(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 296 T2** 2005.08.11

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 873 377 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 296.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/18941**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 940 882.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/020001**
(86) PCT-Anmeldetag: **27.11.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **05.06.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.10.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **01.09.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.08.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C09C 1/36**
C09C 3/12

(30) Unionspriorität:
565852 **01.12.1995** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, DK, ES, FI, GB, LI, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Millennium Inorganic Chemicals, Inc., Hunt Valley, Md., US

(74) Vertreter:
Henkel, Feiler & Hänzel, 81675 München

(72) Erfinder:
WEBER, Leon, Baltimore, US; KOSTELNIK, J., Robert, Ellicott City, US; WHEDDON, Charles, Brimsby, South, GB

(54) Bezeichnung: **SILANBEHANDELTE ANORGANISCHE PIGMENTE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Querverweis auf verwandte Anmeldungen

[0001] Diese Anmeldung ist eine Continuation-in-part der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 08/565 852, eingereicht am 1. Dezember 1995.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophobe oberflächenmodifizierte anorganische Metalloxidpigmente, wie Titandioxid(TiO_2)pigmente, die auf ihrer Oberfläche im Wesentlichen frei von Aldehyden und anderen potentiell flüchtigen organischen Verbindungen sind. Die Erfindung betrifft ferner ein verbessertes, für die Umwelt sichereres Verfahren zur Herstellung derartiger Pigmente und derartige Pigmente enthaltende Polymere.

[0003] Titandioxid ist das erste Weißpigment, das zum Weißmachen, Aufhellen und Lichtundurchlässigmachen von Papier, Anstrichmitteln und Kunststoffen verwendet wird. Wenn es normal hergestellt wird, ist TiO_2 ein hydrophiles Pigment, das bedeutet, dass es ohne weiteres von Wasser benetzt wird und von hydrophoben Materialien, wie organischen Polymeren, nicht benetzt wird. Um zu ermöglichen, dass TiO_2-Pigmente von organischen Polymeren benetzt und in diesen dispergiert werden muss die Oberfläche des Pigments modifiziert oder hydrophob gemacht werden, damit sich das Polymer über die Oberfläche des Pigments ausbreitet und eine gute Haftung zwischen dem Pigment und dem Polymer erfolgt.

[0004] Literaturangaben des Standes der Technik lehren die Herstellung hydrophober TiO_2-Pigmente durch eine Behandlung mit "nicht-reaktiven" organischen Substanzen, wie Polydimethylsiloxanen (siehe beispielsweise Noll, Chemie und Technologie der Silikone, 2. Auflage, 1968, Seite 386 und ff.), Polyorganosiloxane (siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4 810 305) und phosphorylierten Fettsäurederivaten (siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4 209 430). Diese nicht-reaktiven organischen Substanzen des Standes der Technik wechselwirken mit der Oberfläche des Metalloxids teilweise oder vollständig über van-der-Waals-Kräfte und/oder elektrostatische Wechselwirkungen. Da diese Kräfte vergleichsweise schwach sind, können mit diesen organischen Substanzen behandelte Pigmente die Beschichtungen in späteren Behandlungsstufen verlieren oder die organischen Substanzen können während der Verwendung aus den Pigmenten extrahiert werden.

[0005] Die Verwendung von "reaktiven" organischen Verbindungen zur Modifizierung der Oberfläche von Metalloxidpigmenten ist ebenfalls bekannt. Die US-Patente Nr. 4 061 503 und 4 151 154 (beide Union Carbide zugeordnet) offenbaren Reaktionen von Organosilanen mit TiO_2 zur Herstellung von hydrophoben TiO_2-Pigmenten, die die Dispergierbarkeit in Polymermatrizen, wie Anstrichmitteln und Kunststoffen verstärken. In diesen Patenten wird die TiO_2-Oberfläche mit einem Silan, das mindestens zwei an das Silicium gebundene hydrolysierbare Gruppen und eine Polyalkylenoxidgruppe enthaltende organische Gruppe besitzt, behandelt. Die hydrolysierbaren Gruppen werden als Alkoxys, wie Methoxy und Ethoxy, beschrieben. Genauer gesagt beschreibt das US Patent Nr. 4 061 503 (das am 6. Dezember 1977 erteilt wurde) die Verwendung einer Polyethyl substituierten Siliciumverbindung mit Alkoxy enthaltenden hydrolysierbaren Gruppen mit etwa 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen. Das US Patent Nr. 4 151 154 (das am 24. April 1979 erteilt wurde) offenbart ebenfalls die Behandlung von Titandioxidpigmenten mit Organosiliciumverbindungen zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in Polymeren ähnlich dem '503-Patent, wobei dessen Ansprüche jedoch auf anorganische Oxidteilchen allgemein und nicht nur Titandioxid gerichtet sind.

[0006] Die europäische Patentanmeldung Nr. 492 223 (veröffentlicht am 1. Juli 1992) offenbart die Behandlung eines TiO_2-Pigments mit einer Organosiliciumverbindung mit der Formel $R^1R^2R^3R^4Si$, worin R^1 ein Halogen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffen (vorzugsweise mehr als 8) bedeutet und R^3 und R^4 gleich entweder R^1 oder R^2 sind.

[0007] Das GB-Patent Nr. 1 154 835 (veröffentlicht am 11. Juni 1969) offenbart ein Verfahren zur Behandlung von fein zerteilten Materialien, die ein Titandioxidpigment umfassen. Das Patent gibt an, dass anorganische Pulver durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen hydrophob gemacht werden können. Genau gesagt, besitzt die Siliciumverbindung die Formel R_nSiX_{4-n}, worin X ein Halogenatom oder einen hydrolysierbaren Alkoxyrest bedeutet und R einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest (der einen Octyl [8 Kohlenstoffe]- oder einen Octadecyl [18 Kohlenstoffe]rest umfasst) bedeutet und n den Wert von entweder 0 oder 1 hat.

[0008] Suzuki et al., "Chemical Surface Treatment of Alumina, Titania and Talc and Their Respective Surface

Properties", Shikizai [J. Jap. Soc. Col. Mat.], Band 65, Nr. 2, S. 59–67, 1992 beschreibt die Oberflächenbehandlung von Titandioxid (große Titandioxidkristalle). Als Vergleich verweist der Artikel auf Titandioxidteilchen, die mit Octadecyltriethoxysilan – [die nicht-hydrolysierbare Gruppe ist Octadecyl (18 Kohlenstoffe), die hydrolysierbaren Gruppen sind Ethoxy] – zur Verbesserung der Dispergierbarkeitseigenschaften der Teilchen in organischen Lösungen und Lösemitteln behandelt wurden.

