolben geführt. Nachdem der Hahn am Tropftrichter vorsichtig leicht geöffnet wurde, konnte anschließend der Hahn zum Gasauffangbehälter geöffnet werden. Somit konnte ein Überdruck in der Apparatur sichergestellt werden. Nach Abschluss der Reaktion wurde das entstandene Gasvolumen abgelesen.



### Auswertung und Ergebnisse

Literaturstudien ergeben für Kieselsäuren typische Werte zwischen 3,5 und 8,5 Hydroxylgruppen pro nm<sup>2</sup>. Der theoretische Sättigungswert wird bei 13 nm<sup>-2</sup> erwartet [6, 7, 8]. Daraus ergibt sich eine theoretische Maximalmenge an entstehendem Wasserstoffgas bei vollständiger Belegung der Oberfläche mit OH-Gruppen von 170 mL/g.

Die Titrations ergaben folgende Ergebnisse:

- AE300 Lieferform: 390 +/- 50 mL/g
- AE300 34 Tage gealtert: 300 +/- 50 mL/g

Beide Werte liegen deutlich höher als der abgeschätzte theoretische Maximalwert.

In der TGA zeigte sich, dass bei den Proben trotz Vortrocknung im Trockenschrank (105°C, mehrere Stunden) in der Aufheizphase von Raumtemperatur bis zur Massekonstanz an der Starttemperatur (105°C) ein Masseverlust von 2 bis 4% auftritt. Unter Berücksichtigung dieses Massenverlustes als Masse gebundenen Wassers ergeben sich folgende Werte.

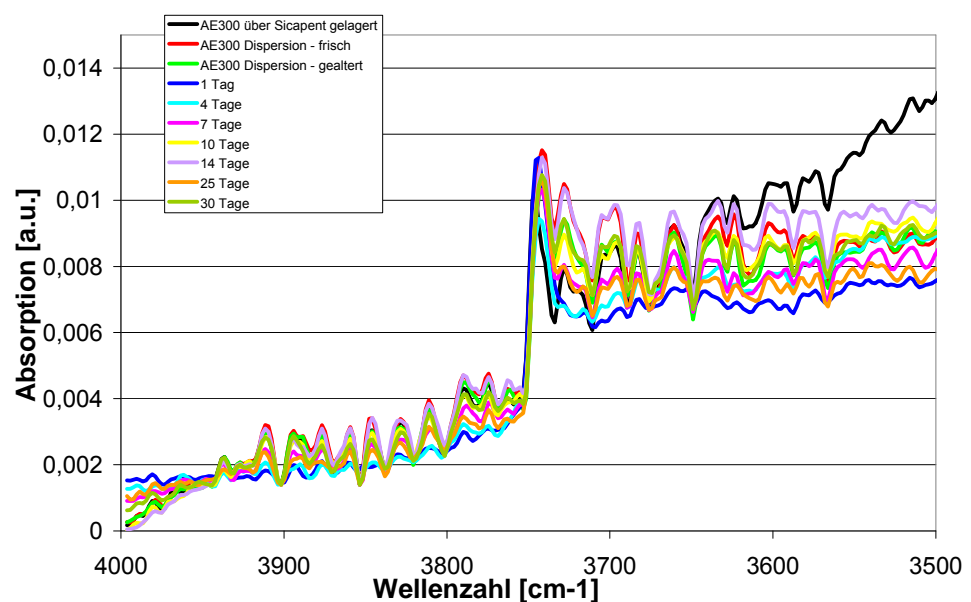
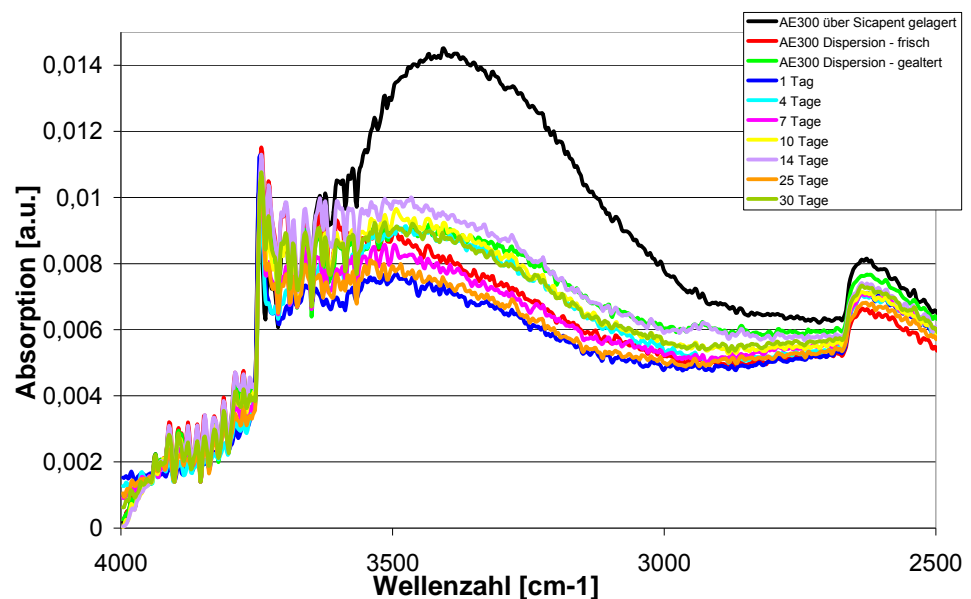
- AE300 original: 280 +/- 50 mL/g
- AE300 34 Tage gealtert: 250 +/- 50 mL/g

Auch diese Werte liegen deutlich oberhalb des theoretischen Maximalwerts. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte kein Unterschied in der OH-Gruppendichte der gealterten zur nicht gealterten Probe nachgewiesen werden.

### IR-Untersuchungen

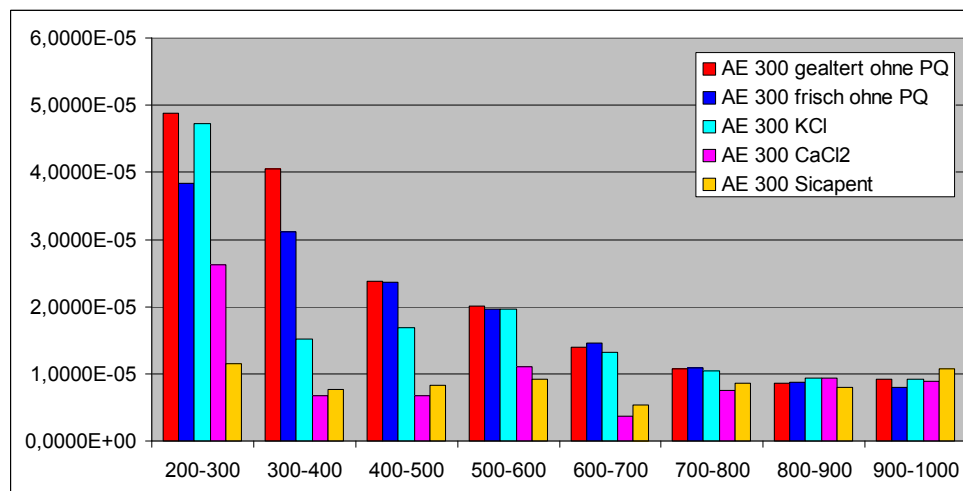
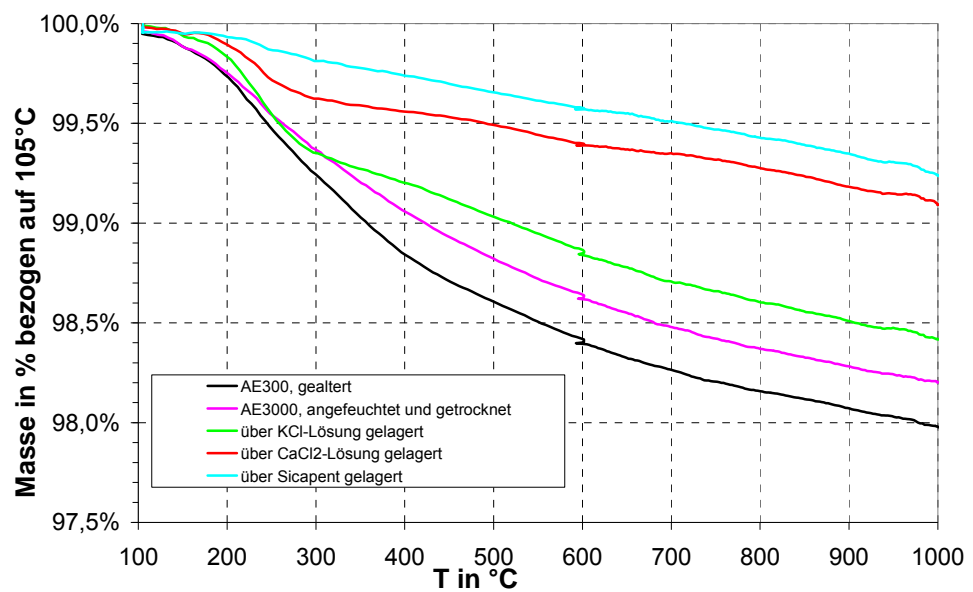
Gealterte und im Trockenschrank bei 105°C getrocknete Dispersionen wurden infrarotspektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass alle Proben im

Bereich 3800-3700 cm<sup>-1</sup> eine ausgeprägte Bande aufwiesen. In der Literatur wird in diesem Bereich die Schwingung von OH-Gruppen, die nicht in H-Brücken involviert sind, erwartet. In der unteren Abbildung ist zu erkennen, dass die Bande bei ca. 3750 cm<sup>-1</sup> zunächst an Intensität gewinnt (frische Dispersion, 1 Tag Alterung). Nach 4 Tagen Alterung sinkt die Intensität der Bande dann unter das Niveau der ungealterten Probe. Dies ließe sich dadurch erklären, dass bei steigender OH-Gruppenanzahl H-Brücken zwischen den OH-Gruppen möglich werden und sich dadurch die Bande verschiebt. Der erneute Intensitätsanstieg nach 14 Tagen Alterung lässt sich jedoch mit dieser Theorie nicht mehr erklären. Die Versuche, die Bande bei ca. 3750 cm<sup>-1</sup> oder andere Spektralbereiche in einen qualitativen oder gar einen quantitativen Zusammenhang zum Alterungszustand zu bringen scheiterten.



