

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-509371

(P2012-509371A)

(43) 公表日 平成24年4月19日(2012.4.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09C 1/62 (2006.01)	C09C 1/62	4 G 0 4 7
C01G 23/047 (2006.01)	C01G 23/047	4 J 0 3 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

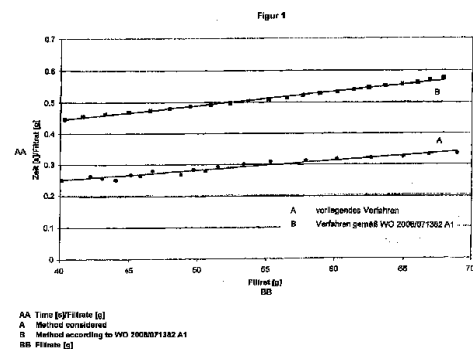
(21) 出願番号 特願2011-536772 (P2011-536772) (86) (22) 出願日 平成21年11月18日 (2009.11.18) (85) 翻訳文提出日 平成23年7月20日 (2011.7.20) (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/008219 (87) 国際公開番号 W02010/057628 (87) 国際公開日 平成22年5月27日 (2010.5.27) (31) 優先権主張番号 102008058351.0 (32) 優先日 平成20年11月20日 (2008.11.20) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 592039299 クローノス インターナショナル インコーポレイテッド KRONOS INTERNATIONAL, INC. ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン ペッシュシュトラッセ 5 Peschstrasse 5, D-51373 Leverkusen, Germany (74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也 (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理されたプラスチック用二酸化チタン顔料、及びその製造法

(57) 【要約】

本発明は、工業用プラスチックでの使用に特に適した耐候性二酸化チタン顔料、及びその製造方法に関する。前記二酸化チタンは、内側から外側に向かって緻密な SiO_2 層、 Al_2O_3 層、及び有機層を有する表面被覆を備えており、ここで粒子の全 Al_2O_3 含分は全顔料に対して最大 2.4 質量%であり、かつ前記有機層は H-シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも 1 つ含む。本製造方法は、 Al ドープされた二酸化チタン粒子の水性懸濁を攪拌ミルで粉碎し、それからバッチ法で緻密な SiO_2 層及び Al_2O_3 層を施与し、引き続き H-シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも 1 つ含む有機層を施与することにより特徴付けられる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面処理された二酸化チタン顔料粒子において、

前記顔料粒子の表面に、内側から外側に向かって SiO_2 層、 Al_2O_3 層、及び有機層が施与されており、ここで前記有機層が、H-シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも1つ含み、かつ粒子の全 Al_2O_3 含分が、全顔料に対して最大2.4質量%であることを特徴とする、前記二酸化チタン顔料粒子。

【請求項 2】

粒子の全 Al_2O_3 含分が、全顔料に対して最大2.0質量%、好ましくは1.6～1.8質量%である、請求項1に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子。 10

【請求項 3】

前記 SiO_2 層が SiO_2 を、全顔料に対して0.5～5.0質量%、好ましくは2.0～2.5質量%含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子。

【請求項 4】

前記有機層が、ポリメチル水素シロキサン及びポリジメチルシロキサンから成ることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子。

【請求項 5】

前記有機層が炭素を、全顔料に対して0.05～1.0質量%、好ましくは0.1～0.6質量%含むことを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子。 20

【請求項 6】

表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法において、以下の工程

a) 未処理の二酸化チタン粒子の水性懸濁液を攪拌粉碎にかける工程、

b) 引き続き、バッチ法で SiO_2 層及び Al_2O_3 層を二酸化チタン粒子に施与する工程、ここで粒子の全 Al_2O_3 含分が、全顔料に対して最大2.4質量%であり、

c) 引き続き、H-シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも1つ含む有機層を、二酸化チタン粒子に施与する工程を有することを特徴とする、前記製造方法。 30

【請求項 7】

Al_2O_3 層が Al_2O_3 を、全顔料に対して0.1～約1.0質量%、とりわけ0.2～0.6質量%含むことを特徴とする、請求項6に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法。

【請求項 8】

粒子の全 Al_2O_3 含分が、全顔料に対して最大2.0質量%、好ましくは1.6～1.8質量%であることを特徴とする、請求項6又は7に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法。 40

【請求項 9】

SiO_2 層が SiO_2 を、全顔料に対して0.5～5.0質量%、とりわけ2.0～2.5質量%含むことを特徴とする、請求項6から8までのいずれか1項に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記有機層が、ポリメチル水素シロキサン及びポリジメチルシロキサンから成ることを特徴とする、請求項6から9までのいずれか1項に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法。

【請求項 11】

前記有機層が炭素を、全顔料に対して0.05～1.0質量%、好ましくは0.1～0 50

． 6 質量% 含むことを特徴とする、請求項 6 から 10 までのいずれか 1 項に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法。