[0009] Die Broschüre von Union Carbide A-137 Product Information (Copyright 1991) führt eine Organosilanverbindung an, worin die nicht-hydrolysierbare Gruppe 8 Kohlenstoffe aufweist und die hydrolysierbare Gruppe Ethoxy ist.

[0010] Das GB Patent 785 393 offenbart die Behandlung eines TiO_2-Pigments mit Organosilanen zur Verbesserung der Gleichförmigkeit der Färbung und zur Verringerung der Streifenbildung in Polymermatrizen. Die Tabelle 1 offenbart die Verwendung von Nonyltriethoxysilan (die nicht-hydrolysierbare Gruppe besitzt 9 Kohlenstoffatome, die hydrolysierbare Gruppe ist Ethoxy) und die Verwendung von Ethyltrichlorsilan (die nicht-hydrolysierbare Gruppe ist Ethyl, die hydrolysierbare Gruppe ist Chlor).

[0011] Das GB-Patent 825 404 offenbart die Behandlung eines TiO_2-Pigments zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in organischen Lösemitteln einschließlich eines Anstrichmittels. In dem Patent werden die Organosilane durch die Formel $R_{4-n}Si(OR^1)_n$, worin R und R^1 Alkyl, Aryl oder eine Wasserstoffgruppe bedeuten, dargestellt. Die bevorzugten Verbindungen umfassen Dimethyldiethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan und Phenyltriethoxysilan.

[0012] Das US Patent Nr. 4 141 751 offenbart die Behandlung eines TiO_2-Pigments mit einem von drei verschiedenen Mitteln zur Verbesserung der Dispersionseigenschaften eines Pigments in verschiedenen Polymeren. In einer Ausführungsform ist das Mittel R-Si-X_3, worin R eine aliphatische oder cycloaliphatische Gruppe sein kann und X ein Halogen oder eine Alkoxygruppen ist. Vorzugsweise ist das Behandlungsmittel Methyltrimethoxysilan.

[0013] Vor kurzem wurden mehrere PCT-Patentanmeldungen durch DuPont veröffentlicht, in denen Organosilane, die ähnlich den in den oben angeführten Literaturstellen offenbarten sind, zur Oberflächenbehandlung eines TiO_2-Pigments verwendet werden. Beispielsweise offenbart die PCT-Patentveröffentlichung WO 95/23192, die am 31. August 1995 veröffentlicht wurde, Polymermatrizen, die silanisierte TiO_2-Pigmente enthalten, in denen eine Beschichtung auf den Pigmenten eine Organosiliciumverbindung der Formel:

$R_xSi(R^1)_{4-x}$

worin R eine nicht-hydrolysierbare aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet; R^1 eine aus Alkoxy, Halogen, Acetoxy oder Hydroxy oder Gemischen derselben gewählte Gruppe bedeutet; und x = 1 bis 3, enthält. Obwohl Halogene als geeignete hydrolysierbare Gruppen genannt sind, geben alle Beispiele und bevorzugten Ausführungsformen Alkoxygruppen an. Spezifisch diskutiert die Veröffentlichung die Verwendung von Octyltriethoxysilan – [die nicht-hydrolysierbare Gruppe ist Octyl oder 8 Kohlenstoffe, die hydrolysierbare Gruppe ist Ethoxy]. Wie aus der obigen Diskussion des Standes der Technik offensichtlich ist, wiederholt die Patentanmeldung von DuPont verschiedene Lehren, die bereits in den Patenten von Union Carbide und den anderen oben aufgeführten Dokumenten offenbart sind.

[0014] Die Anmeldung WO 95/23194 von DuPont offenbart ein Verfahren zur Herstellung von silanisierten Titandioxidpigmenten durch Mischen bzw. Mahlen in einem Medium, wobei eine wässrige Aufschlämmung des Pigments auf einen pH-Wert von 7,5 bis 11 eingestellt wird und dann mit einem Organosiliciumreagens behandelt wird. Das Reagens ist im Wesentlichen das gleiche, das in WO 95/23192 angegeben wurde, und vorzugsweise eines, das eine hydrolysierbare Alkoxygruppe, wie Methoxy oder Ethoxy, enthält.

[0015] Die Anmeldung WO 95/23195 von DuPont offenbart Titandioxidpigmente, die mit Organosiliciumverbindungen und Borsäure oder Boroxid behandelt werden. Der Borbestandteil kann in der Organosiliciumverbindung gelöst und das Gemisch durch trockenes Mischen oder in einer wässrigen Aufschlämmung auf die Pigmente appliziert werden. Die Organosiliciumverbindung erhält wiederum vorzugsweise eine hydrolysierbare Alkoxygruppe.

[0016] Wie aus der obigen Diskussion ersichtlich ist, wurden Organosilane traditionell im Stand der Technik dazu verwendet, um anorganische Pigmente, wie TiO_2, hydrophob zu machen. Ein Hauptmangel von Verfahrensmaßnahmen, die Alkoxysilane verwenden, ist die Erzeugung flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs),

wie Methanol oder Ethanol, während der Hydrolyse der Silane entsprechend der Gleichung:

$R\text{-}Si(OCH_2CH_3)_3 + 3H_2O \rightarrow R\text{-}Si(OH)_3 + 3CH_3CH_2OH$

[0017] Die Hersteller von mit Organoalkoxysilanen behandelten Mineralstoffen sind dazu verpflichtet, ihre Arbeiter und die Umwelt durch Sammeln und Beseitigen dieser flüchtigen organischen Verbindungen, das häufig kosten- und zeitaufwendig sein kann, zu schützen. Ein weiterer Mangel der Verwendung von Alkoxyorganosilanen besteht darin, dass während der Behandlung und Fertigstellung der behandelten Pigmente unter den erfahrenen Bedingungen ein Teil des flüchtigen Alkohols in schädliche Aldehyde umgewandelt werden kann. Beispielsweise kann Ethanol zu Acetaldehyd oxidiert werden, der auf der Oberfläche des anorganischen Oxids verbleiben kann und sich während der weiteren Behandlung des anorganischen Oxids durch den Hersteller des anorganischen Oxids oder Kunden weiterentwickeln kann. Ferner gehören Alkoxyorganosilane zu den teuersten bekannten organischen Materialien zum Hydrophobmachen von Pigmentoberflächen.

[0018] Organohalogensilane sind Alternativen zu Organoalkoxysilanen zur Behandlung von anorganischen Oxidpigmenten. Da diese Verbindungen, insbesondere die Organohalogensilane, mit Feuchtigkeit und Wasser jedoch kräftig reagieren, ist anzunehmen, dass diese Reagenzien trocken oder unter Verwendung von nicht-wässrigen organischen Medien auf die anorganischen Oxide appliziert werden müssten.