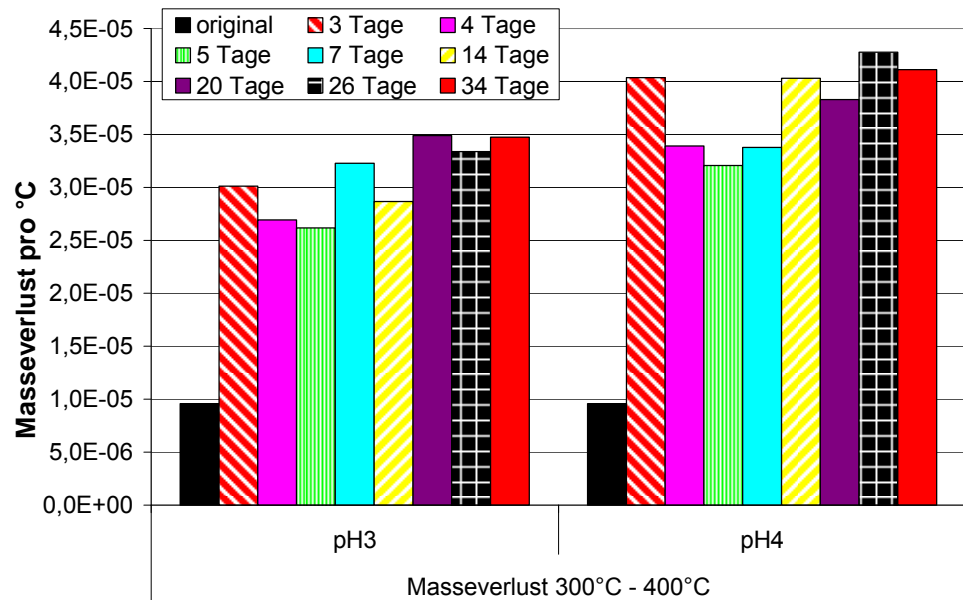
**TGA**

In der TGA wurden zunächst SiO<sub>2</sub> Pulver untersucht, die unterschiedlichen Feuchten ausgesetzt waren. Dazu wurden SiO<sub>2</sub>-Pulver über Phosphosphoroxid-Trockenmittel, einer gesättigten Kaliumchloridlösung (ca. 85% rF) und über gesättigter Calciumchloridlösung (ca. 30 %rF) zwei Wochen gelagert. Zusätzlich wurde das original SiO<sub>2</sub>-Pulver mit Wasser angeschlämmt und sofort wieder im Trockenschrank getrocknet. Alle Proben wurden vor der TGA-Untersuchung 10 h bei 105°C im Trockenschrank vorgetrocknet. Zum Vergleich der TGA-Kurven wurde der Massenverlust in verschiedenen Temperaturintervallen betrachtet (siehe Abbildung). Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen dem Massenverlust im Intervall 300-400°C und dem Feuchtegehalt, dem das SiO<sub>2</sub>-Pulver ausgesetzt war, gefunden.



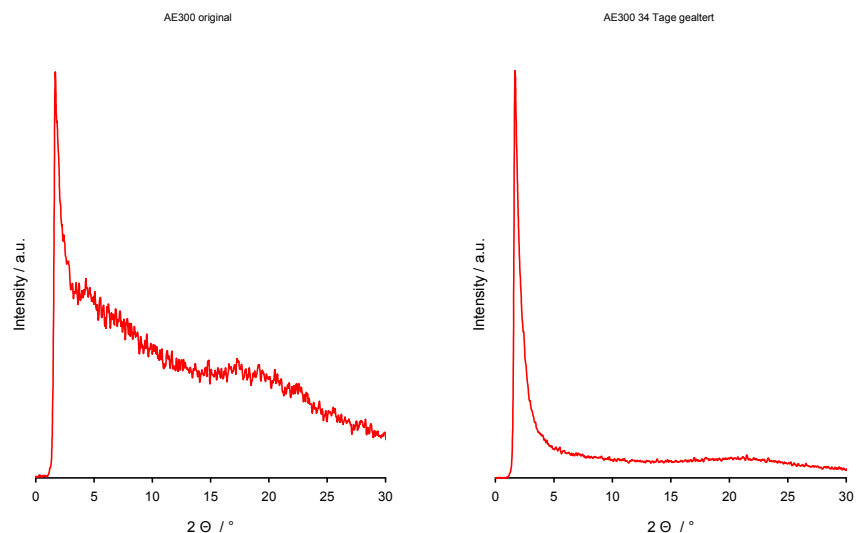
Anschließend wurden gealterte Proben mit der TGA untersucht. In der folgenden Abbildung ist wiederum der Massenverlust im Intervall 300-400°C dargestellt. Es zeigt sich, dass der Massenverlust bei gealterten Proben deutlich größer ist, als bei der ungealterten Probe. Auffällig bei allen Messungen ist, dass Proben, die

zu Dispersionen verarbeitet wurden, einen deutlich höheren Wassergehalt aufweisen. Schon kurzes Anfeuchten und sofortiges Trocknen führt zu einem höheren Massenverlust im Bereich 300-400°C. Ein qualitativer Zusammenhang zwischen Alterungszustand und Massenverlust konnte jedoch nicht gefunden werden.



### Pulverdiffraktometrie – XRD

Es wurde außerdem vermutet, dass das Alterungsphänomen auf eine Änderung der Kristallinität der Teilchenoberfläche (Ostwald-Reifung) zurückzuführen sein könnte. Daraufhin wurden Röntgenpulverdiffraktogramme von Aerosil 300 im ungealtertem Originalzustand und einer bei pH 4 34 Tage gealterten Probe angefertigt. Die Aufnahmen wurden mit einem "STOE STADI-P"- Diffraktometer mit einer Cu alpha Röhre bei 40kV und 30 mA erstellt.





---

Sowohl die Originalprobe (links) als auch die 34 Tage gealterte Probe (rechts) sind röntgenamorph. Selbst nach 34 Tagen Alterung – zu diesem Zeitpunkt ist die Reifung bereits vollständig abgeschlossen – tritt also keine Kristallisation der Teilchen auf, die sich mit Pulverdiffraktometrie nachweisen lässt. Eine Änderung der Kristallinität der Teilchenoberfläche konnte somit ausgeschlossen werden.

---

**Zusammenfassung**

Die These, dass die Reifung der SiO<sub>2</sub>-Dispersionen auf eine Änderung der OH-Gruppendichte an der Partikeloberfläche zurückzuführen ist, konnte weder bewiesen, noch eindeutig widerlegt werden. Eine eindeutige Bestimmung der OH-Gruppendichte wäre mit NMR-Methoden denkbar. Diese standen im Projektverlauf jedoch leider nicht zur Verfügung.

Die Vermutung, dass das Alterungsphänomen auf eine Änderung der Kristallinität der Teilchenoberfläche (Ostwald-Reifung) zurückzuführen ist, konnte durch XRD-Untersuchungen widerlegt werden..

---

## 7 Arbeiten zur These 3

**Inhalt**

Zur Überprüfung der These 3 wurde versucht, sterische Stabilisierungsanteile einzuführen, um die Einschränkungen bezüglich der SiO<sub>2</sub>-Dispergierung im mild sauren pH-Bereich zu umgehen. Über die sterische Stabilisierung sollte erreicht werden, dass die bei sehr niedrigen pH-Werten auftretende Kompression der elektrochemischen Doppelschicht kompensiert wird. Daher wurden zusätzlich zum PolyDADMAC entsprechende voluminöse Stabilisatoren eingesetzt und auf ihre Wirksamkeit getestet. Die eingesetzten Strukturen waren a) kommerzielle polymere Emulgatoren, b) Schutzkolloide und c) eigens synthetisierte PolyDADMAC-Copolymere.

---

**Vorgehensweise**

Kommerziell wird eine Vielzahl von polymeren Stabilisatoren angeboten. Zunächst wurden potentiell geeignete Strukturen ausgewählt und diese dann unter Variation der Konzentration des Stabilisators zusätzlich zum Polyquat zur Herstellung von Aerosil-Dispersionen eingesetzt.

Die entsprechend hergestellten Dispersionen wurden sowohl im Ausgangszustand als auch in ihrer Reaktion auf eine Einstellung des pH-Wertes durch zugesetzte Basen kolloidchemisch charakterisiert.

