

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
16. August 2012 (16.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/107377 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/04 (2006.01) *C09C 1/42* (2006.01)
C09C 1/10 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER**
MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051917

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2012 (06.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011003829.9 9. Februar 2011 (09.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÜSGEN, Thomas**
[DE/DE]; Johannerstr. 32, 51065 Köln (DE).
NENNEMANN, Arno [DE/DE]; Königsberger Str. 16,
51469 Bergisch Gladbach (DE). **HITZBLECK, Julia**
[DE/DE]; Eigelstein 145, 50668 Köln (DE). **BREU, Josef**
[DE/DE]; Ludwigstr. 12, 95444 Bayreuth (DE).
HIRSEMANN, Dunja [DE/DE]; Lisztstr. 1, 95444
Bayreuth (DE). **DEINLEIN, Ramona** [DE/DE];
Jugendherbergsstr. 15, 91278 Pottenstein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: INORGANIC SURFACE-ACTIVE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung : ANORGANISCHE OBERFLÄCHENAKTIVE PARTIKEL UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel inorganic surface-active particles and to a method for producing same. The particles are based on nanoscale, plate-shaped, inorganic particles, which have an anisotropic polar structure having a different surface composition of the basal surfaces thereof, which are selectively functionalized.

(57) Zusammenfassung: Es werden neue anorganische oberflächenaktive Partikel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die Partikel basieren auf nanoskalige, plättchen formigen, anorganischen Partikeln, mit anisotroper polarer Struktur mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung ihrer Basalflächen, die selektiv funktionalisiert sind.



WO 2012/107377 A1

Anorganische oberflächenaktive Partikel und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft plättchenförmige, anisotrope, polare, anorganische Partikel, deren Basalflächen selektiv derart funktionalisiert sind, dass sie eine Tensidwirkung besitzen. Insbesondere werden die in ihrer chemischen Zusammensetzung verschiedenen Basalflächen polarer, anorganischer Partikel mit organischen bzw. anorganischen Molekülen hydrophiliert bzw. hydrophobiert. Dadurch kann die Wechselwirkung mit polaren, wässrigen bzw. unpolaren, organischen Stoffen gesteuert werden, um z.B. Emulsionen nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten oder Dispersionen von Feststoffteilchen in Flüssigkeiten zu stabilisieren oder eine Phasenvermittlung zwischen nicht miteinander mischbaren Polymeren zu erzielen.

US7781509 (B2) beschreibt die Funktionalisierung von Schichtsilikaten mit ungesättigten kationischen Verbindungen und einem Alkoxyamin. Diese voraktivierten Partikel werden dann mit einer Monomerlösung gemischt und die Polymerisation von der Schichtsilikatoberfläche aus gestartet. Eine selektive Funktionalisierung verschiedener Partikeloberflächen mit unterschiedlichen Verbindungen wird nicht beschrieben. Die Funktionalisierung soll lediglich die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und umgebender, homogenen Polymermatrix verbessern, nicht verschiedenen Polymerphasen kompatibilisieren.

US6986943 (B1) beschreibt die Funktionalisierung von Partikeln, u. a. Schichtsilikate inbegriffen Kaolinite, in mehreren Schritten. Dabei werden aber nicht unterschiedliche Partikeloberflächen selektiv funktionalisiert, sondern die Funktionalisierungen binden aufeinander an.

WO2009063257 (A2) beschreibt den Prozess zur Erzeugung von Mikrokapseln aus Tonpartikeln und einem Vernetzer zum Verkapseln von Wirkstoffen für die Landwirtschaft. Das Tonmaterial, bevorzugt Kaolin, wird mit Aminopropyltriethoxysilan oberflächenmodifiziert und in Wasser dispergiert. An der Phasengrenze einer Öl-in-Wasser-Emulsion reagieren die Tonpartikel mit dem in der organischen Phase gelösten Vernetzungsmittel und bilden dadurch eine vernetzte Mikrokapselhülle. Allerdings wird der Vorteil von 1:1-Schichtsilikaten zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nicht hervorgehoben. Stattdessen wird in der Erfindung röhrenförmiger Kaolin, Halloysit, bevorzugt, der aus aufgerollten Alumosilikat-Schichten besteht und daher nicht zwei unterschiedliche äußere Oberflächen aufweist.

JP09221316 beinhaltet ein Tonerde-Komposit aus einem 1:1-Schichtsilikat (bevorzugt Kaolin), das zunächst gespalten und dann mit einer Silan- oder Titanat-Haftvermittler oberflächenmodifiziert wird. Die Hauptanwendung für solche Komposite liegt in der Kontrolle der rheologischen Eigenschaften von Dispersionen (verdickender Effekt). Allerdings wird weder beansprucht noch ist in den Beispielen ein Hinweis darauf zu finden, dass beide Basalflächen selektiv funktionalisiert

- 2 -

und damit die Polarität der Tonpartikel angepasst wird, um die Dispersions- und/oder Emulsionsfähigkeit der Partikel zu erhöhen.

WO9843598 (A2) beschreibt die Anwendung eines organisch modifizierten Tonmaterials zur Stabilisierung von kosmetischen / pharmazeutischen Emulsionen, die zusätzlich Ascorbinsäure
5 beinhalten. Die Funktionalisierung der Tonmaterialien, bevorzugt Bentonit (mineralische Hauptkomponente ist das 2:1-Schichtsilikat Montmorillonit), erfolgt durch Ionenaustausch mit Ammoniumkationen.

US5362314 (A) beinhaltet einen Lack bestehend aus einer mit Tonmaterialien stabilisierten Emulsion von Bitumen, in der das Tonmaterial in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, den
10 Bitumen zu emulgieren, in Kombination mit einem kohäsionsfördernden Additiv, das aus der Gruppe bestehend aus Aminen, Amidoaminen und Mischungen daraus ausgewählt ist. Kaolin wird unter anderen Tonmaterialien genannt, doch der Vorteil von 1:1-Schichtsilikaten gegenüber 2:1-Schichtsilikaten, nämlich eine selektive und unterschiedliche Oberflächenmodifizierung beider Basalflächen vorzunehmen, wird nicht erwähnt. Stattdessen wird Attapulgit (ein Magnesium-
15 Aluminium-Phyllosilikat) bevorzugt. Das kohäsionsfördernde Agens wird nicht zur Funktionalisierung der Partikeloberfläche genutzt.

HU72477 beschreibt die Umwandlung von Nebenprodukten der Erdölraffinerie mit Alkylsulfonsäure in einer kolloidalen Lösung durch Behandlung mit einem emulgierenden
20 Katalysator nämlich natürlichen Silikatmineralien wie Bentonit oder Kaolin mit Kaliumstearat oder Triethanolamin als Peptisationsmittel.

