



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 292 A1

4(51) C 09 C 3/06  
C 08 L 9/02

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 C / 265 230 8

(22) 13.07.84

(44) 22.01.86

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Matzen, Dirk, Dipl.-Ing.; Häußler, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Broza, Peter, Dipl.-Ing.; Renger, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Janowski, Frank, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung modifizierter nichtsilicatischer mineralischer oder synthetischer Füllstoffe

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung modifizierter nichtsilicatischer mineralischer oder synthetischer Füllstoffe, die anstelle kostenintensiver Rohstoffe zur Füllung von Polymeren bei Verbesserung deren Eigenschaften verwendet werden können. Ziel der Erfindung sind nichtsilicatische mineralische oder synthetische Füllstoffe, die einer Modifizierung mit reaktiven Haftvermittlern zugänglich sind. Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Modifizierung von nichtsilicatischen mineralischen oder synthetischen Füllstoffen, das einfach ist und in den Aufbereitungsprozeß der Mineralien bzw. der Synthese der Füllstoffe integriert werden kann und Produkte mit hoher Polymerverträglichkeit liefert. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Füllstoffe nichtsilicatische mineralische oder synthetische Materialien einem anorganischen Coating durch die Behandlung mit wäßrigen kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Lösungen mit mittleren Teilchendurchmessern von 5 bis 150 nm während der Naßklassierung oder Naßmahlung oder anderen Aufbereitungsprozessen und anschließend einem organischen Coating mit an sich bekannten reaktiven Haftvermittlern unterworfen werden und diese in Konzentrationen zwischen 0,1 bis 10 Ma.-% in einer festhaftenden Schicht enthalten.

## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung modifizierter nichtsilicatischer mineralischer oder synthetischer Füllstoffe zur Einsparung von Rohstoffen durch die Füllung von Polymeren sowie zur Verbesserung der Eigenschaften von Polymeren, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Füllstoffe nichtsilicatische mineralische oder synthetische Materialien einem anorganischen Coating durch die Behandlung mit wäßrigen kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen mit mittleren Teilchendurchmessern von 5 bis 150 nm während der Naßklassierung oder Naßmahlung bzw. nach anderen Aufbereitungsprozessen und anschließend einem organischen Coating mit an sich bekannten reaktiven Haftvermittlern unterworfen werden und diese in Konzentrationen zwischen 0,1 bis 10 Ma.-% in einer festhaftenden Schicht enthalten.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das anorganische Coating und organische Coating während der Aufbereitungsprozesse von Füllstoffen als Einstufenprozeß durchgeführt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter nichtsilicatischer mineralischer oder synthetischer Füllstoffe, die einer reaktiven Modifizierung mit organischen Haftvermittlern zugänglich sind.

Die Anwendung dieser Füllstoffe bezieht sich auf deren Einsatz zur Einsparung kostenintensiver Rohstoffe durch die Füllung von Polymeren sowie zur Verbesserung der Eigenschaften von Polymeren.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist seit langem bekannt, daß durch mineralische oder synthetische anorganische Substanzen als Füllstoffe die ökonomischen und/oder die mechanischen Eigenschaften von natürlichen oder synthetischen Polymeren verbessert werden können.

Durch den Einsatz eines breiten Spektrums unterschiedlicher Füllstoffe können die anwendungstechnischen Eigenschaften von Polymeren, die Elaste sowie Thermoplaste und Duroplaste darstellen können, weitgehend beeinflußt werden. Von besonderem Interesse als Füllstoffe sind neben den zahlreichen silicatischen Füllstoffen, wie zum Beispiel synthetische Kieselsäuren und Silicate, Schichtsilicate, Quarz, Glas und Alumosilicate sowie gefüllte Metalloxide, -hydroxyde oder -carbonate, nichtsilicatische mineralische Stoffe, wie Naturkreide, gemahlener Kalkstein (Calcit), Marmor oder Anhydrit.

Da nichtsilicatische Mineralien, wie Kreide, Calcit oder Anhydrit, in großen Lagerstätten vorkommen und relativ leicht aufzubereiten sind, erweist sich ihr Einsatz für Füllstoffe ökonomisch als besonders vorteilhaft.