【請求項 12】

二酸化チタン粒子を工程 c) の前に、約 200～600℃、好ましくは約 300～500℃で熱処理にかけるとを特徴とする、請求項 6 に記載の表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の表面処理された二酸化チタン粒子を、工業用プラスチックに用いる使用。

【請求項 14】

工業用プラスチック及び請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の表面処理された二酸化チタン粒子を含有する、ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の技術分野

本発明は、プラスチックでの使用に特に適した二酸化チタン顔料、当該二酸化チタン顔料の製造方法、並びに当該顔料を含むプラスチック組成物に関する。

【0002】

本発明の技術的背景

プラスチックは様々な多数のポリマーを含み、とりわけ材料プラスチック (Massenkunststoff)、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、又はポリウレタンは、工業用プラスチックと区別される。工業用プラスチックは、特別な機械的及び熱的特性によって、化学的安定性と僅かな発火性によって特徴付けられる。工業用プラスチックに該当するのは例えば、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリオキシメチレン、及びアクリロニトリル-ブタジエンスチレンである。

【0003】

ポリカーボネートは、その特性に基づき多様に使用される工業用プラスチックであり、例えば自動車分野、電気工学、コンパクトディスク (CD)、日用品、電子部材を製造する際、及び他の多くの分野で使用される。

【0004】

ポリカーボネートは主に、非晶質の透明な硬質弾性プラスチックであり、このプラスチックは吸水性が僅かなため、とりわけ精密部材用材料として適している。これに加えてポリカーボネートは、特に良好な基本特性、例えば高い粘性及び熱変形耐性、並びに良好な加工性によって特徴付けられる。

【0005】

添加剤を添加することによって、プラスチック特性はかなり制御可能である。ポリカーボネートを着色するため、従来の多色顔料、二酸化チタン顔料、及びエフェクト顔料が使用される。顔料含有ポリカーボネート着色の際に重要な役割を果たすのは、顔料表面上の OH 基である。と言うのもこれらの OH 基は、工業用プラスチック製造の際、若しくはそのさらなる加工の際に、顔料及びポリカーボネートを乾燥させた後も、ポリカーボネートに悪影響を与えかねないからである。このような場合には H-シロキサン の添加によって、ポリカーボネートへの悪影響に対抗可能なことが公知である。市販で通常安定剤、例えばホスファイト、エポキシドなどは、ポリマー分解を完全には防止できない。

【0006】

TiO₂ 顔料を工業用プラスチック、とりわけポリカーボネートで適用するための需要が、プラスチックの良好な加工特性及び良好な熱安定性における光学特性に加えて存在する。ポリカーボネートでの適用のために、H-シロキサンで官能化された顔料表面をもたらす一連の市販顔料、例えば KRONOS の顔料番号 K2230 又は K2233 がある。ただしこれらは耐候性が低いという特徴がある。

10

20

30

40

50

【0007】

TiO₂顔料の耐候性を、緻密なSiO₂被膜(Huelle)、及び場合によりさらなるAl₂O₃被膜を施与することにより改善させることは、公知である。従来のTiO₂表面処理法はパッチ法で行われ、ここで水性TiO₂粒子懸濁液は、攪拌槽で被覆物質溶液と混合され、pH値が相応して調整され、これにより前記物質が粒子表面に沈殿する。このような方法は例えば、US 3,437,502、又はEP 0 409 879 B1から公知である。ポリマーへの着色のため、顔料粒子表面は通常、さらに有機物質で処理し、分散性と加工性を改善させる(例えばUS 7011,703 B1)。

【0008】

WO 2008/071382 A1は、緻密なSiO₂被膜及び後続のAl₂O₃被膜によって無機表面被覆を製造するための代替的な方法を教示している。この方法の実施に従えば、TiO₂基体の砂粉碎の間に緻密なSiO₂被膜を、連続的な方法で粒子表面に堆積させ、これによって非常に均一な被膜(僅かな比表面積)、及び顔料の改善された白色度(着色価(tinting strength))が達成される。他方、WO 2008/071382 A1に記載の方法は、顔料フィルターケーキの濾過の際に欠点を有する。

【0009】

EP 1 760 116 A1は、特に工業用プラスチックでの適用のための二酸化チタン顔料を記載しており、この顔料はSiO₂被覆、並びに有機被覆を有するものである。ここで有機被覆は、SiO₂被覆に直接施与されている。SiO₂被覆と有機被覆との間のAl₂O₃層は不利とみなされ、このことは相応する比較例によって実証されている。有機被覆物質として挙げられるのは、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、4~10個の炭素原子を有するアルキルシラン、ポリジメチルシロキサン、及びポリメチル水素シロキサンである。ポリカーボネートでの適用ではとりわけ、有機被覆がポリメチル水素シロキサンから成る。当該TiO₂顔料で製造されたプラスチックの耐候性は、とりわけ有利と判明している。ポリカーボネートでの特別な適用では、熱による変色が起こらないことが有利である。