FR845426 beinhaltet die Dispersion von Kohlenwasserstoffen, im Speziellen Teer, mit Kaolinit-Typen als Additiv. Dabei wird zusätzlich ein Emulsionshilfsmittel wie das Natriumsalz der sulfonierten Cetylalkohols oder höheren Alkoholen der Emulsion zugesetzt.

Keine der erwähnten Patentschriften schließt eine selektive, verschiedenartige Funktionalisierung
25 der chemisch unterschiedlichen Kaolinitoberflächen ein.

Das Konzept der asymmetrischen Präparation von Partikeln wird bis jetzt nur realisiert, indem symmetrische Partikel benutzt werden, um komplexe individuelle Modifikationen für jede basale Fläche eines symmetrischen Materials zu realisieren. In der Konsequenz wird also ein asymmetrisches Material aus einem symmetrischen Material unter großen Anstrengungen kreiert.
30 Solche Partikel werden Janus-Partikel genannt, die von de Gennes et al. [Rev.Mod.Phys. 1992, 64 645] beschrieben wurden.

Daher werden verschiedene Techniken angewandt, um Janus Partikel mit einer mannigfaltigen Gestalt und mit einer guten Kontrolle über die Größenverteilung zu generieren. Ein guter Überblick

über die bis dahin realisierten Methoden liefert eine Arbeit von Perro et al. [J.Mater.Chem. 2005, 15 3745] Hierbei werden verschiedene Maskierungstechniken, Techniken mit verschiedenen Flüssen von Polymerlösungen oder Feldern, sowie Mikrokontaktdruck und Techniken, die einen Kontakt mit der Grenzfläche ausüben, berücksichtigt.

5 Diese Maskierungstechniken oder gezielte Modifizierung an der Grenzfläche werden in zahlreichen Arbeiten näher beschrieben. Z.B. Paulus et al.[Langmuir 2010, 26 15945] realisierten die Synthese von Janus-Partikeln an einer Flüssig-Flüssig-Phasengrenze und Lee et al. [J.Am.Chem.Soc. 2005, 127 4122] an einer Luft-Flüssig-Grenzfläche. Hierbei werden Feststoffpartikel in diese Phasengrenze gebracht. Der flüssigen Phase wird ein Modifikator zugesetzt, der anschließend die
10 an der Phasengrenze befindlichen Feststoffpartikel gezielt einseitig modifiziert. Die Maskierung der anderen basalen Fläche des Feststoffpartikels wird hierbei durch die beabsichtigte Unlöslichkeit des Modifikators in der anderen flüssigen Phase erreicht. Eine ähnlich Innovation wurde von Lin et al. [ACS Appl.Mater.Interfaces 2010, 2 3185] an einer Fest-Flüssig-Phasengrenze umgesetzt, wobei hier Partikel in ein Polymersubstrat eingebettet oder adsorbiert wurden und im Anschluss
15 auf diese einseitig aufgepfropft wurde. Anschließend konnte die zweite Seite der Partikel modifiziert werden. Eine gezielte Ausnutzung einer polaren Struktur, wie in der hier beschriebenen Neuerung, ist bei diesen Ansätzen jedoch nicht gegeben. Love et al. [Nano Lett. 2002, 2 891] und viele andere nutzen eine andere Möglichkeit aus, um aus einem symmetrischen Partikel einen asymmetrischen zu generieren. Dabei werden Partikel auf einer Oberfläche abgeschieden und
20 einseitig mit einer Goldschicht bedampft. Allerdings werden bei all diesen Methoden wiederum symmetrische Partikel über Verfahren, die einen Scale up nicht zulassen, in asymmetrische Partikel umgewandelt, was in keinem Widerspruch zu der hier beschriebenen Neuerung steht.

Eine weitere wichtige Methode um Janus-Partikel zu synthetisieren sind mikrofluide Techniken, wobei zwei parallel verlaufende Polymerlösungen z.B. unter Einfluss des elektrischen Felds von
25 Roh et al. [Nat.Mater. 2005, 4 759] verspritzt werden. Eine andere, wenn gleich auch ältere Methode zur Synthese von Janus-Partikeln auf Basis von Di-Block-Co-Polymeren unter Ausnutzung der Phasensegregation ist von Walther et al. [Soft Matter 2008, 4 663] beschrieben worden. Daneben wurde die gezielte Synthese von Janus-Partikeln basierend auf ausgesuchten anorganischen Materialien realisiert. [Nano Lett. 2005, 5 1689] Allerdings sind die inhärenten
30 Schwierigkeiten diese Techniken in einer voraussagbaren Art und Weise zu kontrollieren und einen „Scale up“ der Technik hin zu großen Mengen zu realisieren, limitierend für einen weitläufigen Einsatz der zuvor genannten Methoden und damit des Materials. Obwohl viele Vorschritte im Bezug auf die Fabrikation von isotropen oder isotrop modifizierten Materialien gemacht wurden, besteht weiterhin das Problem, dass die strukturelle und funktionelle Komplexität des Materials,
35 die anisotrope Strukturen und eine anisotrope chemische Zusammensetzung besitzen, sehr limitiert ist bezüglich dessen, was in der Anwendung gebraucht wird. Daher soll der Unterschied zu dieser

Neuerung, die den Ansatz der gezielten Benutzung von polaren, anisotropen Partikel verfolgt, neben den oben schon genannten Beispielen herausgestellt werden.

Diese Janus-Partikel können z.B. zur Stabilisierung von Emulsionen genutzt werden. Solche feststoffstabilisierten Emulsionen, so genannte „Pickering Emulsionen“, wurden durch Pickering schon 1907 entdeckt. In den folgenden Jahrzehnten wurden die Stabilisierung von Emulsionen durch das Einbringen von Feststoffpartikeln in die Grenzflächen zweier sich nicht mischbarer Flüssigkeiten weiter entwickelt und theoretisch untersucht. [Phys.Chem.Chem.Phys. 2007, 9 6298] Bei diesen Untersuchungen wurde zwar die Benetzbarkeit von Partikeln betrachtet, aber die strukturelle Gegebenheit dieser sowie deren Modifikation wurden nicht untersucht.