Zur Einarbeitung größerer Mengen von Füllstoffen, die im allgemeinen hydrophile Oberflächen aufweisen, in hydrophobe bzw. unpolare Polymere ist es in der Regel erforderlich, durch eine Oberflächenmodifizierung deren Polymerverträglichkeit zu verbessern. Darüber hinaus sind von der Adhäsion Polymer-Füllstoff in der Grenzfläche die mechanischen Eigenschaften entsprechender Füllstoff-Polymerverbunde abhängig.

Zur Erhöhung der Polymerverträglichkeit von Füllstoffen sowie zur Erzielung einer verbesserten Grenzflächenadhäsion werden Haftvermittler eingesetzt. Das Wirkprinzip der Haftvermittler besteht darin, daß diese in der Regel über reaktive Gruppen verfügen, die mit den Silanolgruppen silicatischer Füllstoffe eine chemische Bindung eingehen und über weitere funktionelle Gruppen mit der entsprechenden Polymermatrix chemische Bindungen ausbilden oder wenigstens starke Wechselwirkungen ausüben. Typische Haftvermittler sind Organometallverbindungen, wie Organo-Silane, Organo-Titanate u. a.

Da die billigen mineralischen Füllstoffe auf der Basis von Metallcarbonaten oder Metallsulfaten über keine reaktiven Oberflächen, die OH-Gruppen aufweisen, verfügen, sind diese einer Modifizierung mit z. B. Organo-Silan-Haftvermittlern nicht zugänglich. Während daher die Silanisierung von natürlichen oder synthetischen silicatischen Füllstoffen zu gefüllten Kunststoffen mit verbesserten Eigenschaften führt, wird durch den Einsatz reaktiver Modifikatoren, wie z. B. Organo-Silan-Haftvermittlern, keine oder nur eine unwesentliche Verbesserung der Eigenschaften mit  $\text{CaCO}_3$ -Füllstoffen bzw. anderen nichtsilicatischen Füllstoffen gefüllten Polymeren erreicht. Diese Tatsache erweist sich als ein wesentlicher Nachteil bei der Entwicklung von Werkstoffen durch gefüllte Polymere bzw. bei der Herstellung gefüllter Kunststoffe auf der Basis billiger carbonatischer oder sulfatischer Mineralien, wie Kreide, Kalkstein oder Anhydrit.

Aus diesem Grunde sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, um die Oberfläche nichtsilicatischer mineralischer oder synthetischer Füllstoffe so zu modifizieren, daß eine Empfindlichkeit gegenüber reaktiven Haftvermittlern, vorzugsweise Organo-Silanen, resultiert.

Neben der Behandlung mit Phosphorsäure (JP 54037099) sind carbonatische Füllstoffe mit Aluminiumhydroxid (JP 54131619) und Silicaten gecoatet worden, um eine Silanol- bzw. Hydroxylgruppen aufweisende Füllstoffoberfläche, die gegenüber Silanen reaktiv ist, zu erhalten.

Während zur Anwendung von Carbonaten als Pigmente Coprezipitationen von Carbonaten und  $\text{SiO}_2$ , vorzugsweise zur Erhöhung des Weißgrades (US-PS 2.470.577, 2.865.781, 3.152.001, 3.443.890 und GB-PS 838.903) vorgeschlagen werden, wurden zur Silicat-Coating von mineralischen Carbonaten und Sulfaten in situ Fällungen von Metallsilicaten in Gegenwart der Füllstoffe durchgeführt, wie das z. B. in den US-PS 2.259.481, 2.259.482, 2.259.483, 4.167.423 und DE-OS 2524863 gezeigt wurde. Dabei erfolgt die Herstellung von Füllstoffen mit einer Oberflächenschicht von Metallsilicaten, indem zu einer wäßrigen Suspension des mineralischen Materials Alkalimetallsilikatlösungen zugesetzt werden, aus denen dann durch den Zusatz von Metallsalzen und gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren die entsprechenden Metallsilicate auf der Oberfläche des mineralischen Materials gefällt werden. Für die in Frage kommenden Metallsilicate wird ein breites Spektrum von Metallen angegeben. In den JP 52129751 und JP 52127791 wird z. B. die Abscheidung von Bleisilicat zur Modifizierung von Carbonat-Füllstoffen mit Silan-reaktiven Oberflächen beschrieben.