---

**Auswahl der Emulgatoren**

Nahezu alle nichtionischen Emulgatoren besitzen Polyethylenglykoleinheiten als hydrophile Struktureinheit. Aufgrund der Unterschiede in den hydrophoben Strukturanteilen kann man sie grob in folgende Klassen unterteilen:

- Alkylphenoethoxylate
- PEO-PPO-Blockcopolymere
- Ethoxylierte Fettsäuren, Alkohole und Rizinusöle

Innerhalb dieser Klassen gibt es jeweils Typen mit unterschiedlicher Hydrophilie-Lipophilie-Balance, die die Lösungseigenschaften und die Eignung für bestimmte Dispergieraufgaben bestimmt. Im Allgemeinen werden zur Dispergierung in

---

Wasser Tenside mit relativ hoher HLB eingesetzt.

Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass aromatische hydrophobe Einheiten gut mit SiO<sub>2</sub> wechselwirken, wurden Tenside aus den Klassen PEO-PPO-Blockcopolymeren und ethoxylierte Rizinusöle ausgewählt; trotz einer potentiellen besseren Eignung von Tensiden mit hoher HLB wurde der HLB-Bereich breit gewählt.

Die ausgewählten Tenside zeigt die Tabelle:

Tensid	Struktur	HLB
Pluronic PE 10500	PEO-PPO-Block	10<HLB<30
Pluronic PE 6800	PEO-PPO-Block	30
Pluronic P123	PEO-PPO-Block	7-9
Pluronic F127	PEO-PPO-Block	22
Marlowet LVS	ethoxyliertes Rizinusöl, mit Ölsäure partiell verestert	7
Marlowet R40	ethoxyliertes Rizinusöl	13

### Dispersionsherstellung

Zunächst wurde versucht, die Tenside direkt im Herstellungsprozess in einer Konzentration von 3% bezogen auf die kontinuierliche Phase – eine für Dispergieraufgaben übliche Konzentration – einzusetzen. In allen Fällen kam es zu einer Koagulation der Aerosil-Dispersionen, bevor sämtliches Aerosil zum Erreichen des vorgesehenen Feststoffgehaltes von 18% zugegeben werden konnte. Daher wurde der Herstellungsprozess modifiziert. Es wurde eine 18%ige Standard-Aerosil-Dispersion hergestellt und diese anschließend mit verdünnten Tensidlösungen (10%ig) versetzt. Die Tensidlösungen wurden, um den pH-Wert der Dispersionen nicht von vornherein zu beeinflussen, auf einen pH von 3 eingestellt. Es war geplant, die Emulgatorkonzentration bezogen auf die kontinuierliche Phase der Dispersion in Schritten von 0,5% zu erhöhen und bei jeder Konzentrationserhöhung die Eigenschaften der Dispersion zu verfolgen. Allerdings wurde schon bei einer Emulgator-Konzentration von 0,5% in allen Fällen eine deutliche Verschlechterung der Dispersionsstabilität gefunden (siehe Tabelle). Die Versuche wurden daher nicht weitergeführt.

Emulgator 0,5%	TG nm	Zeta mV	Aussehen
--	193,1 0,189	34,5	dünnflüssig
Pluronic PE 10500	343,9 0,480	27,1	pastös
Pluronic PE 6800	233,8 0,310	39,6	pastös
Pluronic P123	201,1 0,173	37,3	dickflüssig
Pluronic F127	305,1 0,485	37,4	pastös
Marlowet LVS	-- --	--	koaguliert
Marlowet R40	206,6 0,243	34,9	dünnflüssig

**Zusammenfassung**

Der Einsatz kommerzieller nichtionischer Emulgatoren zur sterischen Stabilisierung der Aerosil-Dispersionen erwies sich als nicht zielführend.

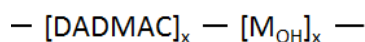
**8 Synthese modifizierter PolyDADMAC zur Minimierung der Reifezeit****Inhalt**

Je nach vermutetem Mechanismus zur Entstehung der Reifezeit wurden modifizierte kationische Polymere synthetisiert, die geeignet schienen, diesem Mechanismus entgegenzuwirken.

Eine Umverteilung des kationischen Polymers als Ursache der Reifezeit wurde ausgeschlossen, so dass eine Verringerung der Umverteilungsdynamik über die Synthese verzweigter Strukturen nicht angezeigt schien. Eine Erhöhung der OH-Gruppen-Dichte im Verlauf der Reifezeit konnte dagegen weder bewiesen noch ausgeschlossen werden, so dass OH-gruppenhaltige kationische Polymere zu synthetisieren waren.

**statistische Copolymere mit OH-Gruppen**

Um in der Lage zu sein, bereits von Beginn an eine ausreichende Anzahl an Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche anzubieten, waren zunächst statistische Copolymere der Form



zu synthetisieren, wobei die durch das Polyquat40U05NV festgelegte Molmasse von  $M_w \sim 20.000 \text{ g/mol}$  nicht wesentlich überschritten werden sollte und ein Comonomergehalt zwischen 5% und 10% angestrebt wurde.

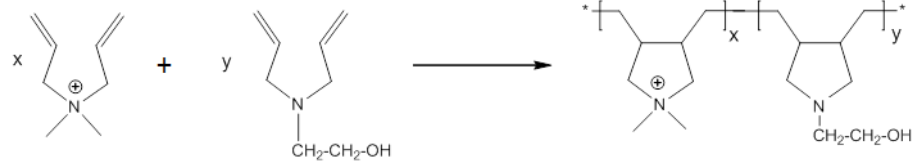
Ein statistischer Einbau von Comonomeren ist mit hoher Wahrscheinlichkeit gegeben, wenn man Monomere mit ähnlicher Grundstruktur copolymerisiert. Daher lag es nahe, die Copolymerisation von DADMAC mit einem Comonomer mit Diallylamin-Grundstruktur anzustreben.

**Synthese von Hydroxyethyl-diallylamin**

Das gewünschte Comonomer Hydroxyethyl-diallylamin wurde durch Umsetzung von destilliertem Diallylamin mit einer äquimolaren Menge an Bromethanol in Acetonitril unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum Abfangen des entstehenden Bromwasserstoffs synthetisiert.

**Synthese von Poly(DADMAC-co-Hydroxyethyl-diallylamin)**

Zur Realisierung der geringen erforderlichen Molmasse des kationischen Polymers war auch für die vergleichsweise unreaktiven Monomere DADMAC und Hydroxyethyl-diallylamin ein Syntheseprozess mit Dosierung beider Monomere und des Initiators über die Reaktionszeit erforderlich. Die geeigneten Dosierzeiten wurden empirisch ermittelt. Um einen statistischen Einbau des Comonomeren zu erreichen, wurde die Monomerlösung auf pH 5 eingestellt, da bekannt ist, das protonierte bzw. quarternisierte Diallylamin-Derivate deutlich schneller polymerisieren als die nichtquarternären Analoga.



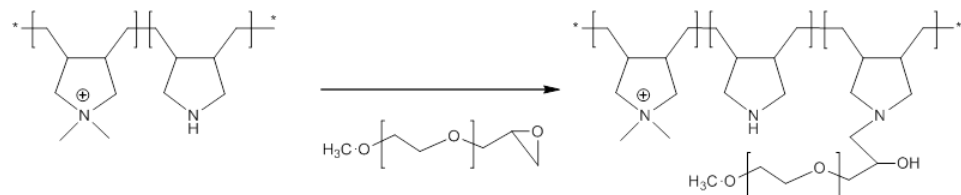
Die Molmasse des Copolymers Poly(DADMAC-co-HEDAA) wurde mittels GPC zu  $M_w=21.700\text{g/mol}$  mit einer PDI von 1,89, der Comonomergehalt mittels NMR zu etwa 10% bestimmt.

### Pfropfcopoly- mere

Die Synthese von Pfropfcopolymeren auf Basis der PolyDADMAC-Grundstruktur erfolgte ; da Pfropfstrukturen auch als Stabilisatoren mit sterischem Stabilisierungsanteil interessant schienen. Für die Pfropfversuche wurden als Präpolymere Poly(DADMAC-co-Diallylamin)-Strukturen verwendet.

### Pfropfung von PEG

Zunächst wurden PEG-glycidylether aus PEG-monomethylethern mit verschiedenen Molmassen (350, 550 und 2000 g/mol) durch Umsetzung mit Epichlorhydrin hergestellt, die im Folgeschritt zur polymer-analogen Funktionalisierung der Poly(DADMAC-co-DAA)-Präpolymere zu PDADMAC-g-PEG genutzt wurden ( $T=80^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9$ , Reaktionszeit in wässriger Lösung 2h). Die Produkte wurden über eine 5kD-Membran ultrafiltriert, um unumgesetztes PEG abzutrennen. Anschließend wurden sie mittels NMR charakterisiert.