Wang et al. [J. Colloid Interface Sci. 2004, 274, 625] betrachteten Pickering Emulsionen auf Basis von Kaolinit. Es konnte durch Beimengung eines Koemulgator eine Reduktion der Grenzflächenspannung an einer Öl-Wasser-Phasengrenze und damit eine Grenzflächenaktivität beobachtet werden. Bei diesen Untersuchungen wurde Kaolinit jedoch nur als negativ geladenes Partikel angesehen und nicht gezielt zu modifiziertes Partikel mit polarer Struktur genutzt. Von Masliyah et al. [J.Colloid Interface Sci. 2002, 252, 409] wurden darüber hinaus zahlreiche Untersuchungen von Emulsionen mit Kaolinit durchgeführt. Allerdings handelte es sich dabei um mit Asphalten (Polycyclen) modifizierten Kaolinit, wodurch sich ein klarer, struktureller Unterschied zu den in diesem Patent beschriebenen Inhalten zeigt. Auf die Art und die strukturellen Auswirkung der Modifikation wurde nicht näher eingegangen. Auch die polaren, Janus-artigen Eigenschaften von Kaolinit blieben unerwähnt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, plättchenförmige Partikel bereitzustellen, die über den sogenannten Pickering-Effekt hinaus Emulsionen / Vermengungen nicht miteinander mischbarer Phasen gegen Segregation zu stabilisieren. Dazu wird ein Verfahren benötigt, das die unterschiedliche Zusammensetzung und damit chemische Reaktivität von Basalflächen anisotroper, polarer, anorganischer Partikel gezielt ausnutzt, um diese selektiv mit organischen Molekülen zu funktionalisieren, um die Hydrophilie / Hydrophobie der unterschiedlichen Oberflächen gezielt einzustellen. Die Ausnutzung der Anisotropie der verwendeten Ausgangsstoffe und Funktionalisierung in Dispersion ist vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, isotrope Partikel aufwändig einseitig zu modifizieren, wozu die Partikel z.B. an eine Phasengrenzfläche gebracht und dort funktionalisiert werden.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe der beschriebenen Erfindung, mit den erfindungsgemäß selektiv funktionalisierten Partikeln Emulsionen nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten oder Dispersionen von Feststoffteilchen in Flüssigkeiten zu stabilisieren oder eine Phasenvermittlung zwischen nicht miteinander mischbaren Polymeren zu erzielen.

Vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik ist, dass zu den erfindungsgemäßen Partikeln keine zusätzlichen Additive wie organische Tenside als Phasenvermittler eingesetzt werden müssen, die gegebenenfalls die Eigenschaften des resultierenden Produkts negativ beeinflussen, da sie oft nicht langzeitstabil sind oder durch Umwelteinflüsse abgebaut werden. Des Weiteren ist es durch die Verwendung der erfindungsgemäßen, funktionalisierten Partikel nicht notwendig, hydrophobe Polymerpartikel einer Polymerdispersion selbst mit ionischen Gruppen zu funktionalisieren, um sie in polaren Medien zu dispergieren. Nachteil dieses derzeit genutzten bekannten Verfahrens ist die Anwesenheit vieler Gegenionen in der Dispersion, die zum Beispiel in Dispersionslacken unter anderem zu einem verminderten Korrosionsschutz dieser Lacke führen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass als Ausgangsstoff für solche Partikel mit Tensid- bzw. phasenvermittelnder Wirkung plättchenförmige Teilchen von anisotropen, polaren, anorganischen Materialien benutzt werden, deren Basalflächen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Um vermittelnde Eigenschaften zu besitzen, sollten diese Partikel unterschiedliche Oberflächen mit Kompatibilität zu den verschiedenen zu vermischenden Phasen besitzen. Dazu werden die Ausgangsstoffe in Dispersion selektiv oberflächenmodifiziert, um zum Beispiel die Hydrophilie / Hydrophobie der unterschiedlichen Oberflächen gezielt einzustellen. Die plättchenförmige Morphologie der Partikel führt dazu, dass ein großer Anteil der Gesamtoberfläche dieser Teilchen auf die gegenüberliegenden, chemisch unterschiedlichen Basalflächen entfällt.

Gegenstand der Erfindung sind demnach plättchenförmige, anorganische Partikel, mit anisotroper Kristallstruktur und mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung ihrer Basalflächen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine ihrer Basalflächen selektiv mittels organischer oder anorganischer Verbindungen, die insbesondere polar oder ionisch sind, und die an die Basalfläche kovalent und/oder ionisch gebunden sind, funktionalisiert ist, sodass die Partikel eine Tensidwirkung aufweisen.

Als Ausgangsstoff für derartige Partikel eignen sich alle bekannten anisotropen, polaren, anorganischen Materialien insbesondere mit Wurtzitstruktur, bevorzugt, aber nicht darauf beschränkt solche aus der Reihe: Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Cadmiumtellurid, Galliumnitrid, Silberiodid oder bestimmte 1:1 Schichtsilikate, insbesondere Kaolinit, deren Basalflächen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Bevorzugter Ausgangsstoff für derartige Partikel sind 1:1 Schichtsilikate, besonders bevorzugt Kaolinit.

Besonders bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die beiden basalen Oberflächenschichten eine verschiedene Elementarzusammensetzung aufweisen und beide funktionalisiert sind.

- 6 -

Bevorzugt weisen die Partikel einen Durchmesser mit einem Zahlenmittel im Bereich von 1 bis 15 µm und eine Schichtdicke mit einem Mittelwert von 50 bis 80 nm auf.

Zur Funktionalisierung der Basalflächen werden insbesondere Katechole, Alkohole, Dirole, Polyole, Phosphinoxide, Phosphine, Alkene, Amine, Ammonium- und Phosphoniumverbindungen, bevorzugt Katechole und/oder Alkylammoniumverbindungen, besonders bevorzugt Cholin und/oder primäre Alkylammoniumverbindungen, eingesetzt.

Bevorzugt werden plättchenförmige Partikel von Schichtsilikaten als Ausgangsstoff für die beschriebenen, phasenvermittelnden Partikel verwendet, deren Basalflächen sich in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Besonders bevorzugt wird Kaolinit verwendet.

Kaolinit ist ein polares, anisotropes 1:1-Schichtsilikat. Das bedeutet, die Basalflächen sind unterschiedlich terminiert, eine trägt negativ geladene Si_2O_5 -Tetraederschichten, die andere Aluminol-Gruppen. Diese verschiedenartige chemische Zusammensetzung führt allein schon zu einer unterschiedlichen Hydrophilie und chemischen Reaktivität der Oberflächen. Aufgrund dessen lassen sich die Basalflächen unterschiedlich funktionalisieren, um die Hydrophilie, Hydrophobie und damit die Polarität zu erhöhen und / oder die Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix auf der einen Seite und den dispergierten Partikeln bzw. Emulsionströpfchen zu beeinflussen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Partikel, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersion von plättchenförmigen, anorganischen Partikeln, mit anisotroper Kristallstruktur und mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung ihrer Basalflächen in einem wässrigen Dispergiermedium erzeugt wird, der Dispersion ein Funktionalisierungsmittel aus der Reihe: Alkohole, Dirole, Polyole, Phosphinoxide, Phosphine, Alkene, Amine, Katechole und organische Kationen, bevorzugt Cholin, oder kationische Verbindungen mit hydrophoben Kohlenstoffketten, insbesondere Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen zugegeben wird, die Mischung intensiv gerührt wird und die funktionalisierten Partikel, insbesondere durch Zentrifugation, isoliert und gegebenenfalls anschließend bei erhöhter Temperatur wärmebehandelt werden.

Die Wärmebehandlung wird bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C, bevorzugt von 30 bis 150 °C und besonders bevorzugt von 40 bis 80 °C durchgeführt.