Ein weiteres Verfahren zur Coating von mineralischen Carbonaten mit  $\text{SiO}_2$  besteht in der Hydrolyse von Kieselsäureestern in Gegenwart von  $\text{CaCO}_3$ -Füllstoffen (JP 55113619). In der US-PS 4.374.178 ist die Verwendung von löslichen Silicaten, wie Na-ortho-Silicat, Na-meta-Silicat oder Natriumdisilicat, zur  $\text{SiO}_2$ -Coating von  $\text{CaCO}_3$  unter gleichzeitigem Zusatz von Silan-Haftvermittlern dargestellt worden.

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren zur Modifizierung anorganischer mineralischer Füllstoffe, deren Oberflächen keine reaktiven OH-Gruppen aufweisen, mit dem Ziel, einer Reaktion mit Haftvermittlern, wie z. B. Organo-Silanen, zu erreichen, weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Diese bestehen vor allem in den relativ komplizierten Verfahrensweisen, der schwer kontrollierbaren in situ Fällung von Metallsilicaten, in der erforderlichen pH-Wert-Kontrolle sowie der Verwendung kostenintensiver Substanzen, wie Metallsalzen oder Kieselsäureestern.

Weiter wird der an sich eine hohe Reinheit aufweisende carbonatische oder sulfatische Füllstoff durch Metallionen, z. B. bei der Coating mit Schwermetallsilicaten (JP 52129751, 52127791 oder DE-OS 2524863, US-PS 4.167.423) angereichert. Dies ist besonders unerwünscht, wenn Füllstoffe zur Füllung von Thermoplasten eingesetzt werden.

Durch den Einsatz von löslichen Alkali-Silicaten zur Coating von  $\text{CaCO}_3$  wird die Bildung größerer Aggregate des mit Silicaten umhüllten feinteiligen Carbonats begünstigt, so daß zusätzlicher Mahlaufwand erforderlich wird.

Schließlich erfordern alle bisherigen Verfahren den Einsatz feinteiliger mineralischer Materialien und können nicht in den Aufbereitungsprozeß anorganischer mineralischer oder synthetischer Füllstoffe, wie Calciumcarbonate- oder -sulfate, integriert werden, wodurch ein erheblicher ökonomischer Vorteil erreicht würde.

Aus den angegebenen Nachteilen resultiert die Feststellung, daß bisher keines der vorgeschlagenen Verfahren einer kommerziellen Nutzung zugeführt wurde.

#### **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung sind nichtsilicatische mineralische oder synthetische Füllstoffe, die einer Modifizierung mit reaktiven Haftvermittlern zugänglich sind und daher als Füllstoffe zur Verbesserung der Eigenschaften von Polymeren verwendet werden können.

#### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Modifizierung von nichtsilicatischen mineralischen oder synthetischen Füllstoffen, das einfach ist und in den Aufbereitungsprozeß der Mineralien bzw. der Synthese der Füllstoffe integriert werden kann und Produkte mit hoher Polymerverträglichkeit liefert, zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Füllstoffe nichtsilicatische mineralische oder synthetische Materialien einem anorganischen Coating durch die Behandlung mit wäßrigen kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen mit mittleren Teilchendurchmessern von 5 bis 150 nm während der Naßklassierung oder Naßmahlung oder anderen Aufbereitungsprozessen und anschließend einem organischen Coating mit an sich bekannten reaktiven Haftvermittlern unterworfen werden und diese in Konzentrationen zwischen 0,1 bis 10 Ma.-% in einer festhaftenden Schicht enthalten.

Es wurde überraschend gefunden, daß mit wäßrigen kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen behandelte mineralische nichtsilicatische Füllstoffe, wie Naturkreide, gemahlener Kalkstein oder Anhydrit, mit einer reaktiven Oberfläche ausgerüstet werden, die es erlaubt, organische Haftvermittler durch chemische Kupplung zu binden. Dabei ist besonders überraschend, daß die anorganische Coating mit kolloidalen Kieselsäurelösungen auch während des Aufbereitungsprozesses mineralischer Füllstoffe, vorzugsweise durch Naßmahlung, durchgeführt werden kann, wobei die notwendigerweise zugesetzten Dispersionshilfsmittel, in der Regel Alkaliphosphate, den Coatingsprozeß nicht stören.