Zusammenfassung der Erfindung

[0019] Die vorliegende Erfindung stellt ein für die Umwelt sichereres Verfahren zur Herstellung hydrophober anorganischer Oxidprodukte bereit, wobei dieses das Umsetzen der anorganischen Oxidteilchen mit Kondensationsprodukten von Organohalogensilanen, vorzugsweise Organochlorsilanen, zur Produktion von mit hydrophoben Organosilan beschichteten anorganischen Oxiden umfasst. Vorzugsweise werden die Organohalogensilanverbindungen mit den anorganischen Oxidteilchen in einer wässrigen Aufschlämmung unter einem pH-Wert und Mischbedingungen, die derart ausreichend sind, dass das Stattfinden der gewünschten Reaktion bewirkt wird, umgesetzt.

[0020] Die durch die Verfahren dieser Erfindung hergestellten anorganischen Oxidpigmente weisen eine im Wesentlichen quantitative Retention der Organosilane auf und enthalten auf ihrer Oberfläche keine adsorbierten Aldehyde im Gegensatz zu Pigmenten, die durch Verfahren des Standes der Technik unter Verwendung von Organoalkoxysilanen, die später als flüchtige organische Verbindungen (VOC) in späteren Stufen der Pigmentbehandlung oder bei der Verwendung freigesetzt werden, produziert werden. Die in den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung produzierten Nebenprodukte sind unschädliche Salze, die für die Umgebung sicher und ohne weiteres beseitigbar sind.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0021] Die vorliegende Erfindung stellt hydrophobe anorganische Oxidprodukte, die frei von adsorbierten Aldehyden und anderen potentiell flüchtigen organischen Verbindungen sind, bereit. Die Produkte der vorliegenden Erfindung werden durch ein Verfahren hergestellt, das die Umweltmängel von Verfahren des Standes der Technik überwindet, während unerwarteterweise die Verarbeitungseigenschaften (beispielsweise Dispergierbarkeitseigenschaften und Spitzenlöcherbildungsbeständigkeit) derartiger Produkte in Anstrichmitteln, Kunststoffen und anderen Materialien beibehalten oder verbessert werden.

[0022] Dieser Abschnitt gibt die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung im Detail an. Diese Ausführungsformen sind zur Erläuterung der Erfindung angegeben, sollen jedoch nicht als Beschränkung gelten. Da diese Offenbarung kein Leitfaden zur Herstellung anorganischer Oxidprodukte oder Pigmente oder für deren Behandlung mit Organosilanverbindungen ist, sind dem Fachmann bekannte Grundkonzepte nicht im Detail angegeben. Konzepte wie die Auswahl geeigneter Lösemittel oder Reaktionsbedingungen sind durch den Fachmann ohne weiteres bestimmbar. Die Aufmerksamkeit wird auf die entsprechenden Texte und Verweise, die dem Fachmann bekannt sind, in Bezug auf Einzelheiten hinsichtlich akzeptabler Temperaturen, Lösemittel, Härtungsmittel und dergleichen gelenkt.

[0023] Anorganische Oxide, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen diejenigen, die Oberflächenhydroxylgruppen besitzen, die mit reaktiven Organohalogensilanen oder Kondensaten von Organohalogensilanen kondensieren können. Vertreter derartiger anorganischer Oxide sind die Rutil- und Anataseformen von Titandioxid, Kaolin und andere Tone, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumtrihydrat, Zirconiumoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Cadmiumpigmente, Chromatpigmente, Chromoxidpigmente, Glasfa-

sern, Glasflocken, Wollastonit und dergleichen. Bevorzugt sind Titandioxide von Standardpigmentqualität ungeachtet dessen, ob sie aus Titantetrachlorid oder Titansulfat erhalten wurden.

[0024] Das mit den Kondensaten des Organohalogensilans zu beschichtende anorganische Oxid kann ein unbehandeltes anorganisches Oxid oder ein anorganisches Oxid sein, dessen Oberfläche durch Abscheidung von Phosphat, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirconiumoxid und dergleichen auf diesen unter Verwendung von Praktikern auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung anorganischer Oxide bekannten Verfahren behandelt wurde.

[0025] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Organohalogensilane werden durch die Formel

R_nSiX_{4-n}

worin R eine nicht-hydrolysierbare aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe (einschließlich gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder nicht-verzweigter Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Alkylarylgruppen) mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Polyalkylenoxidgruppe bedeutet; X eine Halogen bedeutet und n = 1, 2 oder 3, dargestellt.

[0026] Beispielsweise umfassen in dieser Erfindung verwendbare Organochlorsilane Betyltrichlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Octyltrichlorsilan, Octylmethyldichlorsilan, Decyltrichlorsilan, Dodecyltrichlorsilan, Tridecyltrichlorsilan, Dihexyldichlorsilan, Dioctyldichlorsilan, Octadecyltrichlorsilan und Tributylchlorsilan. Zweckmäßige Organochlorsilane besitzen R-Gruppen mit 4 bis 10 Kohlenstoffen, bevorzugt sind diejenigen mit 6 bis 8 Kohlenstoffen. Hexyltrichlorsilan und Octyltrichlorsilan sind im Handel und ökonomisch erhältlich und ergeben Organosilan beschichtete anorganische Oxidpigmente, die hervorragende Dispergierbarkeitseigenschaften in Kunststoffen aufweisen, und ergeben (insbesondere im Falle von Hexyltrichlorsilan) pigmentierte Kunststoffe mit hervorragender Spitzenlöcherbildungsbeständigkeit.

[0027] Die Organohalogensilane können in der Erfindung individuell oder als Gemische von zwei oder mehreren Arten verwendet werden. Der Organohalogensilangewichtsgehalt auf der Basis des Gewichts des silanisierten anorganischen Oxids beträgt typischerweise etwa 0,1 bis etwa 5,0%. Für Organochlorsilan beträgt der bevorzugte Gewichtsgehalt etwa 0,1 bis etwa 2% und am günstigsten etwa 0,5 bis etwa 1,5%.

[0028] Die Umsetzung der anorganischen Oxidteilchen mit den Kondensaten der Organohalogensilane gemäß der Erfindung kann durch ein beliebiges geeignetes Verfahren, durch das Oberflächenbehandlungsmittel, Kopplungsmittel und dergleichen Teilchenoberflächen zugeführt werden, durchgeführt werden. Geeignete Verfahren umfassen die die den Praktikern auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung anorganischer Oxide bekannt sind, die die im Stand der Technik in Bezug auf die Behandlung eines Titandioxidpigments mit Organoalkoxysilanen beschriebenen Verfahren (beispielsweise Sprühen der Organohalogensilane auf das Pigment oder Mahlen der Organohalogensilane und des Pigments in einer Strahlmühle) umfassen. Geeignete Verfahren umfassen auch die zur Behandlung von Materialien, wie Silikatfüllstoffen, mit Organohalogensiliciumverbindungen verwendeten.