Eine bevorzugte Ausführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergierung der Partikel unter Verwendung eines Rotationsmischers nach dem Rotor/Stator-Prinzip erfolgt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Stabilisierung von Emulsionen nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten und die Phasenvermittlung zwischen nicht miteinander mischbaren

- 7 -

Polymeren. Bevorzugt werden hier Emulsionen von Polymeren in Lösungsmitteln, besonders Emulsionen von hydrophoben Polymeren in wässrigen Lösungsmitteln stabilisiert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der hier beschriebenen neuen Partikel als Dispergierhilfsmittel, insbesondere zur Herstellung und Stabilisierung von Emulsionen, insbesondere von Öl in Wasser- oder Wasser in Öl-Emulsionen.

Gegenstand der Erfindung ist noch die Verwendung der hier beschriebenen neuen Partikel als Phasenvermittler für Polymermischungen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der hier beschriebenen neuen Partikel als Dispergierhilfsmittel für Polymerdispersionen, bevorzugt für Polyurethandispersionen,

Hauptaspekt der Erfindung ist die Ausnutzung des Janus-Charakters von 1:1 Schichtsilicaten und anderen plättchenförmigen, polaren, anisotropen, anorganischen Partikeln, die in den oben genannten Veröffentlichungen nicht erbracht wurde. Wie aus eigenen Untersuchungen eindeutig hervorgeht, ist beispielsweise eine gezielte Modifikation der verschiedenartigen Basalflächen eines 1:1 Schichtsilicats in einer Dispersion realisierbar, während dies für ein 2:1 Schichtsilicat oder andere nicht-polare, anisotrope Partikel nicht zutrifft.

Schichtsilikate sind aus Lagen einer Si_2O_5 -Tetraederschicht und Oktaederschichten aufgebaut, in denen ein Kation, vor allem Aluminium, Eisen und Magnesium oktaedrisch von Hydroxid bzw. Sauerstoff umgeben ist. Dabei kann sowohl eine Si_2O_5 -Tetraederschicht mit einer Oktaederschicht (Zweischicht- oder 1:1-Schichtsilikat) als auch zwei Tetraederschichten mit einer Oktaederschichten (Dreischicht- oder 2:1-Schichtsilikat) verbunden sein. Zweischichttonminerale sind ungeladen; die einzelnen Schichten werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Durch isomorphe Substitution mit trivalenten Ionen in der Tetraederschicht kann eine negative Ladung generiert werden, die durch Gegenkationen an der tetraedrischen Basalfläche ausgeglichen wird. Folglich ist der wichtige strukturelle Unterschied für die phasenvermittelnde Eigenschaft eines 1:1-Schichtsilicats, dass es somit zwei unterschiedlich ausgeprägte basale Oberflächen besitzt. Der kristallographische Aspekt der Verzwillingung ist bei Kaoliniten nicht zu beobachten. Darüber hinaus kann durch unterschiedliche Modifikation dieser beiden basalen Flächen der Benetzungsgrad noch entscheidend verändert und auf die jeweiligen Medien abgestimmt werden. Dies ist bei einem 2:1-Schichtsilicat nur sehr aufwändig möglich. Diese wichtige Neuerung, die Partikel schon vor Einbringen in die Grenzfläche gezielt für die zu emulgierenden Medien abzustimmen, wurde bis dato im Stand der Technik noch nicht beschrieben.

- 8 -

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele, welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, näher erläutert.

Beispiele**Beispiel 1 : Modifizierung der Schichtsilikate mit Catechol**

300 mg des zu modifizierenden Schichtsilikats (Kaolinit, Hectorit und Montmorillonit) werden in ethanolischer Lösung mit 0.23 mmol eines Catechols versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 60 °C für 18 Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wird der modifizierte Kaolinit 10 mal mit je 50 ml Ethanol waschen, um oberflächlich adsorbiertes Catechol zu beseitigen, und anschließend bei 60 °C getrocknet.

Beispiel 2 : Modifizierung der Schichtsilikate mit Alkylammoniumketten

5 g des zu modifizierenden Schichtsilikats (Kaolinit, Hectorit und Montmorillonit) werden mit 100 ml verschiedener 0,1 M Alkylammonium-Lösungen aus primärem Alkylammonium unterschiedlicher Kettenlänge (mit Alkyl = C3-Alkyl, C6-Alkyl, C9-Alkyl, C12-Alkyl, C16-Alkyl) versetzt und gerührt. Anschließend werden die Suspensionen bei 8000 rpm zentrifugiert und mehrmals mit Wasser ionenfrei gewaschen. Das modifizierte Schichtsilicat wird bei 60 °C getrocknet.

Beispiel 3 : Modifizierung der Kaolinite mit Catechol und Alkylammoniumketten

5 g des nach Beispiel 1 catechol-modifizierenden Kaolinites werden mit 100 ml verschiedener 0,1 M Alkylammonium-Lösungen aus Alkylammonium unterschiedlicher Kettenlänge (mit Alkyl = C3-Alkyl, C6-Alkyl, C9-Alkyl, C12-Alkyl, C16-Alkyl) versetzt und gerührt. Anschließend werden die Suspensionen bei 8000 rpm zentrifugiert und mehrmals mit Wasser ionenfrei gewaschen. Das zweifach modifizierte Kaolinit wird bei 60 °C getrocknet.

Beispiel 4 : Nachweis der Modifizierung der Oktaederseite von Kaolinit mit Catechol:

Um die Modifizierung der Oktaederseite von Kaolinit nachweisen zu können, benötigt man eine sehr sensitive Methode, da die reine Partikeloberfläche im Vergleich zu dem Partikelvolumen vergleichsweise sehr klein ist. Daher kann eine Modifikation mit reinem Catechol nicht mittels Standardmessverfahren nachgewiesen werden. Daher wird ein Catechol synthetisiert, das einen NMR-aktiven Linker trägt, der eine hohe NMR Empfindlichkeit und eine hohe natürliche Häufigkeit besitzt. Dazu werden 300 mg Kaolinit in ethanolischer Lösung mit 0.23 mmol eines Catechols, das einen Phosphor-Linker trägt, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 60 °C für 18 Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das modifizierte Kaolinit 10 mal mit je 50 ml Ethanol gewaschen, um oberflächlich adsorbiertes Catechol zu beseitigen, und anschließend bei 60 °C getrocknet. Die Analyse der Modifikation erfolgt mittels Festkörper NMR. Die NMR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem Avance II 300 Spektrometer unter Magic-Angle-Spinning (MAS) bei einer korrespondierenden Larmor-Frequenz von 121,5 MHz mit einer Rotationsfrequenz von 12,5 kHz aufgenommen. Dabei werden die Proben in Standard-4 mm

ZrO₂-Rotoren und in Standard-Doppelresonanz MAS-Probenkopf (Bruker) vermessen. Die Signale werden auf eine 85 % H₃PO₄ – Lösung als Referenz bezogen. Bei der Messung des ³¹P Spektrums des modifizierten Kaolinit ist zweifelsfrei ein Signal zu identifizieren, das bei der Vermessung des reinen (unmodifizierten) Kaolinit nicht auftritt. Dieses Signal kann eineindeutig dem Phosphorlinker des benutzten Catechol zugewiesen werden.