【0010】

本発明の課題設定及び要約

本発明は、とりわけ工業用プラスチックでの使用の際にプラスチックの良好な加工安定性と、目的生成物の良好な特性につながる、良好な光学特性及び高い耐候性を有する二酸化チタン顔料を提供するという課題に基づく。本発明はさらに、前記二酸化チタン顔料の製造方法を提供するという課題に基づく。

【0011】

この課題の解決は、表面処理された二酸化チタン顔料にあり、この顔料は、顔料粒子の表面に、内側から外側に向かってSiO₂層、Al₂O₃層、及び有機層が施与されており、ここで前記有機層が、H-シロキサン、シリコーンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも1つ含み、かつ粒子の全Al₂O₃含分が、全顔料に対して最大2.4質量%であることを特徴とする。

【0012】

前記課題の解決はさらに、表面処理された二酸化チタン顔料粒子の製造方法にあり、この製造方法は以下の工程

a) 未処理の二酸化チタン粒子の水性懸濁液を攪拌粉碎にかける工程、

b) 引き続き、パッチ法で緻密なSiO₂層及びAl₂O₃層を連続して二酸化チタン粒子に施与する工程、ここで粒子の全Al₂O₃含分が、全顔料に対して最大2.4質量%であり、

c) 引き続き、H-シロキサン、シリコーンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも1つ含む有機層を、二酸化チタン粒子に施与する工程を含むことを特徴とする。

【0013】

上記課題の解決はさらに、表面処理された二酸化チタン粒子を工業用プラスチックに用

いる使用にあり、ここで、粒子表面には、内側から外側に向かって連続して SiO_2 層、 Al_2O_3 層、及び有機層が施与されており、ここで前記有機層が、 H -シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも1つ含み、かつ粒子の全 Al_2O_3 含分が、全顔料に対して最大2.4質量%であることを特徴とする。

【0014】

本発明の更に有利な実施形態は従属請求項に記載されている。

【0015】

本発明の記述

本発明の対象は、良好に分散可能で、プラスチック、とりわけ工業用プラスチックでの使用に適した耐候性二酸化チタン顔料である。

10

【0016】

本発明の範囲において工業用プラスチックとは例えば、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリエステル、及びアクリロニトリル-ブタジエンスチレンと理解されるが、これらは限定的に理解されるべきではない。本発明の範囲ではさらに酸化物とは、 SiO_2 、 Al_2O_3 など、またそれぞれの水含有酸化物と理解される。

【0017】

以下で開示する pH 値、温度、質量%又は体積%で示す濃度等に関するすべての記載には、当業者に公知のそれぞれの測定精度の範囲内にある全ての値が含まれていると理解されるべきである。

20

【0018】

本発明による顔料粒子は、内側から外側に向かって SiO_2 層、 Al_2O_3 層、及び有機層を有する。 SiO_2 層は好ましくは、 SiO_2 が全顔料に対して0.5~5.0質量%の量、とりわけ2.0~2.5質量%の量で存在する。 SiO_2 層はいわゆる緻密な SiO_2 被膜として存在し、ここで「緻密な SiO_2 被膜」とは、硫酸溶解性試験によって特徴付けられ、例えばHelmut Weber著、"Kieselsaeure als Bestandteil der Titandioxid-Pigmente" (Kronos Information 6.1, 1978)の文献に記載されている。これによれば緻密な SiO_2 被膜の硫酸溶解性は、約10質量%より低いのが好ましい。

【0019】

顔料の総アルミニウム含分は、全顔料に対して Al_2O_3 として計算して最大2.4質量%、好ましくは最大2.0質量%、及びとりわけ Al_2O_3 が1.6~1.8質量%である。 Al_2O_3 が2.4質量%より高いアルミニウム含分は、プラスチック加工安定性の悪化、並びに目的生成物の特性悪化につながる。

30

【0020】

本発明による TiO_2 顔料粒子は外側に、 H -シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの化合物を少なくとも1つ含む有機層を有する。適切な H -シロキサンは例えば、ポリメチル水素シロキサンである。本発明の範囲においてシリコンオイルとは、例えばポリジメチルシロキサン、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{14}$ アルキル基を有するポリメチルアルキルシロキサン、又はポリメチルフェニルシロキサン、並びに例えば $\text{C}_2\sim\text{C}_{14}$ アルキル基を有するメチルアルキルシロキサン及びメチルフェニルシロキサンとの、ジメチルシロキサンベースのコポリマーと理解される。有機官能化されたポリシロキサンとは、本発明の範囲では、有機基、例えばアルキル基、アルコキシ基、ビニル基、又はアミノ基を有するポリシロキサンと理解される。しかしながらこの例示的な列挙は、本発明の制限と理解されるべきではない。