Die Herstellung der durch ein anorganisches Coating mit kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen modifizierten und damit zur Reaktion mit Haftvermittlern befähigten mineralischen oder synthetischen Füllstoffe geschieht in einfacher Weise dadurch, daß diese in wäßriger Suspension unter Zusatz einer wäßrigen kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösung gerührt oder gemahlen werden und nach der Abtrennung von der überschüssigen  $\text{SiO}_2$ -Lösung gegebenenfalls einer sauren Waschung unterworfen werden. Dies erfolgt zweckmäßigerweise durch eine Dispersion des behandelten Füllstoffes in der 2 bis 10fachen Wassermenge bei pH-Werten zwischen 4 und 6. Anschließend wird das gecoatete Produkt durch Dekantieren oder Filtrieren abgetrennt und getrocknet. Die für das anorganische Coating einzusetzenden kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen sind durch ihre mittlere Teilchengröße gekennzeichnet. Für die erfindungsgemäße Lösung können kolloidale  $\text{SiO}_2$ -Lösungen mit mittleren Teilchendurchmessern von 5 bis 150 nm verwendet werden.

Dabei kann die Umhüllung der Füllstoffpartikel vollständig oder partiell erfolgen. Da im Sinne der erfindungsgemäßen Lösung eine Reaktivität der Füllstoffoberfläche gegenüber Haftvermittlern angestrebt wird, ist der Grad der Oberflächenbedeckung des Füllstoffes durch die kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen nicht erheblich, wenn überhaupt eine chemische Bindung von Haftvermittlermolekülen erfolgen kann, wie das auch bei nur partieller Umhüllung der Fall ist.

Die Kupplung der mit kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen gecoateten Füllstoffe mit einem reaktiven Haftvermittler, vorzugsweise Organo-Silanen, kann entweder durch den Zusatz dieser in Form von wäßrigen Lösungen oder Suspensionen zum dekantierten mit kolloidalem  $\text{SiO}_2$ -modifiziertem Füllstoff erfolgen, oder zu einem beliebigen Zeitpunkt mit dem getrockneten Produkt nach den bekannten Silanisierungsverfahren durchgeführt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden zur  $\text{SiO}_2$ -Coating von nichtsilicatischen mineralischen oder synthetischen Füllstoffen kommerzielle wäßrige kolloide  $\text{SiO}_2$ -Lösungen, die frei von Metallionen sind, verwendet.

Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, daß während des Naßmahlungsprozesses, in der Regel erforderlich zur Herstellung feinteiliger mineralischer Füllstoffe, der wäßrigen Kreidedispersion soviel einer kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Lösung zugesetzt wird, daß in bezug auf den Wassergehalt der Füllstoffdispersion eine 0,1- bis 3%ige Lösung resultiert.

Wird die  $\text{SiO}_2$ -Behandlung während des Naßmahls durchgeführt, so wird die Zeit durch die Zeitdauer der Mahlung bestimmt. Die erfindungsgemäß mit kolloidalem  $\text{SiO}_2$ -behandelten Füllstoffe werden zweckmäßigerweise mit einer verdünnten Säurelösung bei pH-Werten zwischen 4 bis 6 nachbehandelt. Dies kann z. B. durch Rühren oder Waschen mit einer 1- bis 2%igen Essigsäure erfolgen. Die Zeitspanne zwischen dem  $\text{SiO}_2$ -Coating und der sauren Nachbehandlung ist ohne Bedeutung, so daß beispielsweise der  $\text{SiO}_2$ -gecoatete Füllstoff über längere Zeit dekantiert werden kann und danach die saure Nachbehandlung erfolgen kann. Die Trocknung des dekantierten, filtrierte oder zentrifugierten Materials erfolgt nach bekannten Verfahren. Als Füllstoffe, die für die erfindungsgemäße Modifizierung in Frage kommen, sind alle nichtsilicatischen mineralischen oder synthetischen teilchen- oder faserförmigen Füllstoffe anzusehen.

Es handelt sich daher um nichtsilicatische Materialien, die nicht mit Coprezipitationen von silicatischen und nichtsilicatischen Materialien zu verwechseln sind.

Der durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugte  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist auch von silicatischen Verunreinigungen oder Beimengungen, wie Sand oder Quarz, die die genannten Füllstoffe gelegentlich aufweisen können, zu unterscheiden.