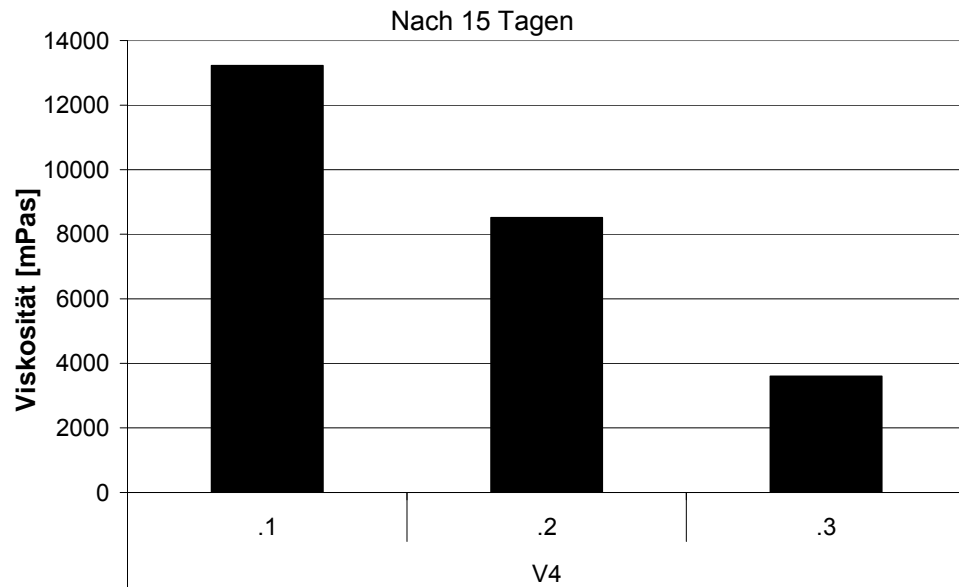
## 9 Untersuchung der Einflussfaktoren und Strategien zur Vermeidung der Reifezeit

### Einfluss der Dispergierung auf die Reifezeit

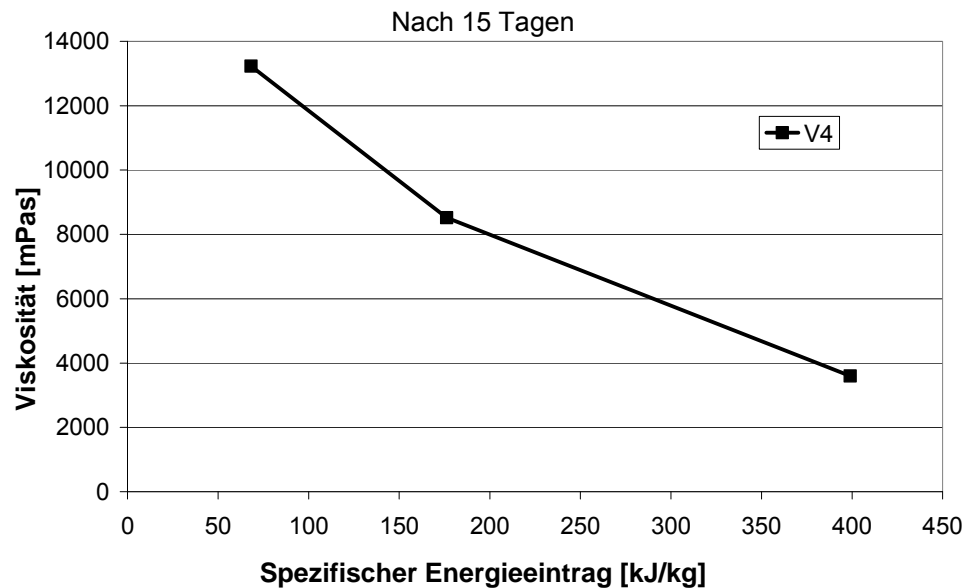
Zur Untersuchung des Einflusses der Dispergierung auf die Reifezeit wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Ystral GmbH Aerosil-Dispersionen hergestellt und der Energieeintrag während der Dispergierung erfasst. Bei den Dispergierungsversuchen wurde das Wasser vorgelegt und anschließend die entsprechende Menge an Aerosilpulver eingesaugt. Nach erfolgtem Pulvereintrag wurde der eigentliche Dispergiervorgang gestartet. Während des gesamten Dispergiervorgangs wurde die Dispergierleistung protokolliert und daraus der spezifische Energieeintrag bestimmt.

Im folgenden Diagramm ist die Streichfarbviskosität nach 15 Tagen Reifezeit für drei verschiedene Dispersionen gezeigt. Die Dispersionen wurden mit 25%

Feststoffgehalt bei pH 3 und 5% Kationisierung hergestellt und unterscheiden sich nur in der Dispergierdauer (Energieeintrag). Mit steigender Dispergierdauer ( $V4.1 < V4.2 < V4.3$ ) sinkt die Streichfarbviskosität, d.h. die Dispersionsreifung schreitet schneller voran.



In der folgenden Abbildung ist die Streichfarbviskosität nach 15 Tagen Reifezeit als Funktion des spezifischen Energieeintrags für dieselben drei Dispersionsversuche aufgetragen. Es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Streichfarbviskosität (Reifezustand) und Energieeintrag in die Dispersion. Es folgt also, dass bei konstanter Dispergiergeometrie durch maximalen Energieeintrag in die Dispersion die Reifezeit verkürzt werden kann.

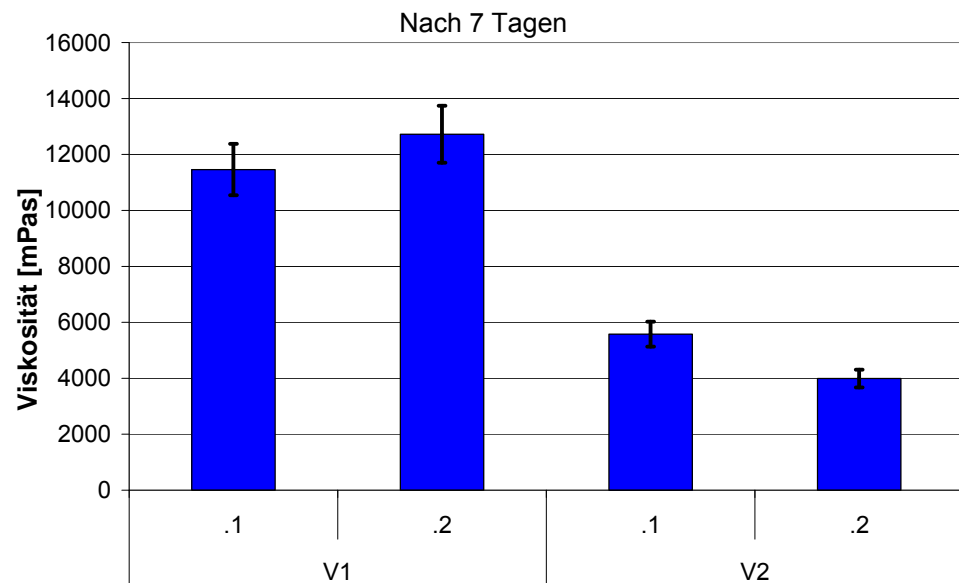


**Einfluss des**

In der unteren Abbildung sind die Streichfarbviskositäten nach 7 Tagen

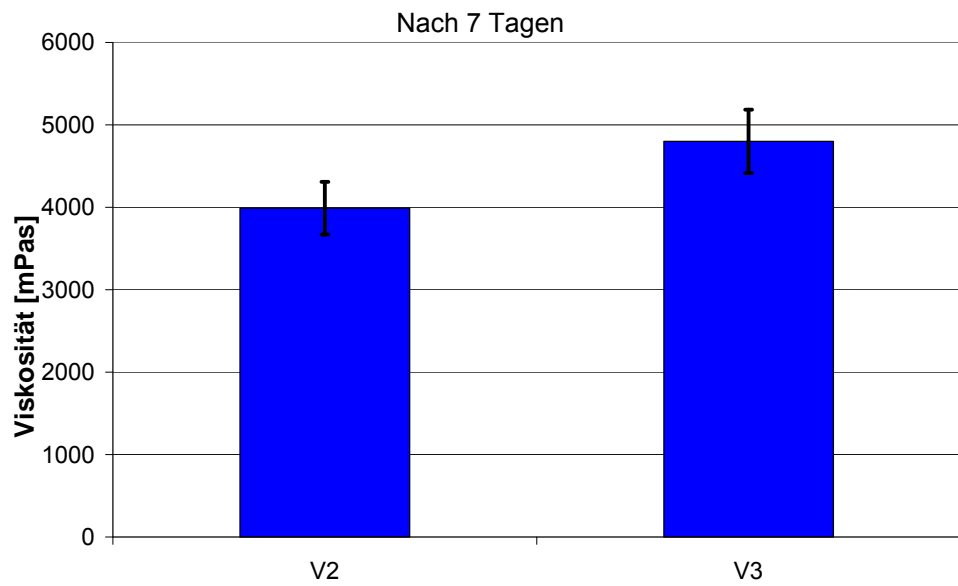
### Dispergier-systems

Alterung von Dispersionen mit 20% Feststoffgehalt bei pH 3 und 5% Kationisierung nach zwei verschiedenen Dispergierzeiten (.1 und .2) gezeigt. Im Vergleich zu V1 wurde bei V2 ein zusätzlicher Dispergiererring verwendet. Durch die Verringerung des Dispergierspalts wird die Dispersion stärker geschert und der Energieeintrag effektiver. Durch den Einsatz des zusätzlichen Dispergiererrings verringert sich die Streichfarbviskosität nach 7 Tagen erheblich. Es folgt daraus, dass durch Wahl des optimalen Dispergiersystems bei gleichem Energieeintrag die Reifung beschleunigt werden kann.