40

【0021】

本発明の特に好ましい態様では、有機層はポリメチル水素シロキサン及びポリジメチルシロキサンからなる。

【0022】

本発明による方法は、未処理の二酸化チタン粒子(TiO_2 基体)の水性懸濁液から出発する。この粒子は好ましくは、 TiO_2 製造のための塩素法(Chloridverfahren)に由

50

来し、好ましくはアルミニウムドーブされている。アルミニウムドーブは通常、 Al_2O_3 として計算して約0.8～1.5質量%であり、好ましくは Al_2O_3 が約1.2質量%である。

【0023】

二酸化チタン粒子の水性懸濁液は、当業者に公知の方法で攪拌ミルで粉碎する。粉碎前に例えば、pH値を約11に調整する。

【0024】

粉碎された懸濁液は攪拌槽に移し、約40～90℃、好ましくは60～80℃の温度に加熱する。引き続き、粒子にはバッチ法で緻密な SiO_2 被膜が、そして後続の Al_2O_3 被膜が備えられる。懸濁液にまずアルカリ金属ケイ酸塩を、ナトリウム水ガラス又はカリウム水ガラスの形で添加する。この添加は1段階、又は多段階で公知の技術法により行う。全顔料に対して好ましくは SiO_2 が0.5～5.0質量%、とりわけ SiO_2 が2.0～2.5質量%添加されている。pH値は引き続き、適切な物質の添加により約3～8、好ましくは約4に低下させる。当業者には、pH値低下のための相応して適切な物質、例えばHClは公知である。

【0025】

この後に Al_2O_3 前駆体化合物、例えばアルミン酸ナトリウムを懸濁液に添加する。この添加は1段階、又は多段階で公知の技術法により行う。好ましい実施態様は、酸性化合物、例えばHCl又は硫酸アルミニウムの並行添加による、固体のpH値範囲、好ましくは4～7の範囲でのアルカリ金属のAl化合物、例えばアルミン酸ナトリウムの添加である。好ましくは、全顔料に対して Al_2O_3 を0.1～約1.0質量%、とりわけ Al_2O_3 を0.2～0.6質量%添加する。必要に応じて引き続き、pH値を4～8、好ましくはNaOH/HClで、又はアルミン酸ナトリウム/硫酸アルミニウムで調整する。 Al_2O_3 の全量（基体のアルミニウムドーブを含む）は、全顔料に対して2.4質量%を越えないのが好ましい。

【0026】

引き続き、表面処理された TiO_2 顔料粒子を懸濁液の濾過により分離し、そしてフィルターケーキを任意で洗浄し、このフィルターケーキから水溶性塩を取り除く。その後で、この顔料を技術的に公知の乾燥機（例えばスプレー乾燥機、トレード乾燥機など）で乾燥させる。これに任意で、200～600℃の温度、好ましくは300～500℃の温度で、通常の装置、例えば回転管での熱処理が続く。

【0027】

引き続き、有機被膜を TiO_2 顔料粒子に施与する。有機被膜は、H-シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの少なくとも1つの化合物を含む。適切なH-シロキサンは例えば、ポリメチル水素シロキサンである。シリコンオイルとして使用可能なのは例えば、ポリジメチルシロキサン若しくは $C_2\sim C_{14}$ アルキル基を有するポリメチルアルキルシロキサン、又はポリメチルフェニルシロキサン、並びに例えば $C_2\sim C_{14}$ アルキル基を有するメチルアルキルシロキサン及びメチルフェニルシロキサンとの、ジメチルシロキサンベースのコポリマーである。適切な有機官能化されたポリシロキサンは例えば、ビニル基、アルキル基、アルコキシ基、又はアミノ基が官能化されたシランである。しかしながらこの例示的な列挙は、本発明の制限と理解されるべきではない。本発明の特別な態様では、ポリメチル水素シロキサン及びポリジメチルシロキサンを使用する。

【0028】

有機被覆は有利には、顔料微粉碎（通常は蒸気ジェットミルで行われる）の間に行うが、また有機被覆用の他の適切な装置で行うこともできる。蒸気ジェットミルによる有機被覆では、有機被覆物質を顔料と同時に蒸気ミルに導入する。完成顔料は炭素を、全顔料に対して好ましくは0.05～1質量%、とりわけ0.1～0.6質量%含む。