Die Menge des auf der Oberfläche der Füllstoffteilchen abgeschiedenen kolloidalen  $\text{SiO}_2$  kann zwischen 0,1 und 10 Ma.-% betragen. Sie ist dann ausreichend, wenn eine Empfindlichkeit der Oberfläche der entsprechenden Füllstoffe gegenüber reaktiven Haftvermittlern, bevorzugt Organo-Silanen, erzielt wird.

Als Haftvermittler (coupling agents) werden molekulare Brücken zwischen der Füllstoffoberfläche und einer polymeren Matrix bezeichnet. Man unterscheidet bifunktionelle Haftvermittler von monofunktionellen Haftvermittlern. Bifunktionelle

Haftvermittler weisen sowohl reaktive funktionelle Gruppen auf, die mit der Füllstoffoberfläche reagieren können, als auch funktionelle Gruppen, die mit den Polymeren eine chemische Bindung eingehen können, wie z. B. Vinyltriethoxysilan. Monofunktionelle Haftvermittler sind solche, die reaktive funktionelle Gruppen enthalten, die zur Füllstoffoberfläche gerichtet sind, während die zweite Gruppe oder Gruppierung mit der Polymermatrix in eine systemspezifische Wechselwirkung, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen von der Waals-Wechselwirkungen, oder Säure-Basen-Wechselwirkungen u. a. tritt, ohne jedoch chemische Bindungen auszubilden, wie z. B. Alkylchlorosilane oder Phenylchlorosilane.

Als Haftvermittler zur Modifizierung im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt Organo-Silane eingesetzt. Die allgemeine Formel



bezeichnet mit X die hydrlysierbaren funktionellen Gruppen, in der Regel Alkoxygruppen, wie z. B. Ethoxy- oder Methoxygruppen, während R eine über Kohlenstoffatome an das Si-Atom gebundene Gruppierung darstellt, die entweder organophil ist, wie im Fall monofunktionaler Alkylsilane, oder reaktiv ist mit der polymeren Matrix, wie z. B. Vinylsilan.

Die Modifizierung der Füllstoffe im erfindungsgemäßen Sinne umfaßt daher alle Organo-Silane, die mit der SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffoberfläche reagieren können. Eine Übersicht der zahlreichen Verbindungen vom Organosilan-Typ, die für diese Reaktion geeignet sind, ist in E. PLUEDDEMANN: Silan coupling agents, Plenum Publ. Corp., 1982, gegeben.

Auch Siliciumverbindungen vom Typ der Silazane oder deren funktionalisierten Derivate, wie z. B. Hexamethyldisilazan, sind zur Reaktion mit den erfindungsgemäß SiO<sub>2</sub>-gecoateten nichtsilicatischen mineralischen oder synthetischen Füllstoffen geeignet. Obwohl Haftvermittler vom Organo-Silan-Typ bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind auch andere Organo-Metall- bzw. Organo-Nichtmetallverbindungen, wie z. B. Organo-Titanate, Organo-Borate oder Organo-Phosphate sowie organische Zirkonium-Aluminiumverbindungen, die über hydrolysierbare bzw. OH-reaktive Gruppen verfügen, geeignet, mit der erfindungsgemäß SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffoberfläche zu reagieren und können somit als Haftvermittler im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

Zur Reaktion der entsprechenden Haftvermittler mit der SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffoberfläche werden diese einzeln oder im Gemisch verschiedener Haftvermittler gleichzeitig oder hintereinander in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen oder aber gelöst oder dispergiert in Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittel/Wasser-Gemischen mit dem Füllstoff in Berührung gebracht. Dies kann entweder nach der SiO<sub>2</sub>-Coatung, während oder nach der sauren Behandlung erfolgen oder auch nach der Trocknung des SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffes zu einem beliebigen Zeitpunkt nach den bekannten Verfahren erfolgen.

Die aufzubringende Konzentration des Haftvermittlers auf der Füllstoffoberfläche kann zwischen 0,1 und 10 Ma.-% liegen, wobei eine Konzentration von 0,5 bis 3 Ma.-% bevorzugt wird und ausreicht, um den gewünschten Modifizierungseffekt hervorzurufen. Die Zeitdauer der Berührung des SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffes mit dem oder den Haftvermittlern sowie die Temperatur der Behandlung, die bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis 373K erfolgen kann, sind keine kritischen Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung, daß sowohl die anorganische Modifizierung durch die SiO<sub>2</sub>-Coatung als auch die organische Modifizierung durch die Reaktion mit Haftvermittlern, z. B. durch Silanisierung, unmittelbar während der Aufbereitung der Füllstoffe durch Naßklassierung und/oder Naßmahlung ohne Zwischentrocknung durchgeführt werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der Weißgrad der anorganischen mineralischen Füllstoffe, die der SiO<sub>2</sub>-Coatung unterworfen werden, erhöht wird.

Dabei ist das Ausmaß der Verbesserung des Weißgrades der eingesetzten Füllstoffe von der Art des Ausgangsmaterials abhängig. Obwohl die Weißgraderhöhung kein Ziel der erfindungsgemäßen Lösung ist, tritt diese als ein zusätzlicher Vorteil auf.

Es ist darüber hinaus für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnend, daß nach der SiO<sub>2</sub>-Coatung der mineralischen oder synthetischen nichtsilicatischen Füllstoffe an den an der Oberfläche resultierenden OH-Gruppen alle chemischen Reaktionen durchgeführt werden können, die für silicatische Materialien bzw. SiO<sub>2</sub>, wie in K. UNGER: Porous Silica, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam 1979 oder R. ILLER: The Chemistry of Silica, J. Wiley, New York 1979, beschrieben worden sind.

Damit werden die Modifizierungsmöglichkeiten für nichtsilicatische Füllstoffe, obwohl der Einsatz von Haftvermittlern bevorzugt wird, im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens beträchtlich erweitert.

Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten nichtsilicatischen Füllstoffe besitzen ein weites Anwendungsgebiet. Sie können dabei in SiO<sub>2</sub>-gecoateter oder in SiO<sub>2</sub>-gecoateter und durch Haftvermittler bzw. anderen reaktiven Substanzen modifizierter Form eingesetzt werden.

Sie können daher als verstärkende Füllstoffe oder Pigmente in üblichen Kunststoffmassen, wie Kautschuken oder thermoplastischen und wärmehärtenden Harzen sowie in Farben, Anstrichmitteln und Lacken oder Druckfarben eingesetzt werden.

Die verbesserten Eigenschaften sind vielfältig und hängen jeweils von den angewendeten Füllstoffen, der gewählten erfindungsgemäßen Modifizierung sowie den entsprechenden Kunststoffen ab. Charakteristisch ist, daß bereits geringe Konzentrationen des anorganischen und/oder organischen Coatings anwendungstechnische Vorteile bzw. Verbesserungen der Eigenschaften beim Einsatz der erfindungsgemäß behandelten Füllstoffe hervorrufen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1:

100g naßgemahlene Naturkreide (mittlerer Teilchendurchmesser 3 µm) werden mit 600 ml Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler nach Zugabe von 30 ml 30%iger kolloid-disperser SiO<sub>2</sub>-Lösung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 15 nm bei 353 K für 2 Stunden gerührt. Danach wird die Flüssigkeit abdekantiert und nach Zusatz von 400 ml 2%iger Essigsäure wird die Füllstoffsuspension eine Stunde lang weitergerührt. Danach wird mit Wasser gewaschen und der Füllstoff durch Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt und bei 383 K getrocknet.

Die chemische Analyse ergibt einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 1,8% SiO<sub>2</sub>. Der Weißgrad beträgt 75,7% gegenüber 74,0% bei der Ausgangsprobe.

**Beispiel 2:**

Mit 100 g gemahlenem Kalkstein (Calcit, mittlere Teilchengröße  $3\ \mu\text{m}$ ) wird gemäß Beispiel 1 verfahren. Die  $\text{SiO}_2$ -Analyse ergibt einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 1,3% für den  $\text{SiO}_2$ -gecoateten Füllstoff. Der Weißgrad erhöht sich von 85,2% für die Ausgangsprobe auf 88% für die  $\text{SiO}_2$ -gecoatete Probe.

**Beispiel 3:**

100 g Anhydrit (mittlere Teilchengröße  $15\ \mu\text{m}$ ) werden gemäß Beispiel 1 behandelt. Aus der chemischen Analyse folgt ein  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 5,0 Ma.-%.

**Beispiel 4:**

Dieses Beispiel zeigt die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Modifizierung von Füllstoffen durch  $\text{SiO}_2$ -Coatung während des Prozesses zur Aufbereitung von Kreide.

12 kg einer vorklassierten Trockenkreide werden mit 8 kg Wasser und mit 12 g  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  als Dispergiermittel als 60%ige Kreidesuspension unter Zusatz von 400 g einer 30%igen kolloid-dispersen  $\text{SiO}_2$ -Lösung in einer Dispergiereinrichtung bekannter Art (Spindelmühle) 2 Stunden lang gemahlen. Nach Dekantieren über Nacht wird die überstehende Flüssigkeit abgenommen und durch Wasser ersetzt, dem 160 ml Essigsäure zugegeben wurden. Anschließend wird die Suspension für 2 Stunden intensiv gerührt.

Danach wird die  $\text{SiO}_2$ -gecoatete Kreide abgenütscht und der Filterkuchen einer thermischen Trocknung bis zu einer Restfeuchte von 0,2 Ma.-% unterworfen. Zuletzt erfolgt eine Pulverisierung. Die chemische Analyse weist eine  $\text{SiO}_2$ -Coatung von 3,2 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  aus.

Der pH-Wert der Kreide sowie die Teilchengrößen werden gegenüber der Nichtanwendung der  $\text{SiO}_2$ -Coatung nicht verändert.

**Beispiel 5:**

Dieses Beispiel zeigt die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Modifizierung von Füllstoffen durch  $\text{SiO}_2$ -Coatung und nachfolgender Reaktion mit einem Haftvermittler —  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan — während des Prozesses zur Aufbereitung von Kreide.

Mit einem Ansatz von 12 kg einer vorklassierten Kreide und 8 kg Wasser sowie 12 g  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  als Dispergiermittel wird gemäß Beispiel 4 verfahren. Jedoch werden nach der Zugabe von 160 ml Essigsäure während des Rührens 300 ml  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan zugegeben; danach wird der Prozeß gemäß Beispiel 4 fortgesetzt.

Die chemische Analyse weist neben 2,7 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  1,3% Stickstoff aus. Ein weiterer Nachweis für die erfolgte Aminosilanisierung der Kreide kann durch eine Farbreaktion mit einer Aufschlämmung des modifizierten Füllstoffes in einem Aceton/Wasser-Gemisch mit einer 10%igen Natriumnitroprussiat-Lösung erfolgen. Im Gegensatz zu einer Vergleichsprobe zeigt die modifizierte Füllstoffprobe eine Farbreaktion von purpurrot bis violett mit zunehmender Zeit.

**Beispiel 6:**

Dieses Beispiel zeigt die Hydrophobierung eines Kreide-Füllstoffes, hergestellt gemäß Beispiel 1 durch Silanisierung mit Hexamethyldisilazan in der Gasphase.

70 g eines mit  $\text{SiO}_2$ -gecoateten Kreide-Füllstoffes nach Beispiel 1 werden nach Trocknung bei 393 K in einem Kolben unter Anlegung eines Vakuums gerührt und auf 373–393 K erhitzt und mit Hexamethyldisilazan-Dampf behandelt, der durch einen zweiten, mit dem Reaktionskolben verbundenen und gleichfalls erwärmten Kolben, der Hexamethyldisilazan enthält, erzeugt wird. Jeweils nach 10 Minuten wird die Verbindung der Kolben geschlossen und der Reaktionskolben evakuiert, um den entstandenen Ammoniak zu entfernen. Nach viermaliger Wiederholung der Prozedur ist die Silanisierung abgeschlossen.

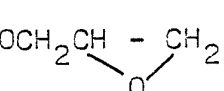
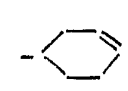
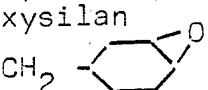
Auf diese Weise wird eine hydrophobierte Kreide erhalten, die von Wasser nicht benetzt wird und ein verbessertes Fließvermögen zeigt. Gegenüber einer Blindprobe weist die hydrophobierte Kreide einen Kohlenstoffgehalt von 1 Ma.-% auf. Nicht  $\text{SiO}_2$ -gecoatete Kreide, nach dem gleichen Verfahren behandelt, weist keine hydrophoben Eigenschaften auf, d. h. reagiert nicht mit Hexamethyldisilazan.

**Beispiel 7:**

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Silan-modifizierten Füllstoffen auf der Basis von Kreide, Calcit und Anhydrit,  $\text{SiO}_2$ -gecoatet gemäß den Beispielen 1–3 mit Lösungen von Organo-Silanen in Alkohol/Wasser-Gemischen.

70 g der  $\text{SiO}_2$ -gecoateten Füllstoffe nach Beispiel 1, 2 oder 3 werden in 200 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches (10:90) dispergiert und 6 ml des entsprechenden Silans hinzugegeben. Danach werden 2 bis 3 Tropfen Essigsäure zugesetzt und 30 Minuten gerührt. Nach weiterem 1stündigem Rühren wird der Feststoff abgesaugt, mit Methanol gewaschen und 2 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

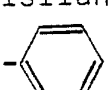
Folgende Silan-Konzentrationen werden auf den jeweiligen Füllstoffen erhalten:

Füllstoff	Silanisierung in Ma.-%		
	Kreide	Calcit	Anhydrit
SiO <sub>2</sub> -Coating in Ma.-%	1,7	1,3	5,1
Vinyltriethoxysilan ≡ Si - CH = CH <sub>2</sub>	2,1	6,8	0,7
γ-Glycidoxypropyltriethoxysilan ≡ Si - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH - CH <sub>2</sub> 	4,3	3,8	2,8
Cyclohexenylethyltriethoxysilan ≡ Si - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	3,6	1,5	1,2
β-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan ≡ Si - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - 	9,4	4,1	0,9

#### Beispiel 8:

Dieses Beispiel zeigt die Silanisierung der SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffe gemäß Beispiel 1 bis 3 mit Phenyltrichlorsilan in einem organischen Lösungsmittel.

150g der bei 383K getrockneten Füllstoffe nach Beispiel 1, 2 oder 3 werden in einem 2-l-Dreihalskolben in 500ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 88g Phenyltrichlorsilan 48 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die flüssige Phase abdekantiert und der Füllstoff mit Methanol gewaschen, abgesaugt und bei 393K getrocknet. Die erhaltenen Füllstoffe sind hydrophob und weisen folgende Silanisierungsgrade auf:

Füllstoff	Silanisierung in Ma.-%		
	Kreide	Calcit	Anhydrit
SiO <sub>2</sub> -Coating in Ma.-%	1,7	1,3	5,1
Phenylsilan ≡ Si - 	3,2	6,5	2,8

#### Beispiel 9:

Dieses Beispiel zeigt die Hydrophobierung SiO<sub>2</sub>-gecoateter Kreide mit Dichlordimethylsilan.

100g bei 473K getrocknete Kreide werden mit einer 10%igen Lösung von Dichlordimethylsilan in Tetrachlorkohlenstoff versetzt und unter Rückfluß 48 Stunden auf 350K erhitzt. Danach wird der Feststoff abdekantiert, mehrmals mit Methanol gewaschen und bei 353-363K getrocknet.

Der hergestellte Füllstoff wird von Wasser nicht benetzt.

**Beispiel 10:**

Dieses Beispiel zeigt die chemische Bindung der Organo-Silane an SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffen anhand des Füllstoff-Desorptionstests nach M. R. ROSEN, E. D. GOODARD: Polym. Eng. Sci. 20 (1980) 420. Der Füllstoff-Desorptionstest wird durchgeführt, indem 0,1 g modifizierter Füllstoff in reines Wasser mit einer Oberflächenspannung von 72,6 dyn/cm gegeben werden und der Abfall der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird. Durch die schnelle Desorption des physikalisch adsorbierten Silans wird die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt in Abhängigkeit von der Zeit. Die durch chemische Bindung an SiO<sub>2</sub>-gecoateten Füllstoffe gekoppelten Silane, die diese hydrophobieren, verursachen daher keine Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers.

Zeit Minu- ten	Vinyl- silan	DMCS	Füllstoff nach Beispiel 6 Hexamethyl- disilan	Beispiel 9 Dichlordi- methylsilan (DMCS)	Beispiel 7 Vinyl- silan
1	—	—	72	67,8	72,6
2	50	56	—	—	—
5	53	63	72	64,6	72,6
10	—	—	72	64,0	72,6
20	—	—	72	61,6	72,6
30	—	—	72	60,2	72,6