[0029] Jedoch werden die Kondensate der Organohalogensilane vorzugsweise mit den anorganischen Oxidpigmenten in einem wässrigen Medium unter sauren Bedingungen umgesetzt. Es wurde überraschenderweise ermittelt, dass Kondensate der Organohalogensilane mit anorganischen Oxiden in wässrigen Umgebungen zur Reaktion gebracht werden können, wenn das Gemisch aus den Organohalogensilanen und den anorganischen Oxidteilchen einem intensiven Mischen unter sauren Bedingungen unterzogen wird.

[0030] Die Tatsache, dass Kondensate der Organohalogensilane mit anorganischen Oxiden in einer wässrigen Aufschlämmung zur Reaktion gebracht werden können, ist überraschend, da Organohalogensilane, insbesondere Organochlorsilane, mit Feuchtigkeit und Wasser kräftig reagieren. Daher wäre anzunehmen, dass diese Substanzen trocken oder unter Verwendung nicht-wässriger organischer Medien auf anorganische Oxide appliziert werden müssen. Das herkömmliche Wissen würde vorhersagen, dass das Organohalogensilan, wenn es in einem wässrigen System auf anorganische Oxide appliziert wird, rasch hydrolysiert und Oligomere und Polymere, die mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des anorganischen Oxids nicht reagieren, bildet. Siehe beispielsweise A. L. Smith, Analytic History of Silicones, Wiley & Sons, 1991, S. 10–11, 29–30 und 256–257; B. Elvers et al., Ullman's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 24 (1993), S. 30–31; und Goldschmidt et al., Silicones: Chemistry and Technology, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991, S. 98–99.

[0031] Unerwarteterweise wurde ermittelt, dass Kondensate von Organohalogensilanen mit der Oberfläche anorganischer Oxide in einer wässrigen Suspension durch Bereitstellen einer sauren Umgebung und ausreichendem Mischen und Nachbehandeln zur Reaktion gebracht werden können. Ohne Festlegung auf eine spezielle Theorie oder einen speziellen Verfahrensmechanismus geben die Erfinder die folgende Erklärung, um das Verständnis der Erfindung zu unterstützen.

[0032] Wenn die Titandioxid/Organohalogensilan-Reaktion in einem wässrigen Medium durchgeführt wird, wird das Organohalogensilan, beispielsweise Octyltrichlorsilan, in ein Behandlungsgefäß, das eine aus hauptsächlich Wasser mit einem kleinen Volumenanteil von Titandioxidteilchen bestehende Aufschlämmung enthält, gegeben. Wenn Octyltrichlorsilan zu reinem Wasser oder zu einer neutralen (nicht-sauren) wässrigen Dispersion oder Aufschlämmung von Titandioxid gegeben wird, erfolgt eine äußerst schnelle Reaktion von Octyltrichlorsilan, wobei Salzsäure und ein klebriges Harz aufgrund der Polymerisation des Silanteils des Octyltrichlorsilanmoleküls gebildet wird. Wie bei Smith, The Analytical Chemistry of Silicones angegeben, "Die erste Begegnung mit Chlorsilanen reicht üblicherweise aus, um Respekt vor deren Reaktivität zu erhalten. Das kürzeste Einwirken von atmosphärischer Feuchtigkeit beim Aufziehen einer Spritze und Injizieren einer Probe in einen Chromatographen führt zur Entwicklung von Chlorwasserstoff [Salzsäure] und dem Auftreten von Siloxanen im Chromatogramm". S. 256.

[0033] Obwohl das Titandioxid mit Feststoffmengen von 500 g pro Liter Aufschlämmung oder höher behandelt werden kann, besteht das System hauptsächlich aus Wasser, da das von den Titandioxidteilchen belegte Volumen nur etwa 8% des Systems und das von Wasser etwa 92% beträgt. Folglich ist, wenn Octyltrichlorsilan zu dem Behandlungsgefäß gegeben wird, die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit Wasser äußerst hoch und in Bezug auf das Titandioxid sehr niedrig.

[0034] Glücklicherweise sind die meisten chemischen Reaktionen reversibel, d. h. die Produkte einer Reaktion können üblicherweise durch eine geeignete Wahl der Bedingungen miteinander zur Umsetzung gebracht werden, wobei die ursprünglichen Substanzen hergestellt werden. Im Falle der interessierenden Reaktion ergibt Octyltrichlorsilan plus Wasser Salzsäure (HCl) und ein Siloxan ähnliches Polymer, wobei die Reaktion wie folgt geschrieben werden kann:

$C_8H_{17}SiCl_3 + H_2O \leftrightarrows HCl + Polymer$

[0035] Die in jede Richtung weisenden Pfeile gegeben die Reversibilität an. Wenn die Reaktion erfolgt ist und ein Gleichgewichtszustand existiert, ist eine Störung (oder Verschiebung) dieses Zustands durch Ändern der relativen Geschwindigkeiten der zwei entgegengesetzten Reaktionen möglich. Ein Weg, über den die Geschwindigkeiten beeinflusst werden können, ist das Ändern der Konzentration der beteiligten Substanzen.

[0036] Wenn die Konzentration von einer der reagierenden Substanzen (auf jeder Seite der Pfeile) erhöht wird, sind dann mehr Moleküle dieser Substanz in einem gegeben Raum vorhanden und deren Fähigkeit, die anderen entsprechenden Moleküle zu finden und mit diesen zu reagieren, ist erhöht. Dies bewirkt eine zeitweilige Verstärkung der Reaktionsrate, wobei diese Molekülart verbraucht wird, bis mehr Produkte dieser Reaktion, die auf der anderen Seite der Gleichung dargestellt sind, produziert werden, so dass wiederum die Raten der zwei Reaktionen ausgeglichen werden. Das Nettoergebnis besteht darin, dass die Reaktion in einem gewissen Ausmaß in die Richtung verläuft, die die Substanzen, deren Konzentration erhöht ist, verbraucht.