【0029】

同量の SiO_2 及び Al_2O_3 で表面被覆されたWO 2008/071382 A1に記載の TiO_2 顔料

10

20

30

40

50

と比較して、本発明により処理された顔料は、より良好なフィルターケーキ濾別性を有しており、これによってより高い濾過性能が実現可能となる。

【0030】

フィルターケーキ形成性濾過で達成可能な処理量のための基準としては、フィルターケーキ抵抗が適しており、これはV D Iガイドライン2762 (1997年2月)を援用して、実験室試験により測定できる。このような試験の構想と評価についての概観は、J.W. Tichy "Ausgelegt und optimiert. Genaue Filterversuche zur Fest-Fluessig-Trennung" (CITplus 10/2005, p. 62-63)に開示されている。一定圧力及び一定固体含分での濾過のためには、時間的な濾過経過の説明が通例である。図1は、本発明による方法を適用する際の濾過経過の一部を、WO 2008/071382 A1に記載された方法を適用する場合と比較して示す。直線は、濾過理論 (J.W. Tichy, p. 63参照)に従って、フィルターケーキ抵抗に比例して上昇する。つまり本発明による方法は、フィルターケーキ抵抗が僅かであることにより特徴付けられる。

10

【0031】

意外なことに本発明による製造される TiO_2 顔料粒子は濾別性が良好なだけでなく、これに加えて工業用プラスチック、とりわけポリカーボネートでの使用の際、プラスチックの光学特性又は熱安定性に関して、WO 2008/071382 A1に従って製造された顔料と比べて全く欠点がない (実施例4、及び比較例2参照)。

【0032】

内側から外側に向かって緻密な SiO_2 層、 Al_2O_3 層、及び有機層を有する二酸化チタン顔料粒子は、工業用プラスチック、とりわけポリカーボネートでの使用に良好に適しており、ここで前記有機層は、H-シロキサン、シリコンオイル、及び有機官能化されたポリシロキサンの群からの少なくとも1つの化合物を含み、ここで粒子の全 Al_2O_3 含分は、全顔料に対して最大2.4質量%である。

20

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明による方法を適用する際の濾過経過の一部を表す図である。

【0034】

実施例

以下に、本発明をいくつかの実施例に基づいて詳説するが、これらは本願発明を制限するものとして考慮してはならない。量の記載は特に記載のない限り、その都度 TiO_2 基体に対する。

30

【0035】

実施例1 (SiO_2 と Al_2O_3 でのみ被覆)

砂で粉砕した TiO_2 基体の水性懸濁液 (Al_2O_3 含分が約1.2質量%、塩素法で製造したもの、 TiO_2 濃度は 350 g/l)を 70°C で、 $NaOH$ によりpH値11に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 2.2質量%をナトリウム水ガラスとして添加した。15分の攪拌時間後、攪拌しながらpH値を70分以内に4に下げた。

【0036】

さらに15分の攪拌時間後、 Al_2O_3 0.4質量%をアルミン酸ナトリウムとして添加し、ここでpH値はHClの並行添加により4に保った。さらに15分の攪拌時間後、pH値はアルミン酸ナトリウムとして0.1質量%で5.5に調整した。

40

【0037】

さらに30分の攪拌時間後、 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。洗浄したフィルターペーストをトレード乾燥機で 160°C で乾燥させ、引き続き2時間、 420°C で熱処理した。

【0038】

比表面積 (BET) の試験のため、生成物を乳鉢ミル (Pulverisette) で 10 g/10分 で粉砕した。

【0039】

50

実施例 2

砂で粉碎した TiO_2 基体の水性懸濁液 (Al_2O_3 含分が約 1.2 質量%、塩素法で製造したもの、 TiO_2 濃度は 350 g/l) を 70°C で、 NaOH により pH 値 11 に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 2.2 質量% をナトリウム水ガラスとして添加した。15 分の攪拌時間後、攪拌しながら pH 値を 70 分以内に 4 に下げた。

【0040】

さらに 15 分の攪拌時間後、 Al_2O_3 0.4 質量% をアルミン酸ナトリウムとして添加し、ここで pH 値は HCl の並行添加により 4 に保つ。さらに 15 分の攪拌時間後、pH 値はアルミン酸ナトリウムとしての Al_2O_3 0.1 質量% で 5.5 に調整した。

【0041】

さらに 30 分の攪拌時間後、 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。洗浄したフィルターペーストをスプレー乾燥機で 110°C で乾燥させ、引き続き 2 時間、 420°C で熱処理した。熱処理された生成物を、引き続きポリメチル水素シロキサンを添加しながら、蒸気粉碎にかけた。 TiO_2 粒子の炭素含分は、顔料に対して 0.2 質量% であった。

【0042】

実施例 3

砂で粉碎した TiO_2 基体の水性懸濁液 (Al_2O_3 含分が約 1.2 質量%、塩素法で製造したもの、 TiO_2 濃度は 350 g/l) を 70°C で、 NaOH により pH 値 11 に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 2.2 質量% をナトリウム水ガラスとして添加した。15 分の攪拌時間後、攪拌しながら pH 値を 70 分以内に 4 に下げた。

【0043】

さらに 15 分の攪拌時間後、 Al_2O_3 0.4 質量% をアルミン酸ナトリウムとして添加し、ここで pH 値は HCl の並行添加により 4 に保つ。さらに 15 分の攪拌時間後、pH 値はアルミン酸ナトリウムとしての Al_2O_3 0.1 質量% で 5.5 に調整した。