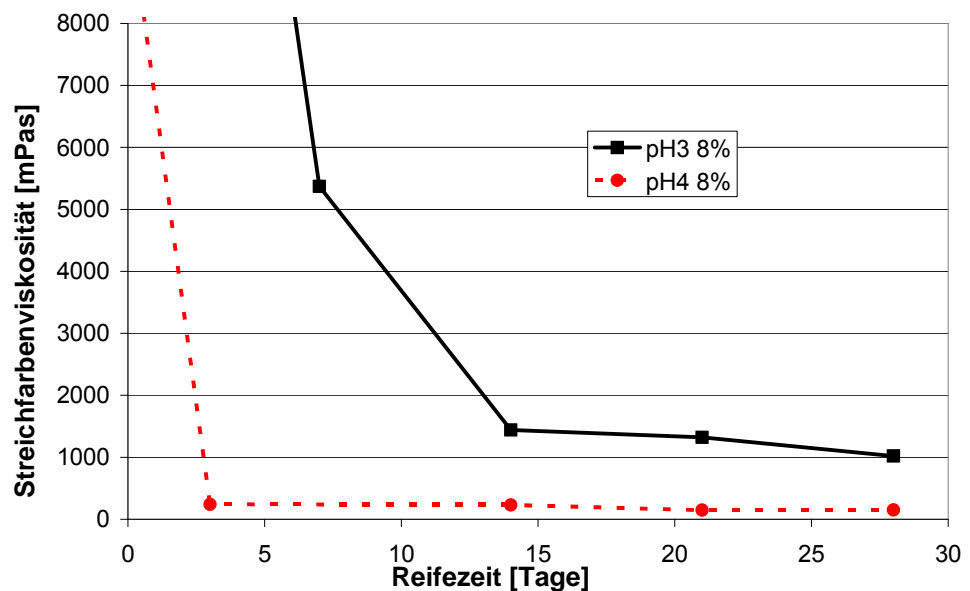
### Einfluss der Zugabereihenfolge

Im Vergleich zu V3 wurde bei V2 das Dispergiermittel erst nach dem Dispergiervorgang bei moderater Scherung zugegeben. Ansonsten erfolgte die Dispergierung unter konstanten Bedingungen. Der Energieeintrag war mit 172 bzw. 174 kJ/kg annähernd gleich. Auf Grund der Zudosierung des Dispergiermittels erst nach der Dispergierung besitzt die Dispersion V2 während der Dispergierung eine deutlich höhere Viskosität als Dispersion V3. Im Endzustand unterschieden sich die Viskositäten der beiden Dispersionen nicht mehr. Trotz der im Vergleich zu V3 höheren Viskosität der Dispersion bei V2 während des Dispergiervorgangs unterscheiden sich die Dispersionen im Reifeverhalten jedoch nicht signifikant. Die Zugabereihenfolge der einzelnen Komponenten spielt also keine entscheidende Rolle bei der Dispersionsreifung.

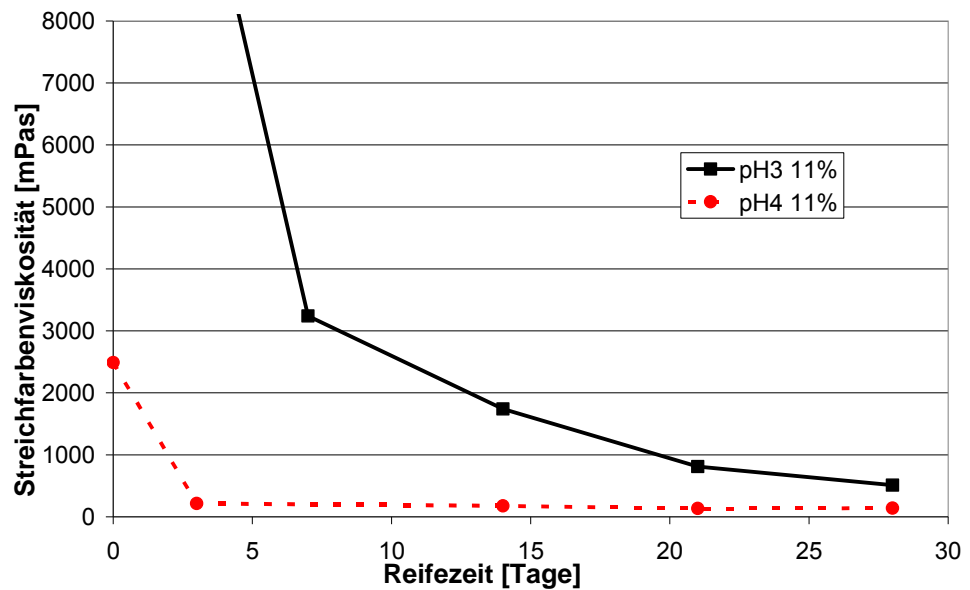


**pH Abhängigkeit der Alterung von Aerosil 300**

In folgendem Diagramm ist der Alterungsverlauf für eine Dispersion von Aerosil 300 mit 8% Kationisierung und einem Feststoffgehalt von 20% dargestellt. Die Dispersion mit pH 3 ist erst nach 7 Tagen zu einer stabilen Streichfarbe verarbeitbar, nach 14 Tagen besitzt die aus der Dispersion hergestellte Streichfarbe eine Viskosität, die eine Weiterverarbeitung ermöglicht. Bei pH 4 gelingt schon nach 3 Tagen Alterung die Herstellung einer stabilen und weiterverarbeitbaren Streichfarbe. Direkt nach Herstellung ist jedoch auch diese Dispersion nicht verarbeitbar.



Bei Dispersionen mit 11% Kationisierungsgrad sind die Verhältnisse ähnlich, wie in nachfolgender Abbildung zu sehen ist.



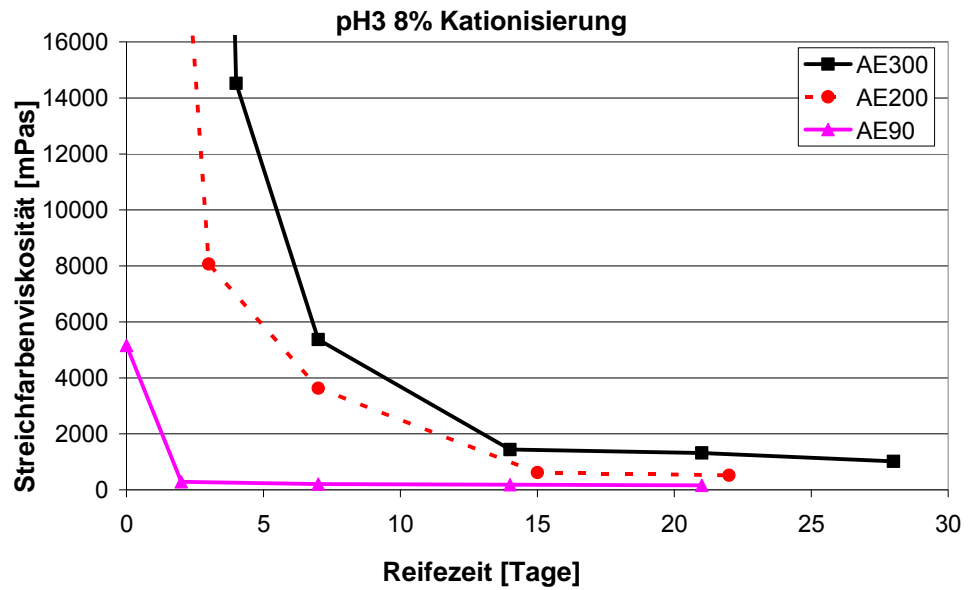
Insgesamt zeigt sich, dass die Erhöhung des pH-Werts der Dispersion zu einer deutlichen Verkürzung der Reifezeit führt.

#### Reifezeitkurven für verschiedene pyrogene Kieselsäuren

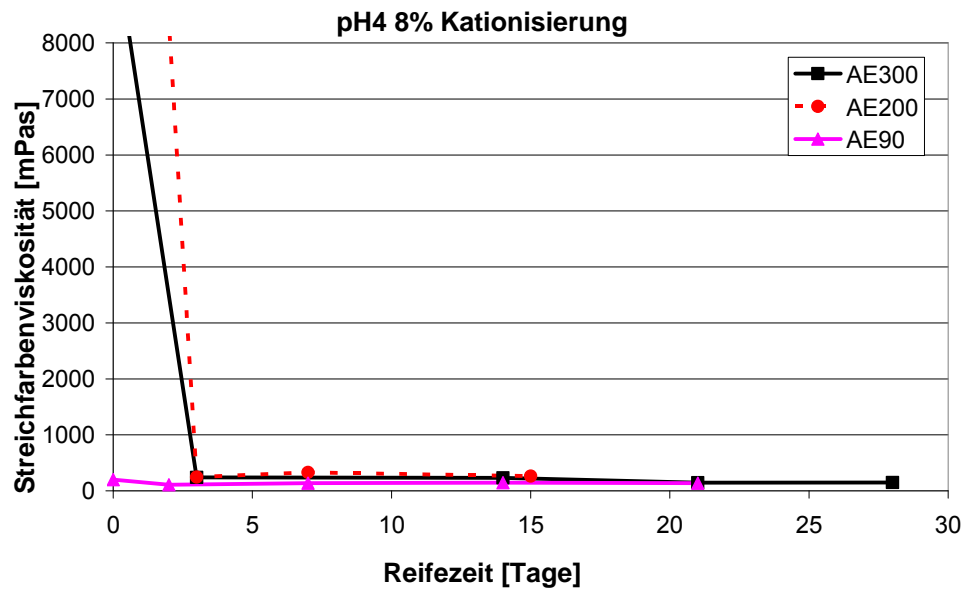
Aerosil 300 (AE300), Aerosil 200 (AE200) und Aerosil 90 (AE90) unterscheiden sich hinsichtlich der Teilchengröße und der BET Oberfläche. Die Zahl in der Pigmentbezeichnung gibt die BET-Oberfläche im m<sup>2</sup>/g an, so dass AE300 mit 300 m<sup>2</sup>/g die größte Oberfläche und die kleinste Teilchengröße aufweist.