Beispiel 5 : Modifizierung der Tetraederseite von Kaolinit mittels Komplexbildungen

300 mg Kaolinit werden in einer wässrigen Lösung der Komplexbildung Ru(bpy)₃²⁺ unterschiedlicher Konzentration dispergiert. Die Lösungen werden eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der gefilterte Überstand der Lösung mittels UV-Vis Spektroskopie bei einer Wellenlänge von 453 nm vermessen. Aus der Differenz zur entsprechenden Stammlösung kann eine maximale Adsorption von 2,0 mval/100g Kaolinit bestimmt werden. Auf diese Weise kann die Adsorption des Komplexbildung an die Kaolinitoberfläche quantitativ nachgewiesen werden. Außerdem ist mit bloßem Auge zu erkennen, dass Ru(bpy)₃²⁺ aufgrund seines hohen Adsorptionskoeffizienten die Kaolinitpartikel einfärbt.

Strömungspotential Messungen beweisen, dass das vor der Modifikation negative Potential der Kaolinitpartikel durch den Zusatz der Komplexbildungen betragsmäßig verkleinert wird und bei entsprechendem Elektrolythintergrund auch umgeladen werden kann. Zetapotentialmessungen der Proben vor und nach der Modifikationen zeigen ein deutlich vermindertes Zetapotential. Weitere Strömungspotentialmessungen mit verschiedenen an- bzw. organischen Kationen, die alle eine Reduktion des Potentials aufzeigen, belegen dass Kationen im Allgemeinen vermögen Kaolinit zu modifizieren.

Beispiel 6 : Nachweis der beidseitigen Modifikation der Kaolinitpartikel

Wie in Beispiel 3 gezeigt, können Kaolinitpartikel beidseitig, also auf der Oktaederseite und der Tetraederseite, modifiziert werden. Diese zweifach modifizierten Kaolinitpartikel werden mit TOF-SIMS time-of-flight Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (TOF-SIMS) untersucht. Dazu werden die Kaolinitpartikel auf einer Gold bzw. Si-Oberfläche aufsedimentiert aus einer sehr verdünnten Lösung. Dadurch kommt es zu einer geordneten Ausrichtung, die gezielt eine Abscheidung der modifizierten Kaolinitpartikel hereinführt. Hierbei scheiden sich die modifizierten Kaolinitpartikel auf der Goldoberfläche mit der Tetraederseite zu dieser gewandt ab. Die Massefragmente, die mit Hilfe der SIMS nachgewiesen werden, können nur dem Catecholmodifikator der sich auf der nach oben gewandten Seite der Partikel befinden, zugeordnet werden. So ist der Phosphor auf den Partikel zu identifizieren, während ein Ru-Massesignal des Modifikators der Tetraederseite nicht messbar ist. Auf der Siliziumoberfläche hingegen scheiden sich alle Partikel so ab, dass die Tetraederseite von der Oberfläche abgewandt ist, während die Oktaederseite zum Substrat zeigt. Dadurch können deutlich das Ruthenium des Komplexbildung

auf der Oberfläche der Kaolinitpartikel identifiziert werden, während kein Phosphorsignal auf der Partikeloberfläche zu identifizieren ist. Durch die selektive Abscheidung der beidseitig modifizierten Kaolinitpartikel können somit eindeutig die jeweilige und vor allem die selektive Modifikation der Oktaeder- bzw. Tetraederseite nachgewiesen werden.

5 **Beispiel 7 : Herstellung der Emulsionen**

Zur Herstellung der Emulsionen wird jeweils eine 2 Gew.-%-ige wässrige Suspension der nach Beispiel 1, Beispiel 2 oder Beispiel 3 funktionalisierten Partikel hergestellt. 25 mL dieser Suspension werden mit jeweils 3 mL, 7 mL, 10 mL, 13 mL, 17 mL und 20 mL Öl versetzt. Dabei handelte es sich um Paraffin- oder Siliconöl. Die Suspensionen mit den entsprechenden Ölteilen werden auf einer Heizplatte für 1 Stunde bei 60°C in einem verschraubbaren Glasgefäß gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Proben zur weiteren Homogenisierung mit einem Dispergierer (Ultra-Turrax®) bei 15500 rpm für 1 Minute behandelt. Die Proben werden nach 2 Tagen beurteilt.

Bei allen Emulsionen handelt es sich um Öl-in-Wasser-Emulsionen. Die Öltröpfchen werden dabei von den Schichtsilicatpartikeln ummantelt. Die Ölphase besitzt eine geringere Dichte und schwimmt daher oben auf. Trotz der adsorbierten Schichtsilicatpartikel an der Öl-Wasser Grenzfläche rahmen die von Silicatpartikeln stabilisierten Öltröpfchen auf. Es handelt sich also um eine Öl-in-Wasser Emulsion, die an der Wasserphase aufschwimmt. Eine Ölphase kann in den meisten Fällen kaum wahrgenommen werden, da die Feststoffpartikel die Ölphase völlig emulgieren. Je nach Grenzflächenaktivität des Feststoffs wird der in wässriger Phase vorgelegte Feststoff nahezu völlig an der Grenzfläche benötigt.

Die hergestellten Emulsionströpfchen sind in Wasser stabil. Gibt man die Emulsionströpfchen in Wasser so rahmen diese auf. Die aufgerahmten Tröpfchen sind sehr stabil. Werden die Emulsionströpfchen allerdings in Öl gegeben, sind nach einiger Zeit keine Tröpfchen mehr zu erkennen und der organophilisierte Feststoff ist im Öl dispergiert. Dadurch entsteht eine Trübung der Ölphase. Die Wasserphase hingegen ist sehr klar, da der Feststoffanteil der die Öltröpfchen der Emulsion ummantelt hat nicht in die Flüssigkeitsphase übergeht. Es handelt sich also bei den hergestellten Emulsionen eindeutig um Öl-in-Wasser-Emulsionen, die je nach Tröpfchen-Durchmesser aufrahmen.

30 **Beispiel 8 : Emulsionsstabilisierung durch Alkylammonium-modifizierte Schichtsilikate**

Bei der Modifikation von Hectorit und Montmorillonit mit Alkylammoniumketten werden beide basale Flächen hydrophobisiert. Damit wird die Tendenz der Benetzung mit Wasser sehr gering und die funktionalisierten 2:1-Schichtsilikate gehen in die organische Phase über, in der sie suspendiert vorliegen. Bei hohen Schichtsilikat-Konzentrationen in dieser organischen Phase aber sedimentieren die Partikel, sinken über die Öl-Wasser-Grenzfläche hinweg ab und bilden ein

Sediment am Boden des Probengefäßes. Bei Verlängerung der Kohlenstoffkette nimmt die Benetzung mit der organischen Phase zu. Bei einer beidseitigen Modifizierung werden dadurch die Partikel immer schlechter durch Wasser benetzt und dafür mehr in der Öl-Phase stabilisiert.