【0044】

さらに 30 分の攪拌時間後、 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。この洗浄したフィルターペーストをトレー乾燥器で、 160°C で乾燥させた。引き続きポリメチル水素シロキサン (顔料に対して C が 0.3 質量%)、及びポリジメチルシロキサン (顔料に対して C が 0.1 質量%) を添加しながら、乾燥させた生成物を蒸気粉碎にかけた。 TiO_2 粒子の炭素含分は、顔料に対して 0.4 質量% であった。

【0045】

実施例 4

砂で粉碎した TiO_2 基体の水性懸濁液 (Al_2O_3 含分が約 1.2 質量%、塩素法で製造したもの、 TiO_2 濃度は 350 g/l) を 70°C で、 NaOH により pH 値 11 に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 2.2 質量% をナトリウム水ガラスとして添加した。15 分の攪拌時間後、攪拌しながら pH 値を 70 分以内に 4 に下げた。

【0046】

さらに 15 分の攪拌時間後、 Al_2O_3 0.4 質量% をアルミン酸ナトリウムとして添加し、ここで pH 値は HCl の並行添加により 4 に保つ。さらに 15 分の攪拌時間後、pH 値はアルミン酸ナトリウムとしての Al_2O_3 0.1 質量% で 5.5 に調整した。

【0047】

さらに 30 分の攪拌時間後、 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。この洗浄したフィルターペーストをトレー乾燥器で、 160°C で乾燥させた。引き続きポリメチル水素シロキサン (顔料に対して C が 0.3 質量%)、及びポリジメチルシロキサン (顔料に対して C が 0.3 質量%) を添加しながら、乾燥させた生成物を蒸気粉碎にかけた。 TiO_2 粒子の炭素含分は、顔料に対して 0.6 質量% であった。

【0048】

比較例 1

砂で粉碎した TiO_2 基体の水性懸濁液 (Al_2O_3 含分が約 1.2 質量%、塩素法で製

10

20

30

40

50

造したもの、 TiO_2 濃度は 350 g/l を 70°C で、 NaOH により pH 値 11 に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 2.2質量%をナトリウム水ガラスとして添加した。15分の攪拌時間後、攪拌しながら pH 値を70分以内に4に下げた。

【0049】

さらに15分の攪拌時間後、 NaOH で pH 値を7に調整した。 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。この洗浄したフィルターペーストをトレー乾燥器で、 160°C で乾燥させた。

【0050】

比表面積(BET)の試験のため、生成物を乳鉢ミル(Pulverisette)で $10\text{ g}/10$ 分で粉碎した。

【0051】

比較例2

TiO_2 基体の水性懸濁液(Al_2O_3 含分が約1.2質量%、塩素法で製造したもの、 TiO_2 濃度は 500 g/l)を、 NaOH により pH 値 11.5 に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 0.5質量%をナトリウム水ガラスとして添加した。引き続きこの懸濁液を垂直サンドミル(PM5型, Draiswerke GmbH)で 5 kg/h で粉碎した。

【0052】

引き続きこの懸濁液を水を用いて 350 g/l に希釈し、 70°C に加熱し、 SiO_2 1.7質量%をナトリウム水ガラスとして添加し、攪拌しながら HCl を用いて70分間のうちに pH 値4に調整した。

【0053】

さらに15分の攪拌時間後、 Al_2O_3 0.4質量%をアルミン酸ナトリウムとして添加し、ここで pH 値は HCl の並行添加により4に保った。さらに15分の攪拌時間後、 pH 値はアルミン酸ナトリウムとしての Al_2O_3 0.1質量%で5.5に調整した。

【0054】

さらに30分の攪拌時間後、 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。この洗浄したフィルターペーストをトレー乾燥器で、 160°C で乾燥させた。引き続きポリメチル水素シロキサン(顔料に対してCが0.3質量%)、及びポリジメチルシロキサン(顔料に対してCが0.1質量%)を添加しながら、乾燥させた生成物を蒸気粉碎にかけた。 TiO_2 粒子の炭素含分は、顔料に対して0.4質量%であった。

【0055】

比較例3

砂で粉碎した TiO_2 基体の水性懸濁液(Al_2O_3 含分が約1.2質量%、塩素法で製造したもの、 TiO_2 濃度は 350 g/l)を 70°C で、 NaOH により pH 値 11 に調整した。攪拌しながら、この懸濁液に SiO_2 2.2質量%をナトリウム水ガラスとして添加した。15分の攪拌時間後、攪拌しながら pH 値を70分以内に4に下げた。

【0056】

さらに15分の攪拌時間後、 Al_2O_3 1.9質量%をアルミン酸ナトリウムとして添加し、ここで pH 値は HCl の並行添加により4に保った。さらに15分の攪拌時間後、 pH 値はアルミン酸ナトリウムとしての Al_2O_3 0.1質量%で5.5に調整した。