Das untenstehende Diagramm zeigt den Reifeverlauf für diese drei pyrogenen Kieselsäuren bei einem Feststoffgehalt der Dispersionen von 20%. Bei gleichem Kationisierungsgrad ist eine Aerosil 90 Dispersion bereits direkt nach Herstellung zu einer Streichfarbe verarbeitbar ohne zu gelieren und nach 2 Tagen Reifung ist die Herstellung stabiler und weiterverarbeitbarer Streichfarben möglich. Im Falle von Aerosil 200 ist nach 3 Tagen eine nicht gelierende Streichfarbe möglich, nach 15 Tagen ist die Dispersion zu stabilen und weiterverarbeitbaren Streichfarben verarbeitbar. Bei Aerosil 300 ist nach 5 Tagen eine Streichfarbe ohne Gelbildung möglich, stabile Streichfarben sind nach 14 Tagen möglich. Die Reifezeitkurven bestätigen, dass die Reifung mit steigender Teilchengröße (abnehmender BET-Oberfläche) schneller verläuft.





Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Dispersionen mit pH 4 und 8% Kationisierungsgrad (siehe unten). Aufgrund der deutlichen Reduzierung der Reifezeit bei höherem pH-Wert der Dispersion sind hier die Unterschiede nicht so gravierend, der Trend, dass kleinere Teilchengrößen zu einer längeren Reifezeit führen, wird jedoch bestätigt.



**Einfluss der Polymerkonzentration**

In nachfolgender Tabelle sind die Reifezeiten für Dispersionen von Aerosil 300 mit 18% Feststoffgehalt zusammengefasst. Dabei ist t1 die Zeit in Tagen nach der eine stabile, aber hoch viskose Streichfarbe hergestellt werden kann. Die Zeit t2 bezeichnet die Reifezeit in Tagen, nach der eine weiterverarbeitbare Streichfarbe hergestellt werden kann.

		Kationisierungsgrad				
		5%	8%	11%	14%	16%
pH 3	t1 [Tage]	7	7	4	3	0
	t2 [Tage]	21	14	10	5	0
pH 4	t1 [Tage]	n.b.	1	0	0	0
	t2 [Tage]	n.b.	3	1	0	0

Insgesamt ist ersichtlich, dass die Reifezeit mit steigender Polymerkonzentration abnimmt und bei pH 3 bei 16% Kationisierung bzw. bei pH 4 bei 14% Kationisierung eine Streichfarbe direkt aus der Dispersion ohne Alterung hergestellt werden kann. Bei 5% Kationisierung sind im Falle von pH 4 keine stabilen Dispersionen möglich.

#### Modifizierte DADMAC

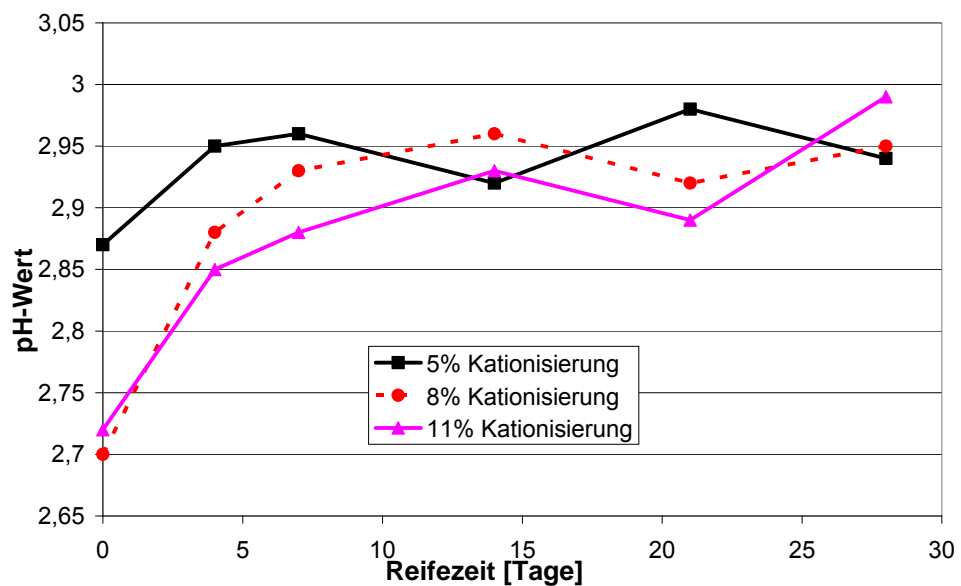
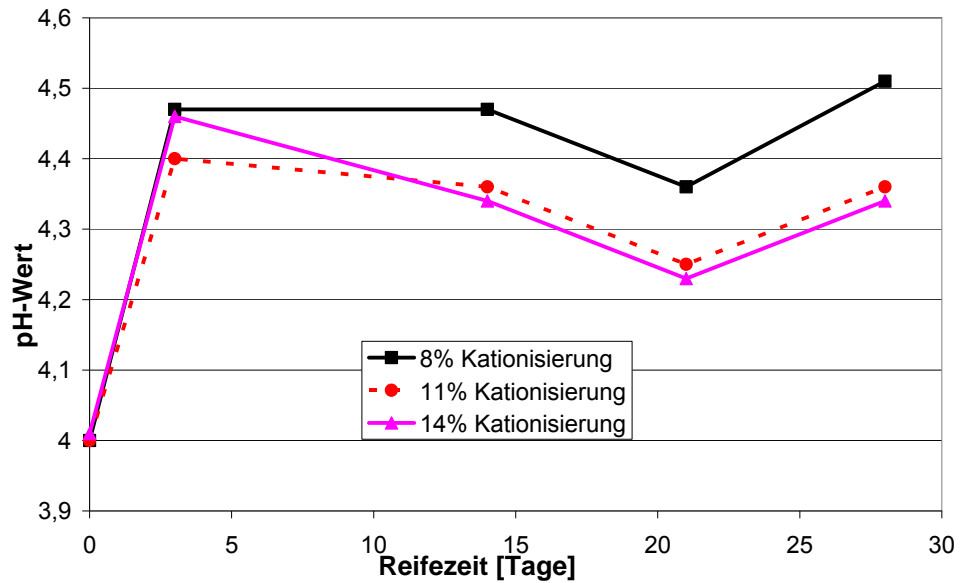
Die beiden modifizierten PolyDADMAC-Varianten führen bei gleichem Kationisierungsgrad zu einer Verkürzung der Reifezeit im Vergleich zu unmodifiziertem PolyDADMAC. Dieser Effekt ist bei den OH-modifiziertem PolyDADMAC- deutlicher ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass die OH-Funktionen an der Teilchenoberfläche eine Rolle im Reifungsphänomen spielen könnten.

Eine komplette Vermeidung der Reifezeit konnte bei Dispersionen mit pH 3 bei moderaten Kationisierungsgraden auch mit OH-modifiziertem PolyDADMAC nicht erreicht werden. Bei pH 4 sind Dispersionen mit 11% OH-modifiziertem PolyDADMAC sofort zu weiterverarbeitbaren, stabilen Streichfarben verarbeitbar, bei 8% Kationisierung ist eine Reifezeit von unter einem Tag nötig.

#### Teilchengröße, Zetapotential und pH während der Reifung

Bei allen Reifeversuchen wurden der pH-Wert, die Teilchengröße und das Zetapotential der Dispersionen über die Reifezeit verfolgt. Weder die Teilchengröße, noch das Zetapotential der Dispersionen änderten sich im Laufe der Alterung signifikant.

Der pH-Wert der Dispersionen steigt zwischen der Herstellung der Dispersion und der ersten Reifemessung nach 1-3 Tagen jeweils an, wobei der pH-Anstieg bei Dispersionen mit pH 4 deutlicher ausgeprägt war. Im weiteren Verlauf der Reifung blieb der pH-Wert der Dispersionen jedoch ziemlich konstant. Da die Reifung insbesondere bei pH 3 deutlich länger als 3 Tage dauert, ist ein Erkennen des Endes der Reifung durch den pH-Anstieg nicht möglich, bzw. ein Zusammenhang von pH-Anstieg und Reifezeitende nicht gegeben. Eine Erklärung für den pH-Anstieg zu Beginn der Reifung wurde nicht gefunden.



### Fazit

Die Erhöhung des pH-Wertes und des Kationisierungsgrades führen zu einer Reduzierung der Reifezeit von SiO<sub>2</sub>-Dispersionen. Zudem reifen Dispersionen mit kleineren Teilchen (größerer spezifischer Oberfläche) langsamer als solche mit großen Teilchen.

Die genaue Ursache des Reifephänomens ist weiterhin nicht bekannt. OH-Funktionen an der Teilchenoberfläche bzw. am Polymer könnten eine Rolle spielen. Der Einsatz eines OH-modifizierten PolyDADMACs verringert die Reifezeit. Es gab analytische Hinweise auf eine Veränderung der OH-Funktionen auf der Teilchenoberfläche (vgl. IR- und TGA-Ergebnisse). Diese konnten aber nicht verifiziert oder gar quantifiziert werden. Eine Verifizierung der OH-These wäre z.B. über NMR-Techniken denkbar, diese standen aber im Rahmen dieses Projektes nicht zur Verfügung.