Bei Kaolinit hingegen wird nur eine basale Fläche durch die Alkylammoniumketten modifiziert und somit wird die Hydrophobisierung nur auf einer basalen Fläche durchgeführt. Dies führt zu einer anhaltenden Grenzflächenaktivität der derart modifizierten Partikel. Im Gegensatz zu den Proben mit Hectorit und Montmorillonit ist die Wasserphase bei den Mischungen mit Kaolinit nicht eingetrübt, sondern klar und es zeigt sich kein oder kaum Sediment. Diese bedeutet, dass die Grenzflächenaktivität der mit Alkylammoniumketten modifizierten Kaolinite-Partikel viel größer ist als die der Hectorit- oder der Montmorillonit-Partikel.

Des Weiteren zeigen Auflichtmikroskopbilder der Emulsionen, die mit Alkylammonium-modifiziertem Schichtsilicat, Wasser und Siliconöl hergestellt wurden, sehr unterschiedliches Verhalten. Während die durch Kaolinit stabilisierten Emulsionen eine sehr homogene Größenverteilungen der Emulsionströpfchen zeigen, sind die durch Montmorillonit und Hectorit stabilisierten Emulsionen sehr polydispers. Darüber hinaus sind in den Proben mit den 2:1-Schichtsilikate Areale zu erkennen, die keine Emulsionströpfchen aufweisen und nur aus agglomeriertem Feststoff bestehen. Dies bedeutet, dass durch die Modifizierung von Hectorit und Montmorillonit zum Teil ein Transfer des modifizierten Feststoffs in die organische Phase geschieht, zum anderen Teil wird der Feststoff in die Öl-Wasser-Grenzfläche gebracht, doch keine echte Stabilisierung von Öl-Tröpfchen in der Wasserphase realisiert, wie es im Fall der modifizierten Kaolinitpartikel geschieht.

Beispiel 9 : Emulsionsstabilisierung durch Cholin-modifizierte Schichtsilikate

Die Modifizierung mit Cholin führt zu einer partiellen Hydrophilierung der Silicatoberfläche, da die positive Ladung des quaternisierten Stickstoffs an das Schichtsilicat ankert. Hierbei findet bei den 1:1-Schichtsilikaten (Kaolinite) aufgrund ihrer strukturellen Natur nur eine einseitige Modifizierung der Silicatoberfläche statt, während bei den 2:1-Schichtsilicaten (Hectorite, Montmorillonite) beide Basalflächen modifiziert werden.

Mit den Cholin-modifizierten Schichtsilikaten werden Emulsionen mit Paraffinöl hergestellt. Die mit modifiziertem Kaoliniten hergestellte Probe zeigt sich eine deutliche Aufrahmung der Wasser-in-Öl-Emulsion. Durch die Kaolinitpartikel bzw. durch die modifizierte Kaolinitoberfläche kommt es jedoch zu keiner Brechung der Emulsion und diese bleibt für Monate stabil. Die Wasserphase zeigt eine leichte Trübung. Sediment ist kaum zu erkennen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Emulsionen, die mit modifizierten Montmorilloniten und Hectoriten hergestellt wurden, dass die aufgerahmte Emulsion bricht. Dadurch entsteht ein deutlich kleinerer

Anteil an der aufgerahmten Emulsion im Vergleich zu der mit Kaoliniten hergestellten Emulsion. Die beidseitig hydrophil modifizierten Partikel bewirken also keine Stabilisierung der Emulsion, wodurch sich eine klare Ölphase ausbildet. Lediglich im Falle der Hectoritproben mit sehr geringen Ölanteilen von 3 mL und 7 mL kommt es zu keiner vollständigen Brechung der Emulsion. Die sehr kleineren Montmorillonit und Hectorit Partikel bleiben sedimentationsstabil in der Wasserphase, während sich die restliche Partikel als Sediment absetzen. Dies ist an einem ausgeprägten Sedimentanteil zu erkennen.

Insgesamt ist festzuhalten, dass eine hydrophile Modifizierung eines 2:1 Schichtsilicats die Fähigkeit zur Emulsionsbildung verschlechtert, da das Schichtsilicat keine Tendenzen mehr zeigt, mit der unpolaren Ölschicht eine Grenzfläche auszubilden. Es ist daher energetisch günstiger, wenn der mit Cholin modifizierte Montmorillonit und Hectorit in der Wasserphase verbleibt, während der mit Cholin modifizierte Kaolinit, der sich durch seine einseitige Modifikation auszeichnet, immer noch die Fähigkeit besitzt eine aufgerahmte Öl in Wasser Emulsion zu stabilisieren.

Beispiel 10 : Viskositätsmessung der mit Schichtsilikaten stabilisierten Emulsionen

Siliconöl-Wasser-Emulsionen mit Hectoriten und Kaoliniten, die durch Dodecylammonium modifiziert wurden, werden exemplarisch am Rheometer vermessen. Hierbei wird in einer Platte-Platte-Geometrie eine sehr geringe Scherrate von 100 s^{-1} appliziert und die Viskosität der Emulsionen vermessen.

Die Viskosität der mit Hectorit stabilisierten Emulsion ist mit ca. 134 mPas doppelt so groß wie die der mit Kaolinit stabilisierten Emulsion, die eine Viskosität von ca. 64 mPas besitzt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die aufgerahmten Emulsionen mit modifizierten Hectoriten als Stabilisator keine definierten Emulsionströpfchen aufweisen, sondern z. T. aus Aggregaten bestehen bzw. die Emulsionströpfchen untereinander dreidimensional vernetzt sind, wie die auflichtmikroskopische Untersuchung der Partikel aus Beispiel 8 zeigt.

Bei der mit Dodecylammonium-modifizierten Kaoliniten stabilisierten Emulsionen handelt es sich jedoch um eine Emulsion mit einer definierten Tröpfchengröße, die keine Vernetzung der Öl-Tröpfchen untereinander aufweist, da sie ein sehr gutes Fließverhalten besitzen. Dies bedeutet, dass die Grenzflächenaktivität der modifizierten Kaolinitpartikel sehr hoch ist, da sie sich bevorzugt in der Grenzfläche aufhalten und keine bevorzugten Kartenhausstrukturen in einer Phase ausbilden.

Die modifizierten Hectoritpartikel hingegen neigen zu einer Agglomeration zwischen den einzelnen Öl-Tröpfchen.