[0037] Zur Steuerung der Reaktion von Octyltrichlorsilan mit Wasser und Lenkend derselben auf die Titandioxidteilchen wird die Reaktion in einer verdünnten Salzsäurelösung durchgeführt; d. h. die Vorwärtsreaktion wird (durch Erhöhen der Konzentration von einem der Produkte) verlangsamt und die Rückreaktion wird erhöht, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion von Octyltrichlorsilan mit dem Pigment erhöht wird. Tatsächlich wurde ermittelt, dass jede starke Säure (insbesondere Phosphorsäure) das gleiche Phänomen erreichen kann. Dies geschieht wegen einer weiteren Reaktion, die erfolgt, wenn Chlorwasserstoffsäure selbst mit Wasser in Lösung unter Bildung ionisierter Substanzen reagiert, nämlich

$HCl + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + Cl^-$

[0038] Es wird angenommen, dass dieser Aspekt der Erfindung im Hinblick auf die Reaktion von Kondensaten von Organohalogensilanen mit anorganischen Oxiden in einem wässrigen System auf Gebieten außerhalb der Behandlung von anorganischen Oxiden verwendbar sein kann. Materialien (außer anorganischen Oxiden), die derzeit mit Organohalogensilanen in nicht-wässrigen organischen Medien behandelt werden, können zur Behandlung in wässrigen System gemäß dieser Offenbarung geeignet sein. Derartige Behandlungsverfahren

können Umwelt- und/oder Kostenvorteile, wie die einfache Beseitigung von Nebenprodukten, die oben in Bezug auf die Behandlung anorganischer Oxide diskutiert wurde, ergeben.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Organohalogensilan zu einer gerührten wässrigen Aufschlämmung des anorganischen Oxids mit Feststoffmengen von etwa 50 bis 500 g anorganisches Oxid pro Liter Wasser, vorzugsweise mit Feststoffmengen von 300 bis 400 g pro Liter bei einem Anfangs-pH-Wert von weniger als etwa 11, zweckmäßigerweise weniger als etwa 7, vorzugsweise zwischen 2 und 6 gegeben. Der pH-Wert kann während der Zugabe des Organohalogensilans nach unten absinken gelassen werden oder durch gleichzeitige Zugabe von Base mit dem Organohalogensilan bei einem gewünschten Wert gehalten werden. Das Organohalogensilan kann tropfenweise in die gerührte Aufschlämmung gegeben werden, in die Aufschlämmung gepumpt werden oder in eine Aufschlämmungsumwälzungsleitung gepumpt werden oder durch ein anderes geeignetes Verfahren zugegeben werden. Die Rate der Organohalogensilanzugabe ist derart, dass das gesamte Organohalogensilan in etwa 1 min bis etwa 3 h oder länger, mit einer bevorzugten Zugabedauer von 5 min bis 1 h und einer äußerst bevorzugten Zugabedauer von etwa 10 min bis etwa 45 min zugegeben wird. Die Temperatur der Organohalogensilanbehandlung kann jede geeignete Behandlungstemperatur bis zu etwa dem Siedepunkt des Wassers sein. Zweckmäßigerweise liegt die Behandlungstemperatur zwischen 25 und 90°C und vorzugsweise zwischen 60 und 80°C.

[0040] Nach der Behandlung des anorganischen Oxids wird der pH-Wert der Aufschlämmung auf einen gewünschten Wert, typischerweise zwischen 2,0 und 8,0, noch typischer zwischen 4,0 und 6,0 vorzugsweise unter Verwendung von Natriumhydroxid eingestellt und die Aufschlämmung unter Mischen während eines Zeitraums, vorzugsweise bis zu etwa 1 h, der zur Sicherstellung einer Gleichgewichtsverteilung der Komponenten der Aufschlämmung erforderlich ist altern gelassen.

[0041] Nach der Alterung wird der pH-Wert der Aufschlämmung auf etwa 6,0 oder größer, vorzugsweise zwischen etwa 6,0 und 9,0 eingestellt und das Organosilan beschichtete anorganische Oxid unter Verwendung von Filtration, Zentrifugation oder einer anderen geeigneten Technik gewonnen, zur Entfernung löslicher Verunreinigungen (beispielsweise eines Nebenproduktsalzes) gewaschen, getrocknet und weiter zu einem fertigen Produkt unter Verwendung von für das spezielle zu behandelnde anorganische Oxid geeigneten Techniken weiterbehandelt.

[0042] Die Verwendung von Organohalogensilanen vermeidet die Bildung flüchtiger organischer Verbindungen, wie Methanol und Ethanol, die aufgrund der Hydrolyse herkömmlicher Organoalkoxysilane entstehen. Die unschädlichen Salze, wie Natriumchlorid, die sich aus der Behandlung anorganischer Oxide mit Organohalogensilanen und einer anschließenden Neutralisation ergeben, lassen sich leicht beseitigen und stellen keine Bedrohung der Umwelt und Gesundheit, wie dies die flüchtigen Alkohole tun, dar. Außerdem eliminiert die Verwendung von Organohalogensilanen die Bildung schädlicher Aldehyde, die sich während der Verarbeitung eines anorganischen Oxidpigments bilden können. Die schädlichen Aldehyde können eine Umweltgefährdung während der Pigmentherstellung darstellen und Reste können eine Bedrohung während der Verwendung eines silanisierten Pigments bei Kunststoffanwendungen darstellen.

[0043] Die anorganischen Metalloxidpigmente dieser Erfindung sind insofern einzigartig, als sie nicht durch messbare Mengen potentiell gefährlicher oxidierter Nebenprodukte von Verfahren des Standes der Technik, beispielsweise Aldehyden, kontaminiert sind. Die hydrophoben anorganischen Oxidprodukte dieser Erfindung bieten eine mindestens ebenso gute Verarbeitbarkeit in Polymerverbundstoffen wie Pigmente, die gemäß Verfahren des Standes der Technik hergestellt wurden; das heißt, die Dispergierbarkeit der Produkte der vorliegenden Erfindung in Polymeren ist mindestens ebenso gut wie die anorganischen Oxidpigmente des Standes der Technik, und die Spitzenlöcherbildungsbeständigkeit der die Produkte der vorliegenden Erfindung enthaltenden gebildeten Polymerverbundstoffe ist ebenso gut wie die von Polymerverbundstoffen des Standes der Technik. Repräsentative Polymere, bei denen die Produkte der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen und Copolymere von Ethylen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden α-Olefinen oder Vinylacetat umfassen; Vinylhomopolymere, Acrylhomopolymere und -copolymere, Polyamide, Polycarbonate, Polystyrole, Acrylnitril-butadien-styrole, Polyether und dergleichen.

[0044] Die folgenden Beispiele geben bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung an. Diese Ausführungsformen dienen lediglich der Erläuterung und sollen in keinster Weise die beanspruchte Erfindung beschränken und als diese beschränkend betrachtet werden.