Der pH-Wert spielt eine unverstandene Rolle bei der Dispersionsreifeung. Zum einen ist ein Eingriff des pH-Werts in das Dissoziationsgleichgewicht und damit wieder in die OH-Gruppen-Dichte an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche denkbar. Zum anderen die Tatsache, dass ein erhöhter pH aus unverstandenen Gründen die bevorzugte Adsorption höhermolekularer DADMAC-Ketten gerade bei geringen Kationisierungsgraden verstärkt und dies offenbar (siehe Variation Kationisierungsgrad) zu geringeren Reifezeiten führt.

Die größte Rolle spielt jedoch offenbar der Kationisierungsgrad, der in einfacher Weise die Reifezeit verkürzt bzw. eliminiert und zugleich die pH-Stabilität der Dispersion erhöht. Die Ursache dafür ist nicht völlig klar, möglicherweise führt das damit erhöhte Angebot an Polymerketten mit höherer Molmasse (Kapitel 5) zu dem gefundenen Effekt. Da gemäß Voruntersuchungen außerhalb des Projektes [4] eine einfache Erhöhung des zahlenmittleren Molgewichts des Polyquat eher negative Folgen hat, ist das zur Stabilisierung „ideale“ Polymer möglicherweise ein sehr eng verteiltes Polymer mit zahlenmittleren Molmassen um 10.000 g/mol. Es darf spekuliert werden, dass ein solches Polymer die ideale Balance zwischen elektrostatischer und sterischer Stabilisierung ohne Wirkung als Brückenbildner zwischen verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Partikeln mitbringt.

Einen technisch innerhalb vernünftiger Preisgrenzen umsetzbaren Weg zur Synthese eines solchen Polyquat gibt es jedoch nach heutigem Stand der Technik nicht.

#### Vermeidungskonzept

Die Reifezeit der Dispersionen lässt sich durch

- eine Erhöhung des Kationisierungsgrades,
- eine Erhöhung des pH-Wertes,
- maximalen Energieeintrag bei der Dispergierung und
- den Einsatz OH-modifizierter PolyDADMACs als Dispergiermittel verringern bzw. vermeiden.

## 10 Prüfung ausgewählter Streichfarben auf ihre Verarbeitbarkeit im Labormaßstab

#### Inhalt

Die erarbeiteten Dispersionen mit verringerter Reifezeit wurden zu gestrichenen Fotoinkjetpapieren verarbeitet und einem Vergleichstest mit zwei ausgewählten marktüblichen Fotoinkjetpapieren und einem Standardlaborpapier unterzogen.

#### Auswahl der Rezepturen zur Optimierung

Für die weitere Streichfarbenentwicklung wurden Dispersionen von Aerosil 300 mit folgenden Dispergiermitteln und pH-Werten verwendet:

- (1) 5% OH-modifiziertes PolyDADMAC bei pH 3, 21 Tage Reifezeit
- (2) 8% OH-modifiziertes PolyDADMAC bei pH 4, 3 Tage Reifezeit
- (3) 8% unmodifiziertes PolyDADMAC bei pH 4, 3 Tage Reifezeit
- (4) 11% unmodifiziertes PolyDADMAC bei pH 4, keine Reifezeit

---

Zum Vergleich wurde eine Dispersion mit 5% Kationisierung bei pH 3 nach 28 Tagen Reifezeit als Standard herangezogen. Als Standardrezeptur wurde jeweils ein Pigment-Binder-Verhältnis (P:B) von 6:1 und 15% Härtung verwendet.

---

**Druckvorlage**

Die Qualitätsbewertung der Probedrucke erfolgte anhand von definierten Druckelementen. Unter Berücksichtigung von innerhalb des Projektes erarbeiteten Anforderungen der Industrie wurde eine aussagekräftige Druckvorlage entwickelt, die sowohl die visuelle als auch eine bildanalytische Beurteilung des Druckergebnisses beinhaltet. Es wurden Druckelemente zur Bewertung folgender Eigenschaften erstellt:

- Bildqualität
  - Linienauflösung
  - Koaleszenz
  - Banding
  - Negativlinie
  - Linienbleed
  - Farbbleed
  - Schwarz Qualität
  - Chroma
  - Farbgamut
  - Optische Dichte (OD)
  - (Druck)-Glanz
  - Glanzänderung unbedruckt - bedruckt
- 

**Druckbildbewertung**

Zur Bewertung der Druckqualität der bedruckten Papiere wurde eine Notenskala von 1 bis 5 verwendet. Neben den visuellen Kriterien (Bildqualität und Banding) wurden auch den messtechnisch beurteilten Eigenschaften (Glanz und Glanzänderung, OD, Farbgamut, Chroma, schwarz Qualität, Farb- und Linienbleed, Negativlinie, Koaleszenz und Linienauflösung) in sinnvoller Abstufung anhand der Messwerte Noten von 1 bis 5 zugeordnet. Zur Gesamtbewertung der Papiere wurden die Einzelnoten aller beurteilten Eigenschaften quadriert, aufsummiert und aufgetragen.

---

**Referenzpapiere**

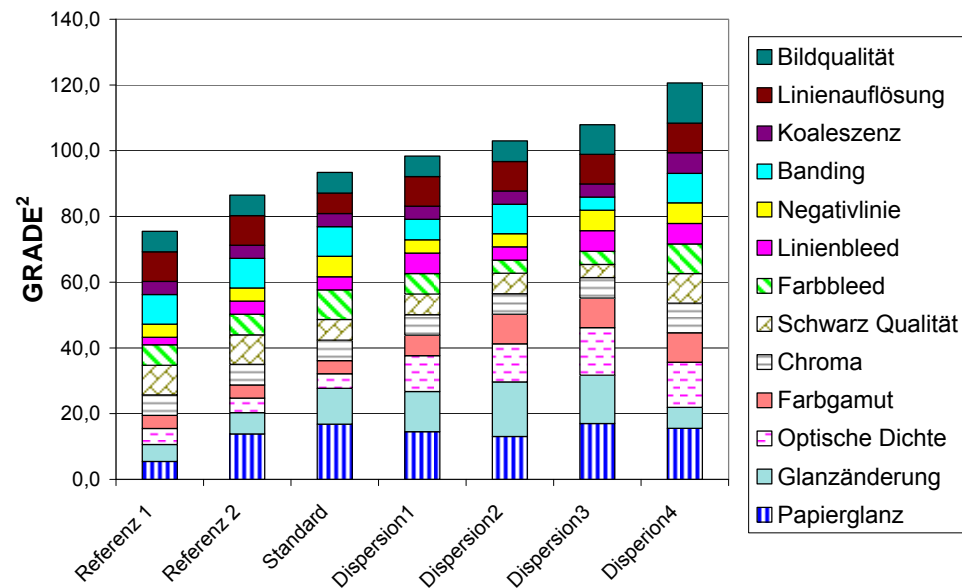
Als Referenzpapiere wurden zwei kommerziell erhältliche, mikroporöse Fotoinkjetpapiere aus dem Premiumbereich verwendet. Referenzpapier 1 basierte auf SiO<sub>2</sub>, Referenzpapier 2 auf AlO<sub>x</sub>.

---

**Ergebnisse**

In folgendem Diagramm sind die Ergebnisse der Druckbildbewertung für die beiden Referenzpapiere, die Standarddispersion und der vier oben genannten Dispersionen mit verkürzter Reifezeit abgebildet.

---



Mit den im Labor hergestellten Papieren, sowohl mit der Standardrezeptur als auch mit den vier Dispersionen mit verkürzter Reifezeit, wird die Qualität industriell hergestellter Papiere nicht erreicht. Dies liegt zum Teil in der Problematik der Strichfehler (Cracking) begründet. Zudem ist die Auftragsmenge und damit das Porenvolumen industriell hergestellter Striche größer als diejenige im Labor hergestellter Striche. Fotoinkjetpapiere auf Basis der Dispersionen 1 bis 3 liefern eine der Standardrezeptur vergleichbare Bildqualität bei zum Teil deutlich verkürzter Reifezeit der Dispersionen. Bei Dispersion 4 wird auf Grund des hohen Dispergiermittelanteils eine deutlich schlechtere Bildqualität erreicht.

## Fazit

Die Untersuchungen der Reifezeit zeigten, dass durch den Einsatz OH-modifizierter PolyDADMACs als Dispergiermittel und die Erhöhung des Kationisierungsgrades bei gleichzeitiger Erhöhung des pH-Werts der Dispersion Streichfarben auf Basis von SiO<sub>2</sub> mit verkürzter bzw. ohne Reifezeit hergestellt werden können. Die Druckbildbewertung ergab für die Dispersionen mit verkürzter bzw. ohne Reifezeit (mit Ausnahme der Dispersion mit sehr hohem Dispergiermittelgehalt) eine ausreichende Bildqualität auf dem Niveau eines Standardlaborpapiers.

## 11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

### Materialkosten

Die Marktpreise für Al-Oxid-Pigmente in den benötigten Qualitäten liegen bei mindestens 8 €/kg. SiO<sub>2</sub>-Pigmente in der geforderten Qualität besitzen einen Marktpreis von ca. 5 €/kg, d.h. SiO<sub>2</sub>-Pigmente sind im Vergleich zu qualitativ gleichwertigen Al-Oxid-Pigmente annähernd 40% günstiger. Auf Grund der höheren Porosität von SiO<sub>2</sub>-Pigmenten wird mehr Bindemittel benötigt (ca. 2 €/kg) und es fallen zusätzliche Kosten für das Dispergiermittel (ca. 30 €/kg) an. Bedingt durch die hohe Porosität der SiO<sub>2</sub>-Pigmente kann jedoch dasselbe Porenvolumen durch eine deutlich geringere Auftragsmenge erreicht werden als bei Al-Oxid-Pigmenten. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren sowie Aus-

---

schuss, Materialverlusten und Energiekosten ergeben sich Beschichtungskosten pro Quadratmeter Fotopapier von 0,35 € für Al-Oxid und 0,15 € für SiO<sub>2</sub>. Bezogen auf die Beschichtung ist ein SiO<sub>2</sub>-Strich deshalb etwa 42% kostengünstiger als ein Al-Oxid-Strich.