Beispiel 11 : Komprimierung der Emulsionen im Gravitationsfeld

Siliconöl-Wasser-Emulsionen mit Hectoriten und Kaoliniten, die durch Dodecylammonium modifiziert wurden, werden in einem Rotor einer Zentrifugalkraft ausgesetzt. Die Proben werden dazu in einem transparenten Gefäß senkrecht zur Rotationsachse r bewegt und währenddessen in

zeitlichen Abständen die Transmission der Probe an bestimmten Punkten des Probengefäßes gemessen. Die Emulsionen enthalten viel Feststoff und setzen damit die Transmission deutlich gegenüber reinem Öl oder Wasser herab. Zu Beginn der Messung werden alle Gefäße mit reiner Emulsion gefüllt, was einer Transmission im gesamten gemessenen Bereich von 0 % entspricht.

Die Transmissionsmessung wurde nach 30 Sekunden und 30 Minuten bei einer Geschwindigkeit von 3000 rpm realisiert. Hierbei ist zu erkennen, dass bei der mit funktionalisierten Kaoliniten stabilisierten Emulsion schon nach 30 Sekunden größere Bereiche in der Messzelle vorhanden sind, die eine hohe Transparenz aufweisen. In diesen Bereichen befindet sich keine Emulsion mehr, sondern eine reine Öl- bzw. Wasserphase entsteht. Es kann eine deutliche Komprimierung der Emulsionsschicht beobachtet werden. Durch mäßiges Schütteln lässt sich aber eine homogene Emulsion wiederherstellen.

Bei den mit funktionalisierten Montmorilloniten und Hectoriten versetzten Emulsionen zeigt sich allerdings selbst nach 30 min bei 3000 rpm noch eine ausgedehnte Öl-Wasser-Mischphase. Hiermit kann die Vernetzung und Agglomeration von Montmorillonit- und Hectoritpartikeln zwischen einzelnen Öl-Tröpfchen bestätigt werden und somit ihre im Vergleich zu Kaolinit geringere Grenzflächenaktivität. Daher eignet sich Kaolinit nicht nur besser zur Verkapselung von organischen Phasen, sondern zeigt auch durch Anlegen einer Zentrifugalkraft eine bessere Freisetzung dieser.

Beispiel 12 : Vergleichendes Beispiel: Silikonöl-Wasser-Emulsionsen mit unmodifizierten Schichtsilikaten

Entsprechend der Vorgehensweise aus Beispiel 7 werden auch Silikonöl-Wasser-Emulsionen mit unmodifizierten Schichtsilikaten (Kaolinit, Hectorit und Montmorillonit) hergestellt.

Bei Hectorit und Montmorillonit ist die Tendenz zur Phasenvermittlung bei dem System Silikonöl-Wasser nicht ausgeprägt. Deswegen befindet sich sehr wenig Feststoff in der Öl-Wassergrenzfläche und es werden nur sehr große Öltröpfchen stabilisiert, die jedoch über den Zeitraum von mehreren Tagen vollständig kollabieren. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den mit Kaolinit stabilisierten Proben mit Silikonöl eine wesentlich größere Tendenz zur Phasenvermittlung. Die basale Tetraederfläche weist mit dem Silikonöl eine gewisse chemische Ähnlichkeit auf während die andere basale Fläche des Kaolinit eine gute Benetzbarkeit mit Wasser besitzt. Dadurch zeigt sich eine relativ gut Stabilisierung der Öl-in-Wasser-Emulsion selbst ohne selektive Modifikation der Basalflächen mit organischen Molekülen. Die aufgerahmte Emulsion, die durch Kaolinit stabilisiert ist, erweist sich über Monate stabil. Jedoch ist deutlich bei allen Proben zu erkennen, dass ein Feststoffanteil der wässrigen Phase von 2 Gew.-% nicht vollständig in der Grenzfläche platziert werden kann.

Beispiel 13: Phasenvermittler einer Polymermischung (PS/PMMA) durch beidseitig modifizierte Kaolinitpartikel

Zunächst wird hierzu die Grenzflächenspannung der beiden Kaolinitbasalflächen auf die der Polymermischung Polystyrol (PS) / Polymethyl Methacrylat (PMMA) abgestimmt. Dazu werden PMMA Ketten auf die Oktaederseite des Kaolinites aufgepfropft, indem 200 mg des Copolymers Poly-(2(2,3-Dihydroxy-Benzoyloxypropyl)methylmethacrylat)₄₆-*stat*- methylmethacrylat₄₆ in 50 ml THF mit 1 g Kaolinit analog zu Beispiel 1 zur Reaktion gebracht wird. Durch mehrmaliges Waschen mit THF wird der modifizierte Kaolinit von überschüssigem, nicht gebundenem Copolymer befreit und anschließend bei 60 °C getrocknet.

Die tetraederische Kaolinitbasalfläche wird analog zu Beispiel 2 durch Kationenaustausch mit Poly(2-Dimethylaminoethylmethacrylat)₉₂-*block*-Polystyrol₆₀₇-Kationen (1g/l Lösung) in einer angesäuerten Wasser/THF-Mischung (5:1; pH=5.5) modifiziert. Die Partikel flocken aus, da durch diese Modifikation das Zetapotential der tetraedrischen Basalfläche gegen null reduziert wird.

Die beidseitige Modifikation kann mittels ¹³C Festkörper-NMR, Infrarotspektroskopie (IR) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) nachgewiesen werden. Sowohl im IR-Spektrum als auch im ¹³C-NMR sind deutliche Banden bzw. Signale zu erkennen, die eineindeutig von der Modifikation durch die oberflächlich aufgepfropften Copolymere verursacht werden. Mit TGA kann bestimmt werden, dass die Modifikation beider Basalflächen ca. 5 Gew.-% der gesamten Probe ausmacht. Daraus lässt sich ableiten, dass die gesamten Basalflächen mit Polymerketten belegt sind. Die Selektivität der Modifizierung auf oktaedrischer bzw. tetraedrischer Basalfläche kann durch die unterschiedlichen Ergebnisse aus den Stabilitätsmessungen der verschiedenen modifizierten Kaolinit suspensionen in Wasser und THF nachgewiesen werden.

Die beidseitig modifizierten Kaolinitpartikel werden in eine 17 Gew.-%-ige PS-PMMA 3-7-Polymerlösung in THF eingebracht und zur besseren Dispergierung für 15 Minuten bei 40 °C mit Ultraschall agitiert. Anschließend wird aus dieser Lösung ein dünner Film gerackelt und nach Trocknung mittels REM untersucht. Eine deutliche Anordnung der modifizierten Partikel in der PS-PMMA-Grenzfläche ist zu erkennen. Diese Anordnung in der Grenzfläche kann bei unmodifiziertem Kaolinit nicht beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die selektive Modifizierung der Kaolinitbasalflächen mit den jeweiligen Phasen der Polymermischung eine stark verbesserte Grenzflächenvermittlung bewirkt.