Beispiele

[0045] Die Vergleichsbeispiele 1–4 belegen, dass mit Organotriethoxysilanen behandelte Metalloxidpigmente des Standes der Technik mit diesen verbundene Aldehyde enthalten, während die Pigmente der vorliegenden Erfindung dies nicht tun.

Vergleichsbeispiel 1

[0046] 800 g eines TiO_2-Produkts des Chloridverfahrens mit neutralem Farbton, das etwa 1,3% Al_2O_3 und etwa 0,15% P_2O_5 enthielt, wurden mit 800 g entionisiertem Wasser unter Verwendung einer mit einer 3-Inch-Cowles-Schaufel ausgestatteten Rockwell Drill Press unter Mischen mit 2000 rpm aufgeschlämmt. Die Aufschlämmung wurde in ein 2000-ml-Becherglas überführt, auf 80–85°C erhitzt, und der pH-Wert der Aufschlämmung wurde von einem Anfangs-pH-Wert von 5,9 auf 4,5 eingestellt. Unter Halten der Aufschlämmung bei etwa 80°C und unter schnellem Rühren wurden 8,0 g Octyltriethoxysilan (Prosil 9206 von PCR, Incorporated) zugegeben. Die behandelte Aufschlämmung wurde unter raschem Rühren 30 min bei 80–85°C altern gelassen und anschließend bei 110°C einem Trocknen im Ofen und einem Mikrovisieren bei 500°F unterzogen. Das mikrovisierte Pigment wurde unter Verwendung einer Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopfraumanalyse bei 150°C auf Acetaldehyd analysiert. Der von dem Pigment entwickelte Acetaldehyd ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

[0047] Ein mit Octyltriethoxysilan behandeltes Pigment wurde gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch der pH-Wert der Aufschlämmung während der Silanbehandlung und Alterung auf 6,0 eingestellt wurde. Das mikrovisierte Pigment wurde unter Verwendung von Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopfraumanalyse bei 150°C auf Acetaldehyd analysiert. Der von dem Pigment entwickelte Acetaldehyd ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

[0048] Ein mit Octyltriethoxysilan behandeltes Pigment wurde gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch der pH-Wert der Aufschlämmung während der Silanbehandlung und Alterung auf 7,0 eingestellt wurde. Das mikrovisierte Pigment wurde unter Verwendung von Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopfraumanalyse bei 150°C auf Acetaldehyd analysiert. Der von dem Pigment entwickelte Acetaldehyd ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

[0049] 197,9 kg eines TiO_2-Rutil-Produkts des Chloridverfahrens auf blauer Basis wurde mit entionisiertem Wasser derart gemischt, dass das Endvolumen des aufgeschlämmten Produkts 568,8 l betrug. Die TiO_2-Aufschlämmung wurde unter kontinuierlichem Rühren auf 60°C erhitzt. Phosphorsäure wurde so ausreichend zugesetzt, dass das System mit einem pH-Wert von 2,1 sauer wurde. Nach kurzer Alterung von 10 min wurde der pH-Wert der Aufschlämmung mit Ätznatron auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Über einen Zeitraum von 6 min wurden 2137 g Octyltrichlorsilan zu der Aufschlämmung gegeben und der pH-Wert des Systems mit Ätznatron auf 6,0 eingestellt. Nach etwa 90 min wurde die Aufschlämmung filtriert, gewaschen und in einem Ofen getrocknet. Das getrocknete, mit Octyltrichlorsilan behandelte TiO_2 wurde in einer Strahlmühle mit überhitztem Dampf bei 240°C deagglomeriert. Das gemahlene Pigment wurde unter Verwendung von Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopfraumanalyse bei 150°C auf Acetaldehyd analysiert. Kein Acetaldehyd wurde von einer Probe dieses Pigments wie in Tabelle 1 angegeben entwickelt.

Tabelle 1
Mikrogramm Acetaldehyd, die bei 150°C pro Gramm TiO_2-Pigment entwickelt wurden

Beispiel 1 (Stand der Technik)	1,2
Beispiel 2 (Stand der Technik)	1,5
Beispiel 3 (Stand der Technik)	2,4
Beispiel 4 (vorliegende Erfindung)	0,0

[0050] Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass das hydrophobe TiO_2-Pigment-Produkt dieser Erfindung im Vergleich zu unter Verwendung von Organotriethoxysilanen hergestellten Pigmenten des Standes der Technik klar verbessert ist. Das gemäß dieser Erfindung hergestellte Pigment entwickelt keinen schädlichen Acetaldehyd.

Herstellung von Polyethylen-Konzentraten/Master Batches

[0051] 50% TiO_2/50% Polyethylen-Konzentrate wurden unter Verwendung eines Haake Rheocord 9000 Computer Controlled Torque Rheometer hergestellt. 125 g TiO_2 und 125 g LDPE 722, hergestellt von Dow Chemical Company, wurden trocken gemischt und zu der auf 75°C vorgeheizten Kammer mit 50 rpm laufenden Rotoren gegeben. Eine Minute nach der Zugabe des TiO_2/LDPE-Gemischs wurde die Kammertemperatur auf 105°C erhöht. Die durch den Mischprozess erzeugte Reibungshitze wurde die Rate des Einarbeitens des TiO_2 in das LDPE antreiben gelassen, bis ein Gemisch im Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

[0052] 75% TiO_2/25% Polyethylen-Konzentrate wurden unter Verwendung eines BR Banbury Mixer hergestellt. Der Mischer wurde auf 150°C vorgeheizt. Während sich die Rotoren drehten wurden 313 g LDPE NA 209, hergestellt von The Quantum Chemical Company, und anschließend 939 g TiO_2 und daraufhin wiederum die übrigen 313 g LDPE NA 209 zugegeben. Der Stößel wurde erniedrigt und auf 50 psi eingestellt. Der Punkt, an dem sich die zwei Materialien vermischen und fließen, konnte durch Auf-und-Abspringen des Stößels und ein hörbares Brechgeräusch erkannt werden. Das Material wurde weitere 3 min nach dem Fließen gemischt, bevor der Mischer geöffnet und das Material ausgetragen wurde. Dieses Material wurde dann, noch während es heiß war, in Teile von ~1 inch geschnitten. Diese Teile wurden dann in einen Cumberland Crusher gegeben, wobei fein granulierte 75%-Konzentrat-Proben erhalten wurden.