---

**Kosten Dispergiermittel**

Die Kosten für das Dispergiermittel betragen ca. 30 €/kg. In der Standardrezeptur wird das Dispergiermittel bezogen auf das Pigment mit 5% eingesetzt. Erhöht man den Dispergiermittelanteil auf 8% bezogen auf das Pigment (60% mehr), so erhöhen sich die Streichfarbenkosten um ca. 13%. Bei einem Kationisierungsgrad von 11% (Steigerung um 120%), steigen die Streichfarbenkosten um ca. 26%. Selbst bei einem solch hohen Bindemittelanteil bleiben die Streichfarbenkosten noch ca. 5% unter den Kosten einer Al-Oxid-Rezeptur.

---

**Kosten modifizierter PolyDADMAC**

Im Vergleich zum unmodifizierten PolyDADMAC (siehe Kosten Dispergiermittel) sind die Kosten für die positiv wirksamen modifizierten Typen deutlich höher anzusetzen. Es ist entweder die Synthese eines OH-Gruppenhaltigen Co-Monomeren mit geeigneten Copolymerisationsparametern (Hydroxyethylallylamin) oder die Synthese eines PEG-monoglycidylethers zur polymeranalogen Umsetzung des PolyDADMAC einzukalkulieren. Aufgrund des geringen Modifizierungsgrades fallen zwar die Rohstoffkosten kaum ins Gewicht, die zusätzlichen Synthesestufen (Energie, Logistik etc) dürften aufgrund der relativ geringen Absatzmengen den Preis jedoch um 100- 200% erhöhen.

---

**Energiekosten**

Der höchste Energieeintrag bei den Dispergierversuchen im Technikumsmassstab betrug ca. 400 kJ/kg, dies entspricht 0,11 kWh/kg. Bei einem angenommenen Strompreis von 0,5 €/kWh ergeben sich Energiekosten von 0,056 €/kg für die Dispergierung. Die Rohstoffkosten für eine Standardrezeptur (20% Feststoffgehalt, 5% Kationisierung) betragen ca. 1,14€/kg für SiO<sub>2</sub>-Dispersionen und ca. 1,44€/kg für Al-Oxid-Dispersionen. Die Energiekosten für die Dispergierung betragen demnach nur ca. 5% der Rohstoffkosten der Streichfarbe. Unter Berücksichtigung der Energiekosten ist eine Streichfarbe auf Basis von SiO<sub>2</sub> ca. 17% kostengünstiger als eine Al-Oxid-Rezeptur. Zusätzlich entfallen durch die Erwärmung der Dispersion beim Dispergiervorgang Energiekosten, die zur Erwärmung der Streichfarbe auf Verarbeitungstemperatur (typischerweise ca. 40°C) notwendig sind.

---

**Fazit**

Die als Option zur Verkürzung bzw. Vermeidung der Reifezeit erkannte Erhöhung des Kationisierungsgrades um 120% ist wirtschaftlich umsetzbar; auch nach dieser Anpassung bleibt ein deutlicher Kostenvorteil einer SiO<sub>2</sub>- gegenüber einer Al-Oxid-Beschichtung bestehen.

Für den Einsatz modifizierter PolyDADMACs würden gemäß dem heutigen Stand die Streichfarbenkosten mindestens auf dem Niveau für Al-Oxid-Dispersionen liegen. Dies relativiert sich allerdings dann, wenn durch die Projektergebnisse ein breiter Ersatz von Al-Oxid-Dispersionen durch SiO<sub>2</sub>-Dispersionen angestoßen werden kann, da die Kosten der Dispergierhilfsmittel selbstverständlich stark an das Marktpotential und die möglichen Absatzmengen gekoppelt sind.

---

**Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dr. Daniel Weinzierl  
Tel. (03529) 551-711  
daniel.weinzierl@ptspaper.de

Dr. Antje Lieske  
Tel. (0331) 568-1329  
antje.lieske@iap.fraunhofer.de

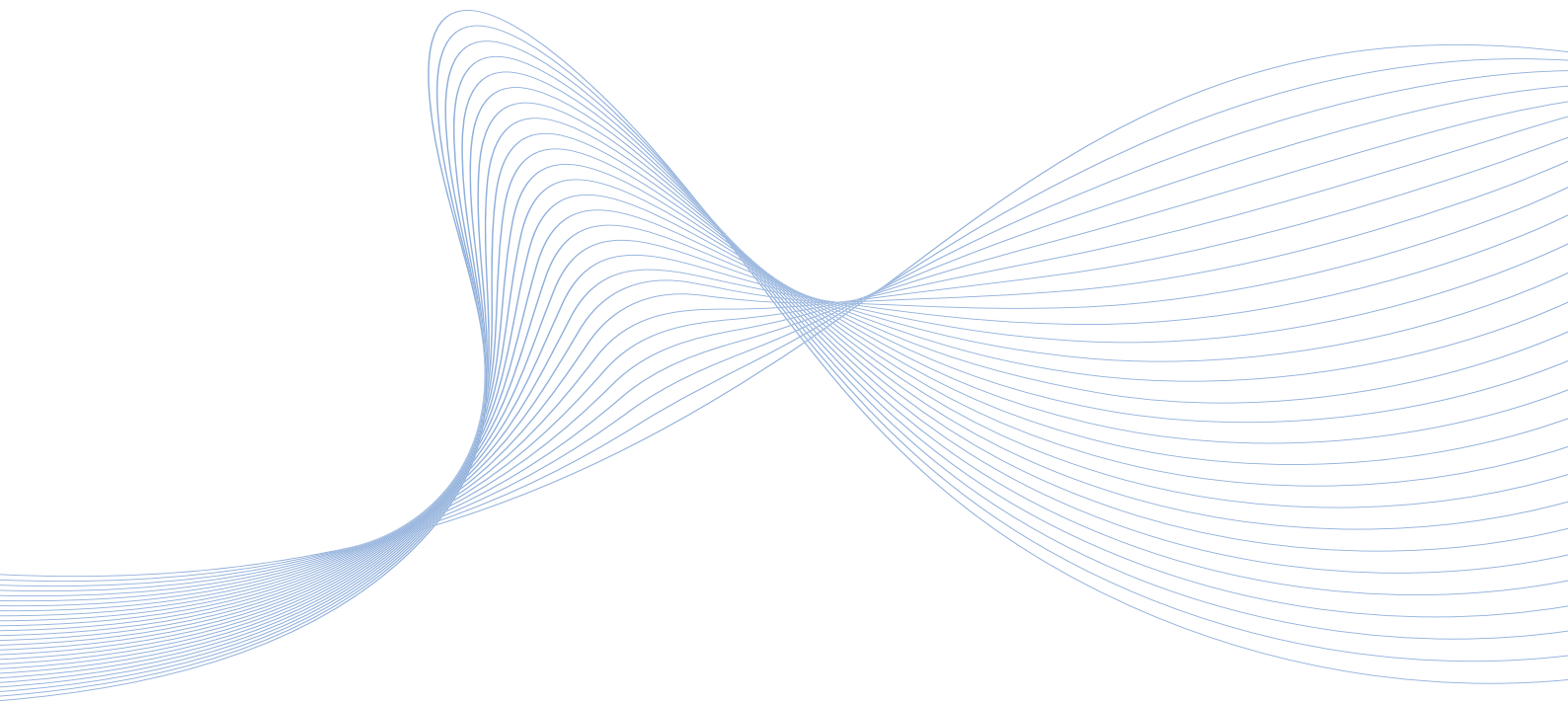
Papiertechnische Stiftung PTS  
Institut für Zellstoff und Papier IZP  
Pirnaer Straße 37  
01809 Heidenau  
Tel. (03529) 551-620  
Fax (03529) 551-899  
e-Mail: info@ptspaper.de  
www.ptspaper.de

Fraunhofer Institut  
Angewandte Polymerforschung  
Geiselbergstraße 69  
14476 Golm  
Tel. (0331) 568-10  
Fax (0331) 568-3000  
e-Mail: info@iap.fraunhofer.de  
www.iap.fraunhofer.de



## Literaturverzeichnis

- [1] Luther, W.; Melanowski, N.; Bachmann, G.; Hoffknecht, A., Innovations- und Technikanalyse „Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt“, Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH (2004).
- [2] <http://www.colloidmeasurements.com>.
- [3] K. Fukuda, K. Fukunaga, H. Yamashita, “Cationized Silica Dispersion,” CA2380269 A1 (2002).
- [4] C. Schönfeld, unveröffentlichte Ergebnisse (2008).
- [5] Schriftenreihe Fine Particles Nr. 11, Firmenschrift der Degussa AG, Frankfurt, 7. Aufl. (2003).
- [6] W. M. Heston, R.K. Iler, G.W. Sears, J. Physic. Chem. 64, 147 (1960).
- [7] H.-P. Böhm, Angewandte Chemie **78**; 617-652 (1966).
- [8] R. Braun, Diss. Uni Chemnitz (2004).



[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

**Papiertechnische Stiftung**

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899