【0057】

さらに30分の攪拌時間後、 TiO_2 懸濁液を濾過し、洗浄により水溶性塩を除去した。この洗浄したフィルターペーストをトレー乾燥器で、 160°C で乾燥させた。引き続きポリメチル水素シロキサン(顔料に対してCが0.3質量%)、及びポリジメチルシロキサン(顔料に対してCが0.3質量%)を添加しながら、乾燥させた生成物を蒸気粉碎にかけた。 TiO_2 粒子の炭素含分は、顔料に対して0.6質量%であった。

【0058】

試験方法

硫酸溶解性：

顔料の SiO_2 被覆の性質のための基準としては、硫酸溶解性試験を考慮する。500

10

20

30

40

50

mg の顔料を 25 ml の濃硫酸（96%）に入れた懸濁液を、60 分間 175℃ に維持する。濾過後に、濾液中の溶解した TiO_2 を、ICP 原子発光分光分析を用いて測定する。溶解した TiO_2 の濃度が減少するほど、顔料表面の SiO_2 被膜はより緻密である。

【0059】

BET による比表面積（Brunauer-Emmett-Teller）：

顔料の BET 表面積は Micromeritics 社の Tristar 3000 を用いて静的で容量的な原理に従い測定する。

【0060】

ポリカーボネートの光学特性及び体積流動指数

ポリカーボネートの加工安定性への、並びに目的生成物の特性への TiO_2 顔料の影響を試験するため、顔料着色レベルが TiO_2 顔料 5 質量% のポリカーボネート射出成形体を製造する。色の測定（ L^* 、 b^* ）、及び溶融粘度（MVR）の測定により、加水分解や酸化性の化学反応により引き起こされるポリマーの分子量変化について記述することができる。ポリカーボネートとしては、Makrolon 2408 を使用する。顔料とポリカーボネート粉末でプレミックスを 300 g 製造し、これを 1 時間真空炉（400 mbar）で 120℃ で乾燥させ、それから射出成形機（Arburg Allrounder 270U）で加工する。

【0061】

光学特性 L^* 及び b^* は、射出成形体について GretagMacbeth スペクトル計（ $d/8^\circ$ 、D65）で測定する。 L^* 値の減少若しくは b^* 値の増加は、ポリマー分子量の変化を示唆する。体積流動指数 MVR（MeIt Volume Rate）の測定は DIN EN ISO 1133 に従って、微粉砕されたポリカーボネート射出成形部材を用いて行うのだが、ただし 300℃ ではなく 280℃ で加熱する。MVR 値の増加は、ポリマー分解の増大、ひいては目的生成物の特性悪化を意味する。

【0062】

試験結果

【表 1】

表 1：顔料特性

顔料	硫酸溶解性（質量%）	BET [m ² /g]
実施例 1	4,4	8,6
比較例 1	12,6	10,3

【0063】

硫酸溶解性及び比表面積 BET に対する試験結果が表 1 に示してあり、 SiO_2 と Al_2O_3 で被覆された顔料（実施例 1）は、 SiO_2 のみで被覆された比較顔料（比較例 1）と比べてより緻密な被覆、ひいては改善された耐候性を有する。

【0064】

10

20

30

【表 2】

表2：ポリカーボネート特性

	L*	b*	MVR [cm ³ /10分]
実施例 2	97,8	2,1	10,9
実施例 3	98,0	1,7	10,8
実施例 4	98,0	2,0	10,6
比較例 2	98,1	1,7	10,8
比較例 3	97,7	2,8	13,0
KRONOS 2233	97,8	2,5	11,4
Makrolon 2408 天然	-	-	10,1

10

【0065】

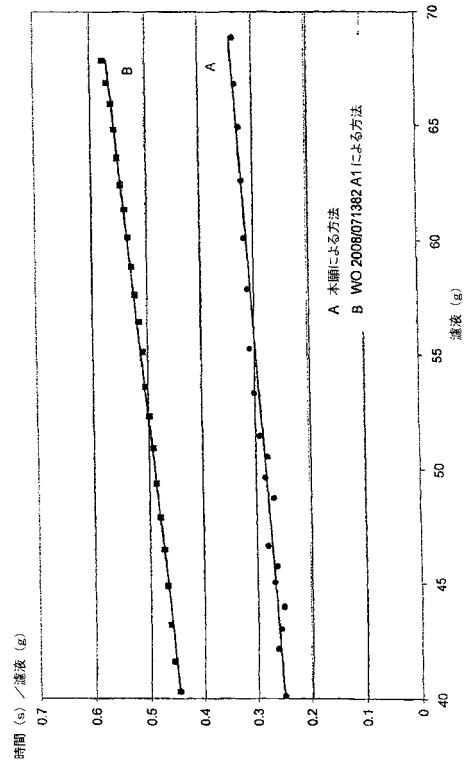
表 2 は、ポリカーボネート特性についての試験結果を示す。本発明による顔料で顔料着色されたポリカーボネート（実施例 2、3、4）の色調 b^* は、市販のポリカーボネート顔料 Kronos 2233 に比べてやや改善されており、体積流動指数 MVR についても同様である。サンドミルで表面処理された TiO_2 顔料（比較例 2）に比べて、本発明による顔料によって同じく良好なポリカーボネート特性が達成される。しかしながら顔料製造の際に、濾別性について利点がある（図 1 参照）。 Al_2O_3 含分が 2.4 質量% 超の顔料で顔料着色したポリカーボネート（比較例 3）は、光学特性（ b^* ）及び加工安定性（MVR）がより悪い。