[0053] Die Verarbeitbarkeit von anorganischen Oxiden zu Polymerverbundstoffen kann durch Bewerten der Leistung des anorganischen Oxids unter vier Testbedingungen, nämlich Extrudersiebdispersion, Schmelzfluss, Energie zum Erreichen des Gleichgewichtsflusses und Stabilität bei hoher Temperatur oder Spitzenlöcherbildungsleistung beurteilt werden. Jeder dieser Tests erfordert die Verwendung eines TiO_2/Polymer-Konzentrats einer der oben beschriebenen Typen.

[0054] Der Extrudersiebdispersionstest ermittelt, wie bereitwillig sich das TiO_2 in einem Polymer, beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte, dispergiert bzw. verteilt. 400 g eines 75%-TiO_2-Konzentrats, das wie oben beschrieben hergestellt wurde, und anschließend 1500 g LDPE, hergestellt von The Chevron Chemical Company, werden durch einen Killion-1"-Extruder extrudiert. Die Extrudertemperaturen werden auf 350°F (Zone 1), 350°F (Zone 2), 390°F (Zone 3) eingestellt, und es wird eine Siebpaketkonfiguration von 100/400/200/100-mesh-Sieben (von der Spitze der Extruderschnecke zum Ausgangspunkt für das Extrudat) verwendet. Nachdem das gesamte Material extrudiert wurde, wird das Siebpaket entfernt und die Siebe werden auf eine Extrusionskarte gestapelt. Die Siebe werden visuell unter einem Mikroskop geringer Verstärkung (15 ×) geprüft und Siebeinstufungen unter Verwendung von Standards zugeordnet. Eine Einstufung 1 bezeichnet die "beste" und 5 die "schlechteste".

[0055] Die Fusionsenergie oder das Gesamtmoment, die bzw. der zum Erreichen eines Gemischs von TiO_2 und dem Polymer im Gleichgewichtszustand unter festen Verfahrensbedingungen erforderlich ist, ist ebenfalls ein guter Indikator der Verarbeitbarkeit. Die in Tabelle 2 aufgeführten Messungen der Fusionsenergie wurden während der Herstellung von 50-Gew.-%-TiO_2-Konzentraten in Polyethylen niedriger Dichte unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens erhalten. Das Gesamtmoment, das zum Erreichen des Gemischs im Gleichgewichtszustand erforderlich ist, wird ohne weiteres während der Herstellung der Konzentrate unter Verwendung der mit dem Torque Rheometer gelieferten Software erhältlich.

[0056] Niedrigere Fusionsenergiewerte geben an, dass das TiO_2 leichter in die Polymermatrix eingebaut wird.

[0057] Der Schmelzindex ist ein weiteres Maß, wenn auch ein grober Indikator der Verarbeitbarkeit. Schmelzflüsse wurden gemäß der ASTM-Methode D1238-90b unter Verwendung von 50%-Konzentraten, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, ermittelt. Höhere Schmelzindizes implizieren eine leichtere Verarbeitung.

[0058] Spitzenlöcherbildung ist ein Maß der Flüchtigkeit des Konzentrats bei speziellen Gewichts-%-Pigmentbeladungen und Behandlungs- bzw. Verarbeitungstemperaturen. Spitzenlöcherbildungstests wurden an 50%-TiO_2-Konzentrat-Proben, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, durchgeführt. Die Konzentrate wurden 48 h bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert. Die Konzentrate wurden dann in LDPE 722 zum Erreichen einer 20%-Beladung von TiO_2 in dem fertigen Film eingelassen.

[0059] Bewertungen der Spitzenlöcherbildung wurden auf einem mit einem Schlitzformwerkzeug zur Fertigung von gegossenen Filmen ausgestatteten 1"-Killion-Extruder durchgeführt. Ein Temperaturprofil von 343°C/Formwerkzeug, 288°C/Adaptor, 232°C/Zone 3, 190°C/Zone 2, 148°C/Zone 1 wurde verwendet. Die Schneckengeschwindigkeit war auf 90 rpm eingestellt. Eine Killion-25,4-cm-Kühlwalze mit poliertem Chrom wurde zum Kühlen und Transportieren der Filme verwendet und auf das Beibehalten einer Filmdicke von 75 µm eingestellt. Der Kühlwalzenabstand von den Formwerkzeuglippen betrug 22 mm und die Temperatur betrug ~27°C.

[0060] Nach dem Platzieren des TiO_2/LDPE-Gemischs in dem Gleittrichter wurde das Material laufengelassen, bis das Auftreten von weiß in dem klaren Film zum ersten Mal festgestellt wurde. Um sicherzustellen, dass sich die Konzentration von TiO_2 in dem Film stabilisiert hatte, wurde ein Zeitintervall von 2 min zugestanden, bevor Beobachtungen aufgezeichnet wurden und eine Filmprobe genommen wurde. Der Extruder wurde dann mit LDPE gespült, bis der Film wieder klar wurde.

[0061] Die Spitzenlöcherbildungseigenschaft wurde durch visuelle Beobachtungen eingestuft. Filmproben wurden auf einer dunklen Oberfläche ausgelegt und entsprechend der relativen Größe und Zahl von Löchern eingestuft. Ein Einstufungssystem von 1,0 bis 3,0 wurde verwendet. Die Einstufung 1 erhielten Filme ohne Spitzenlöcherbildung, 2 erhielten Filme, die das Einsetzen einer Spitzenlöcherbildung zeigten und 3 erhielten Filme mit extremer Spitzenlöcherbildung. Inkremente von 0,1 wurden verwendet, um eine gewisse Angabe der relativen Leistungen zwischen den Proben zu machen.

[0062] Die Vergleichsbeispiele 5–8 belegen, dass gemäß den Lehren dieser Erfindung hergestellte Pigmente im Vergleich zu Pigmenten des Standes der Technik eine gleiche oder verbesserte Verarbeitbarkeit in Polyethylen beibehalten. Dies wird in Verbindung mit den verringerten Umweltbedrohungen des vorliegenden erfinderischen Verfahrens erreicht. Die Pigmente der Beispiele 5–8 wurden in Produktionsanlagen nach großtechnischem Maßstand hergestellt. Es wurden Vergleiche angestellt, wobei realisiert wurde, dass viele Faktoren die Variabilität bei Produktionsverfahren beeinflussen können. Statistische Verfahrenskontrolltechniken wurden zur Minimierung der Variabilität der Produktionsverfahren verwendet.