Patentansprüche

1. Plättchenförmige, anorganische Partikel, mit anisotroper polarer Kristallstruktur und mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung ihrer Basalflächen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine ihrer Basalflächen selektiv mittels organischer oder anorganischer Verbindungen, die an die Basalfläche kovalent und/oder ionisch gebunden sind, funktionalisiert ist, sodass die Partikel eine Tensidwirkung aufweisen.
2. Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel Kristallstrukturen vom Wurtztyp aufweisen.
3. Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf einem Material ausgewählt aus der Reihe: 1:1-Schichtsilikate, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Cadmiumtellurid, Galliumnitrid oder Silberiodid aufgebaut sind.
4. Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese auf 1:1-Schichtsilikaten insbesondere auf Kaolinit basieren.
5. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden basalen Oberflächenschichten eine verschiedene Elementarzusammensetzung aufweisen und beide funktionalisiert sind.
6. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Durchmesser mit einem Zahlenmittel im Bereich von 1 bis 15 µm besitzen und eine Schichtdicke mit einem Mittelwert von 50 bis 80 nm aufweisen.
7. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit einem Mittel aus der Reihe: Katechole, Amine, Alkohole, Diole, Polyole, Phosphinoxide, Phosphine, Alkene, Amine und/oder Ammonium- und Phosphoniumverbindungen, bevorzugt mit Katecholen und/oder Alkylammoniumverbindungen, besonders bevorzugt mit Cholin und/oder primären Alkylammoniumverbindungen, funktionalisiert sind.
8. Verfahren zur Herstellung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersion von nanoskaligen, plättchenförmigen, anorganischen Partikeln, mit anisotroper Kristallstruktur und mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung ihrer Basalflächen in einem wässrigen Dispergiertmedium erzeugt wird, der Dispersion ein Funktionalisierungsmittel aus der Reihe: Alkohole, Diole, Polyole, Amine, Katechole, bevorzugt Cholin, oder kationische Verbindungen mit hydrophoben Kohlenstoffketten, insbesondere Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen zugegeben wird, die Mischung intensiv gerührt wird und die

- 17 -

funktionalisierten Partikel, insbesondere durch Zentrifugation, isoliert und gegebenenfalls anschließend bei erhöhter Temperatur wärmebehandelt werden.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C, bevorzugt von 30 bis 150 °C und besonders bevorzugt von 40 bis 80 °C durchgeführt wird.
10. Partikel hergestellt nach einem der Ansprüche 8 bis 9.
11. Verwendung der Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 10 als Dispergierhilfsmittel, insbesondere zur Herstellung und Stabilisierung von Emulsionen, insbesondere von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen.
- 10 12. Verwendung der Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 10 als Phasenvermittler für Polymermischungen.
13. Verwendung der Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 10 als Dispergierhilfsmittel für Polymerdispersionen, bevorzugt Polyurethandispersionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/04 C09C1/10 C09C1/42
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 practicable, 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	US 2009/246529 A1 (BHATTACHARYA SUMAN KUMAR [IN] ET AL) 1 October 2009 (2009-10-01) paragraphs [0012] - [0091] tables 1-5	1-11,13
X	US 3 211 565 A (BUNDY WAYNE M) 12 October 1965 (1965-10-12) column 1, line 9 - column 3, line 50 tables 1-3	1-13
X	US 2 697 699 A (COHN MORRIS I) 21 December 1954 (1954-12-21) column 1, line 16 - column 3, line 32 examples 1-3 tables 1,2	1-13
	-/-	



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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" 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

2 May 2012

Date of mailing of the international search report

14/05/2012

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

Marino, Emanuela

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/051917

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 867 752 A (GEORGIA KAOLIN CO) 10 May 1961 (1961-05-10) column 1, line 11 - column 2, line 78 examples 1,2 -----	1-13
X	US 2 982 665 A (WILCOX JAMES R) 2 May 1961 (1961-05-02) column 1, line 15 - column 5, line 75 examples 1-4 -----	1-7, 11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009246529	A1	01-10-2009	
		AU 2009228982 A1	01-10-2009
		CA 2717098 A1	01-10-2009
		CN 101981136 A	23-02-2011
		EP 2105469 A1	30-09-2009
		EP 2254954 A1	01-12-2010
		JP 2011520590 A	21-07-2011
		KR 20100137484 A	30-12-2010
		US 2009246529 A1	01-10-2009
		US 2011021799 A1	27-01-2011
		WO 2009118421 A1	01-10-2009
US 3211565	A	12-10-1965	
		DE 1185750 B	21-01-1965
		GB 956317 A	22-04-1964
		US 3211565 A	12-10-1965
US 2697699	A	21-12-1954	NONE
GB 867752	A	10-05-1961	
		DE 1494070 A1	22-05-1969
		GB 867752 A	10-05-1961
		US 3080256 A	05-03-1963
US 2982665	A	02-05-1961	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C1/04 C09C1/10 C09C1/42 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter 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	US 2009/246529 A1 (BHATTACHARYA SUMAN KUMAR [IN] ET AL) 1. Oktober 2009 (2009-10-01) Absätze [0012] - [0091] Tabellen 1-5 -----	1-11,13
X	US 3 211 565 A (BUNDY WAYNE M) 12. Oktober 1965 (1965-10-12) Spalte 1, Zeile 9 - Spalte 3, Zeile 50 Tabellen 1-3 -----	1-13
X	US 2 697 699 A (COHN MORRIS I) 21. Dezember 1954 (1954-12-21) Spalte 1, Zeile 16 - Spalte 3, Zeile 32 Beispiele 1-3 Tabellen 1,2 ----- -/--	1-13
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Mai 2012		14/05/2012
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 Bediensteter Marino, Emanuela

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 867 752 A (GEORGIA KAOLIN CO) 10. Mai 1961 (1961-05-10) Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 78 Beispiele 1,2 -----	1-13
X	US 2 982 665 A (WILCOX JAMES R) 2. Mai 1961 (1961-05-02) Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 5, Zeile 75 Beispiele 1-4 -----	1-7, 11-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2009246529	A1	01-10-2009	AU	2009228982 A1	01-10-2009
			CA	2717098 A1	01-10-2009
			CN	101981136 A	23-02-2011
			EP	2105469 A1	30-09-2009
			EP	2254954 A1	01-12-2010
			JP	2011520590 A	21-07-2011
			KR	20100137484 A	30-12-2010
			US	2009246529 A1	01-10-2009
			US	2011021799 A1	27-01-2011
			WO	2009118421 A1	01-10-2009

US 3211565	A	12-10-1965	DE	1185750 B	21-01-1965
			GB	956317 A	22-04-1964
			US	3211565 A	12-10-1965

US 2697699	A	21-12-1954	KEINE		

GB 867752	A	10-05-1961	DE	1494070 A1	22-05-1969
			GB	867752 A	10-05-1961
			US	3080256 A	05-03-1963

US 2982665	A	02-05-1961	KEINE		