20

【0066】

本発明による表面被覆を有する二酸化チタン顔料は、市販の顔料に比べてより耐候性であり、工業用プラスチック、とりわけポリカーボネートの加工安定性を改善する。無機表面被覆を施与するための本発明による方法は同時に、サンドミルでの被覆法に比べて、濾別性において利点を有する。

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/008219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/36

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 760 116 A1 (ISHIHARA SANGYO KAISHA [JP]) 7 March 2007 (2007-03-07) cited in the application page 8, paragraph 55 page 12, paragraph 73; table 7	1-14
X	DE 10 2006 029284 A1 (KRONOS INTERNAT INC [DE]) 27 December 2007 (2007-12-27) examples	1-14
X	DE 10 2006 059849 A1 (KRONOS INTERNAT INC [DE]) 19 June 2008 (2008-06-19) cited in the application page 2, paragraphs 3,10 page 3, paragraph 17-19 page 4, paragraph 21 - page 5, paragraph 31	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier document but published on or after the International filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

8 April 2010

Date of mailing of the International search report

19/04/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Besana, Sonia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/008219

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1760116 A1	07-03-2007	AU 2005257315 A1	05-01-2006
		WO 2006001330 A1	05-01-2006
		JP 2006037090 A	09-02-2006
		KR 20070024627 A	02-03-2007
		US 2007295244 A1	27-12-2007
DE 102006029284 A1	27-12-2007	WO 2007147515 A1	27-12-2007
		US 2007298059 A1	27-12-2007
DE 102006059849 A1	19-06-2008	AU 2007331700 A1	19-06-2008
		CN 101553539 A	07-10-2009
		EP 2102293 A2	23-09-2009
		WO 2008071382 A2	19-06-2008
		KR 20090099066 A	21-09-2009
		US 2008141905 A1	19-06-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/008219

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C1/36 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 760 116 A1 (ISHIHARA SANGYO KAISHA [JP]) 7. März 2007 (2007-03-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Absatz 55 Seite 12, Absatz 73; Tabelle 7	1-14
X	DE 10 2006 029284 A1 (KRONOS INTERNAT INC [DE]) 27. Dezember 2007 (2007-12-27) Beispiele	1-14
X	DE 10 2006 059849 A1 (KRONOS INTERNAT INC [DE]) 19. Juni 2008 (2008-06-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absätze 3,10 Seite 3, Absatz 17-19 Seite 4, Absatz 21 - Seite 5, Absatz 31	1-14
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. April 2010		19/04/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Besana, Sonia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008219

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1760116 A1	07-03-2007	AU 2005257315 A1	05-01-2006
		WO 2006001330 A1	05-01-2006
		JP 2006037090 A	09-02-2006
		KR 20070024627 A	02-03-2007
		US 2007295244 A1	27-12-2007
DE 102006029284 A1	27-12-2007	WO 2007147515 A1	27-12-2007
		US 2007298059 A1	27-12-2007
DE 102006059849 A1	19-06-2008	AU 2007331700 A1	19-06-2008
		CN 101553539 A	07-10-2009
		EP 2102293 A2	23-09-2009
		WO 2008071382 A2	19-06-2008
		KR 20090099066 A	21-09-2009
		US 2008141905 A1	19-06-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 シュテファン ペーター ブレース

ドイツ連邦共和国 ブアシャイト ビュルガーマイスター＝シュミット＝シュトラッセ 4 6

(72)発明者 リディア ドレーウス＝ニコライ

ドイツ連邦共和国 ケルン ホーフリヒター＝シュトラッセ 3

(72)発明者 フォルカー ユルゲンス

ドイツ連邦共和国 キルヒフンデム ハインスベルガー シュトラッセ 4 4

(72)発明者 ティノ クーン

ドイツ連邦共和国 ザンクト アウグスティン ノーベルシュトラッセ 7 8

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB09 CC01 CD03

4J037 AA18 AA22 AA25 CB23 DD05 EE03 EE29 EE46 EE47 FF02

FF22