Vergleichsbeispiel 5

[0063] Eine optimierte Produktionstechnik des Standes der Technik wurde zur Herstellung eines hydrophoben TiO_2-Pigments unter Verwendung von Polydimethylsiloxan als Behandlung zum Hydrophobieren des TiO_2 verwendet. Das Pigment wurde in Polyethylen auf Siebdispersion, zum Mischen mit Polyethylen erforderliche Energie, Schmelzfluss und Spitzenlöcherbildungsleistung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 6

[0064] Eine optimierte Produktionstechnik des Standes der Technik wurde zur Herstellung eines hydrophoben TiO_2-Pigments unter Verwendung von Sylvacote K, eines phosphorylierten Fettsäurederivats, als Behandlung zum Hydrophobieren des TiO_2 verwendet. Das Pigment wurde in Polyethylen auf Siebdispersion, zum Mischen mit Polyethylen erforderliche Energie, Schmelzfluss und Spitzenlöcherbildungsleistung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 7

[0065] Eine optimierte Produktionstechnik des Standes der Technik wurde zur Herstellung eines hydrophoben TiO_2-Pigments unter Verwendung von Octyltriethoxysilan als Behandlung zum Hydrophobieren des TiO_2

verwendet. Das Pigment wurde in Polyethylen auf Siebdispersion, zum Mischen mit Polyethylen erforderliche Energie, Schmelzfluss und Spitzenlöcherbildungsleistung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 8

[0066] Eine optimierte Produktionstechnik des Standes der Technik wurde zur Herstellung eines hydrophoben TiO_2-Pigments unter Verwendung von Octylchlorsilan als Behandlung zum Hydrophobieren des TiO_2 verwendet. Das Pigment wurde in Polyethylen auf Siebdispersion, zum Mischen mit Polyethylen erforderliche Energie, Schmelzfluss und Spitzenlöcherbildungsleistung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 9

[0067] Eine optimierte Produktionstechnik des Standes der Technik wurde zur Herstellung eines hydrophoben TiO_2-Pigments unter Verwendung von Hexyltrichlorsilan als Behandlung zum Hydrophobieren des TiO_2 verwendet. Das Pigment wurde in Polyethylen auf Siebdispersion, zum Mischen mit Polyethylen erforderliche Energie, Schmelzfluss und Spitzenlöcherbildungsleistung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2
Verarbeitbarkeitsparameter von hydrophoben TiO_2-Pigmenten

	Sieb-dispersion	Fusions-energie (m.kg.M)	Schmelz-fluss (g/10 min)	Spitzen-löcher-bildung
Beispiel 5 (Stand der Technik)	2	15,4	5,5	2,0
Beispiel 6 (Stand der Technik)	1	10,7	5,3	1,7
Beispiel 7 (Stand der Technik)	1	14,3	5,2	1,6
Beispiel 8 (vorliegende Erfindung)	1	10,2	5,7	1,6
Beispiel 9 (vorliegende Erfindung)	1	14,0	5,7	1,1

[0068] Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass ein TiO_2-Pigment der vorliegenden Erfindung eine mindestens ebenso gute Verarbeitung in Polyethylen wie gemäß dem Stand der Technik hergestellte optimierte TiO_2-Pigmente ergibt. Dies wird in Verbindung mit den verringerten Umweltbedrohungen des vorliegenden erfinderischen Verfahrens erreicht.

[0069] Bei Lesen der vorliegenden Anmeldung sind für den Fachmann verschiedene alternative Konstruktionen und Ausführungsformen offensichtlich. Die vorliegende Erfindung ist nur durch die im Folgenden angegebenen Ansprüche und deren Äquivalente beschränkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines silanisierten anorganischen Oxidpigments, das das Zugeben eines anorganischen Oxids und eines Organohalogensilans der Formel

R_nSiX_{4-n}

worin R für eine nicht-hydrolysierbare aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Polyalkylenoxidgruppe steht; X für ein Halogen steht und n = 1, 2 oder 3 bedeutet, zu einem wässrigen Medium derart, dass eine Aufschlämmung gebildet wird, und das Durchführen eines intensiven Mischens der Aufschlämmung umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Organohalogensilan ein Organochlorsilan ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei R 6 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Organochlorsilan Octyltrichlorsilan oder Hexyltrichlorsilan oder Gemische derselben ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das anorganische Oxid Titandioxid ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das anorganische Oxid Titandioxid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das anorganische Oxid aus der aus Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirconiumoxid, Lithopon, Bleioxid, Chromoxidpigmenten, Eisenoxidpigmenten und Cadmiumpigmenten bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionsstufe durch Zugeben des Organohalogensilans zu einer gerührten wässrigen Aufschlämmung des anorganischen Oxids und Durchführen eines intensiven Mischens des Gemischs bewirkt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das intensive Mischen von einem so ausreichenden Grad ist, dass eine Gleichgewichtsverteilung des Organohalogensilans in der gesamten Aufschlämmung erreicht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, das ferner das Einstellen des pH-Werts auf saure Bedingungen während der Reaktionsstufe, das Altern der Aufschlämmung, das Neutralisieren einer beliebigen Säure, die sich entwickeln kann, und das Gewinnen des umgesetzten anorganischen Oxids umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der pH-Wert der Aufschlämmung am Anfang zwischen 2 und 6 beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Organohalogensilan über einen Zeitraum zwischen etwa 10 min und etwa 45 min zugegeben wird.

14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Temperatur der Aufschlämmung zwischen 60 und 80°C beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der pH-Wert während des Alterns der Aufschlämmung zwischen etwa 2 und etwa 7 beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Alterungsdauer ausreichend ist, um eine Gleichgewichtsverteilung der Komponenten der Aufschlämmung sicherzustellen.

17. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Aufschlämmung auf einen pH-Wert zwischen etwa 6,0 und etwa 9,0 neutralisiert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Oxid nach dem Gewinnen nass oder trocken zu einer gewünschten Teilchengröße gemahlen wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das anorganische Oxid mit einem Organohalogensilan oder einem Gemisch von zwei oder mehr Organohalogensilanen, die unabhängig voneinander durch die Formel R_nSiX_{4-n}, worin R für eine nicht-hydrolysierbare aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit 5–10 Kohlenstoffatomen oder eine Polyalkylenoxidgruppe steht, dargestellt werden, umgesetzt wird.

20. Silanisiertes anorganisches Oxidpigment, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 1, wobei die R-Gruppe des Organohalogensilans 5 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.

21. Silanisiertes anorganisches Oxidpigment, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 19.

22. Silanisiertes anorganisches Oxidpigment nach Anspruch 21, wobei das Organohalogensilan eine R-Gruppe mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen aufweist.

23. Silanisiertes anorganisches Oxidpigment nach Anspruch 22, wobei das Organohalogensilan Hexyltrichlorsilan ist.

24. Silanisiertes anorganisches Oxidpigment nach Anspruch 22, wobei das Organohalogensilan Octyltrichlorsilan ist.

25. Polymerverbundstoff, der das Pigment nach einem der Ansprüche 20 bis 24 enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen