

(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
19. Juni 2008 (19.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/071382 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/36 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/010779

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2007 (11.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 059 849.0
15. Dezember 2006 (15.12.2006) DE

(71) Anmelder: KRONOS INTERNATIONAL, INC.
[DE/DE]; Postfach 10 07 20, 51307 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: ORTH-GERBER, Juergen; Am Eisweiher
17a, 55278 Uнденheim (DE). JUERGENS, Volker;
Heinsberger Str. 44, 57399 Kirchhundem (DE).
DREWS-NICOLAI, Lydia; Hofrichterstrasse 3, 51067
Koeln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD OF SURFACE-TREATING PARTICULATE SOLIDS, MORE PARTICULARLY TITANIUM DIOXIDE
PIGMENT PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON FESTKÖRPERPARTIKELN, INSBESON-
DERE TITANDIOXID-PIGMENTPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a method of surface-treating inorganic particulate solids, more particularly titanium dioxide,
in an aqueous suspension, the particles being surface-coated while the suspension is conveyed through a stirred mill. The method is
preferably used in order to coat titanium dioxide particles with SiO₂. The inventively treated particles have a very smooth, uniform
and coherent shell and a significantly enhanced tinting strength.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von anorganischen Festkörperpartikeln,
insbesondere von Titandioxid, in einer wässrigen Suspension, wobei die Partikel oberflächenbeschichtet werden, während die Sus-
pension durch eine Rührwerksmühle gefördert wird. Das Verfahren wird bevorzugt eingesetzt, um Titandioxidpartikel mit SiO₂
zu beschichten. Die erfindungsgemäß behandelten Partikel weisen eine sehr glatte gleichmäßige und geschlossene Hülle und eine
deutlich verbesserte Färbekraft (tinting strength) auf.

WO 2008/071382 A2

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Festkörperpartikeln, insbesondere Titandioxid-Pigmentpartikel

5

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Festkörperpartikeln,
insbesondere von Titandioxid-Pigmentpartikeln mit einer glatten und gleichmäßigen
Oberflächenbeschichtung in einer wässrigen Suspension.

Technologischer Hintergrund der Erfindung

15

Feinteilige anorganische Festkörperpartikel werden vielfach oberflächenbeschichtet, um
bestimmte Eigenschaften zu verändern wie beispielsweise Oberflächenladung,
Dispergiereigenschaften, Säure- oder Lichtbeständigkeit. Beispielsweise beschreibt die US
2,885,366 das Aufbringen eines dichten Siliciumdioxid-Überzugs auf Substratteilchen wie
Nickel- oder Eisenpulver, Glasfasern oder Titandioxid. Farb- und Weißpigmente werden
regelmäßig mit verschiedenen Oxiden und Hydroxiden beschichtet (z.B. US 4,530,725; US
Re.27,818).

Die Oberflächenbehandlung insbesondere von TiO_2 -Pigmenten findet üblicherweise in der
wässrigen Phase statt, wobei Metalloxide, -hydroxide, -phosphate oder ähnliche
Verbindungen auf der Partikeloberfläche abgeschieden werden. Das Verfahren wird
üblicherweise als Batchprozess geführt. Ausgehend von einer wässrigen
Pigmentpartikelsuspension werden entsprechende Metallsalze in gelöster Form als
sogenannte Vorläuferverbindungen zugegeben und der pH-Wert der Suspension wird mit
alkalischen oder sauren Substanzen so eingestellt, dass die Vorläuferverbindungen als
Oxide, Hydroxide etc. ausfallen:

Bei dem klassischen Verfahren kommt es allerdings leicht zu Pigmentagglomeration in der
Suspension, so dass die abgeschiedenen Beschichtungssubstanzen nicht den einzelnen
Partikel sondern häufig ein Agglomerat umhüllen. Die Agglomerate werden in der
abschließenden Trockenmahlung wieder aufgebrochen, so dass im Endprodukt nicht alle
Partikel mit einer geschlossenen Hülle versehen sind, sondern auch unbeschichtete
Oberflächenanteile aufweisen. Außerdem wird ein Teil der Beschichtungssubstanzen nicht

auf der Partikeloberfläche fixiert, sondern bildet Flocken neben den Partikeln. Diese Flocken können aus der Suspension nicht mehr entfernt werden und wirken sich nachteilig auf die optischen Eigenschaften der Pigmente aus, beispielsweise auf Aufhellvermögen bzw. Färbekraft (tinting strength TS).

5

Die GB 1 340 045 beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Titandioxidpigment, wobei das Pigment in einer Suspension für bis zu 2 Stunden einer intensiven Rührung in einem Rührgefäß unterworfen wird, währenddessen die Beschichtungssubstanzen zugegeben und aufgebracht werden. Das Verfahren wird im Batchbetrieb durchgeführt. Zur Fällung der Beschichtungssubstanzen wird ein

10 entsprechender pH-Wert in der Suspension eingestellt. Infolge der Behandlung bildet sich ein Pigmentfilterkuchen mit höherem Feststoffgehalt und die Glanzhaltung von Farben und Lacken, die das Pigment enthalten, wird verbessert.

15

Aufgabenstellung und Kurzbeschreibung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit Hilfe dessen eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte glatte, gleichmäßige und durchgehende

20 Oberflächenbeschichtung auf Festkörperpartikeln erzeugt werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von anorganischen Festkörperpartikeln in einer wässrigen Suspension dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel mit mindestens einer anorganischen Substanz oberflächenbeschichtet werden

25 während die Suspension durch eine Rührwerksmühle gefördert wird.

Weitere vorteilhafte Ausformungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zum Überziehen von Festkörperpartikeln mit einer glatten, gleichmäßigen und geschlossenen Hülle aus anorganischen Verbindungen

30

Beschreibung der Erfindung

Im Rahmen der Erfindung werden die Begriffe „Oberflächenbehandlung“ und „Oberflächenbeschichtung“ gleichwertig verwendet.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich im Gegensatz zu einem Batchverfahren durch eine kontinuierliche Verfahrensführung aus. Die die Beschichtungssubstanzen enthaltende Lösung wird in die Suspension gegeben, bevor oder während diese durch die 5 Rührwerksmühle gefördert wird. Überraschenderweise wird gegenüber den bekannten Oberflächenbehandlungsverfahren eine sehr glatte, gleichmäßige und geschlossene Umhüllung der einzelnen Partikel erzielt, so dass nach der abschließenden Feinmahlung weniger unbeschichtete Partikeloberfläche und weniger separat geflockte Beschichtungssubstanz vorhanden sind. Erfindungsgemäß behandelte TiO₂-Pigmente 10 weisen eine deutlich verbesserte TS auf.

Im Rahmen der Erfindung werden unter Rührwerksmühlen Dispergiergeräte verstanden, bei denen eine Mahlkörperschüttung durch eine Rührwelle in Bewegung gesetzt wird. Das Mahlgut wird in suspendiertem Zustand zugeführt, vorzugsweise in wässriger Suspension. 15 Während der Mahlung bzw. Dispergierung erfahren die Mahlgut-Partikel sowohl Prallbeanspruchung, beispielsweise durch Kollision mit den Mahlkörpern, der Rührwelle oder der Behälterwand, als auch Scherbeanspruchung in der Flüssigkeit. Durch Steuerung der mechanischen Rührleistung im Zusammenspiel mit den temperaturabhängigen Viskositätseigenschaften der Flüssigkeit kann der Wirkmechanismus in Richtung 20 Prallwirkung oder Scherwirkung verschoben werden (s.: J. Winkler „Nanopigmente dispergieren“, Farbe und Lack 112 Nr. 2 (2006), S. 35 bis 39). Rührwerksmühlen sind z. B. bekannt als Perlmühlen oder Sandmühlen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind feinteilige anorganische Festkörper mit 25 einer Partikelgröße im Bereich von etwa 0,001 bis 1 µm, die in wässrigen Suspensionen verarbeitet werden, wie z.B. Pigmente (Titandioxid, Farbpigmente, Effektpigmente etc.), Füllstoffe, Titanate, Eisen-, Nickel- oder andere magnetische Partikel. Die Partikel liegen in einer wässrigen Suspension vor. Sie können zuvor einer Mahlung z.B. in einer Sandmühle unterzogen worden sein. 30

Die Beschichtungsstoffe sind anorganische Substanzen. Als Beschichtungen kommen die Oxide, Hydroxide, Phosphate, Sulfate der bekannten Elemente Si, Ti, Al, Zr, Sn und weiterer Elemente in Frage. Die Beschichtungssubstanzen werden wie bei den klassischen Verfahren bevorzugt in Form wasserlöslicher Salze (im Folgenden: Metallsalze) der Suspension 35 zugefügt. Dem Fachmann sind die entsprechenden Metallsalze geläufig.

Die Suspension enthält gegebenenfalls auch Dispergiermittel, beispielsweise Natriumsilikat, Hexametaphosphat und andere.

Die Metallsalzlösung wird in einer Ausformung der Erfindung vor Eintritt in die

5 Rührwerksmühle in die Suspension gegeben, beispielsweise in die Anteige oder in die Aufgabelleitung vor der Mühle. Alternativ kann die Lösung mit den Beschichtungssubstanzen in die Rührwerksmühle geleitet werden. In der behandelten Suspension befinden sich am Ausgang der Rührwerksmühle keine signifikanten Mengen separater Ausflockungen der Beschichtungssubstanz. Möglicherweise bewirken die ausgeübten Scherkräfte, dass die
10 Beschichtungssubstanz zunächst auf der Partikeloberfläche adsorbiert wird und nachfolgend auf der so vorbereiteten Oberfläche besser gefällt werden kann.

Auf die Partikel können eine oder mehrere anorganische Beschichtungssubstanzen aufgebracht werden. Insbesondere wird eine SiO₂-Beschichtung aufgebracht.

15 An die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung kann sich eine klassische wässrige Oberflächenbehandlung anschließen. Nachfolgend werden die Partikel durch Filtration abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen, getrocknet und feingemahlen. Optional können die Partikel vor der Feinmahlung getempert werden, bevorzugt bei Temperaturen von 250 bis 600 °C.

20 In einer besonderen Ausformung des Verfahrens werden Titandioxid-Partikel mit einer dichten SiO₂-Hülle versehen. Hierzu wird eine Suspension unbehandelter TiO₂-Partikel (TiO₂-Grundkörper) in Anatas- oder Rutilform bereitgestellt. Die Beschichtungssubstanz wird bevorzugt in Form einer Na- oder K-Wasserglaslösung zugeführt. Das Verfahren kann mit
25 Suspensionen mit pH-Werten ab 4 und darüber durchgeführt werden. Es ist nicht erforderlich, dass der pH-Wert der Suspension zu Beginn alkalisch eingestellt wird oder im weiteren Verlauf eingestellt wird. Der Prozess wird durch Steuerung der mechanischen Rührleistung im Zusammenspiel mit den Viskositätseigenschaften der Flüssigkeit kontrolliert (s. J. Winkler: „Nanopigmente dispergieren“, Farbe und Lack 112 Nr. 2 (2006), S. 35 bis 39).

30 In einer weiteren Ausführungsform können mehrere separate Schichten aufgefällt werden, indem die Suspension durch mehrere Rührwerksmühlen hintereinander bzw. durch eine Rührwerksmühle im Kreis gefördert wird. Jeweils vor Eintritt in die Mühle oder über eine Zuleitung in die Mühle wird der Suspension eine Metallsalzlösung zugefügt. Die Lösungen
35 können unterschiedlich sein und jeweils mehrere Verbindungen enthalten.

Beispielsweise werden die Partikel in einem ersten Durchlauf durch die Rührwerksmühle mit einer SiO_2 -Schicht versehen und in einem zweiten Durchlauf mit einer Al_2O_3 -Schicht.

Des Weiteren ist es möglich, nur einen Teil der gewünschten Beschichtungssubstanz während der Rührwerksmahlung und den anderen Teil anschließend während einer klassischen Oberflächenbehandlung auf die Partikeloberfläche aufzubringen.

Beispielsweise werden die Partikel in der Rührwerksmühle mit einer Schicht von etwa 20 bis 50 % der vorgesehenen Gesamtmenge SiO_2 versehen. Anschließend werden die restlichen 80 bis 50 %-Anteile SiO_2 im Rahmen einer klassischen Oberflächenbehandlung aufgebracht.

In einer weiteren Ausführungsform werden Titandioxid-Partikel in der Rührwerksmühle mit einer SiO_2 -Schicht versehen und anschließend wird im Rahmen einer klassischen Oberflächenbehandlung eine abschließende Al_2O_3 -Schicht aufgebracht.

Nach einer Filtration und Waschung werden die Titandioxid-Partikel getrocknet und in einer weiteren Ausführungsform anschließend getempert bei Temperaturen von 250 bis 600 °C, bevorzugt bei 350 bis 450 °C, wodurch die anhaftende Feuchte deutlich reduziert wird.

Die getrockneten bzw. getemperten TiO_2 -Partikel werden anschließend feingemahlen. Die Mahlung erfolgt ggf. unter Zugabe einer oder mehrerer organischer Substanzen. Eine Organikzugabe kann auch nach der Feinmahlung mit Hilfe geeigneter Mischaggregate erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass eine sehr gleichmäßige, glatte Beschichtung der Partikel erzielt wird. Insbesondere erfindungsgemäß hergestellte TiO_2 -Pigmente weisen ein verbessertes Aufhellvermögen und eine hohe Witterungsstabilität auf. Die Pigmente sind hervorragend geeignet zur Verwendung in Kunststoffen insbesondere in Masterbatchen sowie in Beschichtungen insbesondere Lacken und in Laminaten.

Darüber hinaus stellt das erfindungsgemäße Verfahren eine Vereinfachung gegenüber der klassischen Oberflächenbehandlung dar. Es kann in kürzeren Zeiten eine wirksame Beschichtung auf die Festkörperpartikel aufgebracht werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich außerdem gegenüber dem klassischen Verfahren durch eine höhere Effizienz aus, da weniger Beschichtungsmaterial separat flockt.

Beispiele

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert, ohne dass diese als Einschränkung zu verstehen sind. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf den
5 TiO_2 -Grundkörper.

In den Beispielen wurden zwei TiO_2 -Grundkörperqualitäten eingesetzt, die sich durch den Farbstich (Spektralcharakteristik SC) unterscheiden. Unter TiO_2 -Grundkörper wird hier der noch nicht oberflächenbehandelte TiO_2 -Partikel verstanden. Der SC-Wert für den Grundkörper A liegt um etwa 1,5 höher als der SC-Wert für den Grundkörper B. Gängige
10 TiO_2 -Grundkörperqualitäten weisen SC-Werte zwischen etwa 3 und 7 auf.

Vergleichsbeispiel 1

Eine sandgemahlene TiO_2 -Suspension, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem
15 Chloridprozess, wird mit Wasser auf eine Konzentration von 350 g/l verdünnt. Danach wird die Suspension auf 70°C aufgeheizt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Unter Rühren werden der Suspension 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas zugegeben. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf 4
eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben,
20 währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5
eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei
160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in
25 einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

Vergleichsbeispiel 2

30 Eine sandgemahlene TiO_2 -Suspension, Grundkörperqualität B hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 11 eingestellt und durch eine vertikale Sandmühle (Typ PM5, Draiserwerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Anschließend wird die Suspension mit Wasser auf eine Konzentration von 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Unter Rühren werden der Suspension
35 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas zugegeben. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al_2O_3 in Form

von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

10 Vergleichsbeispiel 3

Eine sandgemahlene TiO_2 -Suspension, Grundkörperqualität B hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit Wasser auf eine Konzentration von 350 g/l verdünnt. Danach wird die Suspension auf 70°C aufgeheizt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt.

Unter Rühren werden der Suspension 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas

zugegeben. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

25 Beispiel 1

Eine sandgemahlene TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 500g/l, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 11,5 eingestellt. 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas werden der

Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle (Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70

Minuten auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch

entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

5 Beispiel 2

Eine sandgemahlene TiO₂-Suspension mit einer Konzentration von 500g/l, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 11,5 eingestellt. 2,2% SiO₂ in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle
10 (Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al₂O₃ in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al₂O₃ in Form
15 von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird
anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen
20 Siloxans dampfgemahlen.

Beispiel 3

Eine sandgemahlene TiO₂-Suspension mit einer Konzentration von 500g/l, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit HCl auf einen pH-Wert
25 von 8 eingestellt. 2,2% SiO₂ in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle (Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al₂O₃ in Form von Natriumaluminat
30 zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al₂O₃ in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in
35 einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen

Siloxans dampfgemahlen.

Beispiel 4

5 Eine TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 500g/l, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle (Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der
10 Suspension werden 0,4% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.
Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in
15 einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

Beispiel 5

20 Eine TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 500g/l, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 11,5 eingestellt. 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle (Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt
25 und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.
Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei
30 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

Beispiel 6

Eine TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 500g/l, Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 11,5 eingestellt. 0,5% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle (Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h
5 gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren 1,7% SiO_2 in Form von Na-Wasserglas zugegeben. Die Suspension wird anschließend mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf pH-Wert von 4 eingestellt. Der
Suspension werden weiterhin 0,4% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl.
10 Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird
15 anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

Beispiel 7

Eine sandgemahlene TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 500g/l,
20 Grundkörperqualität A hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 11,5 eingestellt. 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine horizontale Sandmühle (Typ LME20, Netzsch) mit 40 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70 Minuten
25 auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,1% Al_2O_3 in Form von Natriumaluminat zugegeben.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in mit Hilfe eines Sprühtrockners bei 110°C getrocknet. Das getrocknete Material wird 1 Stunde bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer
30 Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

Beispiel 8

Eine sandgemahlene TiO_2 -Suspension mit einer Konzentration von 500g/l,
Grundkörperqualität B hergestellt nach dem Chloridprozess, wird mit NaOH auf einen pH-
35 Wert von 11,5 eingestellt. 2,2% SiO_2 in Form von Natrium-Wasserglas werden der Suspension zudosiert. Anschließend wird die Suspension durch eine vertikale Sandmühle

(Typ PM5, Draiswerke GmbH) mit 5 kg/h gefördert. Danach wird die Suspension mit Wasser auf 350 g/l verdünnt, auf 70°C aufgeheizt und unter Rühren mit HCl innerhalb von 70 Minuten auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Suspension werden 0,4% Al₂O₃ in Form von Natriumaluminat zugegeben, währenddessen der pH-Wert bei 4 gehalten wird durch entsprechende Zugabe von HCl. Anschließend wird der pH-Wert mit ca. 0,1% Al₂O₃ in Form von Natriumaluminat auf 5,5 eingestellt.

Die Suspension wird anschließend filtriert, gewaschen und in einem Etagentrockner bei 160°C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird 2 Stunden bei 420°C in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das getemperte Material wird anschließend mit einer Spiralstrahlmühle unter Zugabe eines ethoxy- und propylhaltigen Siloxans dampfgemahlen.

Testmethoden

Der Farbstich bzw. die Spektralcharakteristik (SC) des TiO₂-Grundkörpers wird nach Einarbeitung in eine Schwarzpaste nach DIN 53165 bei 17% Pigmentvolumenkonzentration bestimmt (sogenannte MAB-Methode). Die auf einer Farbensausreibmaschine (Automatic Muller) angepasste Graupaste wird auf eine weiße Moresst-Karte aufgetragen. Mit einem HunterLab Colorimeter PD-9000 werden die Remissionswerte der sich im nassen Zustand befindlichen Schicht bestimmt. Die daraus abgeleiteten SC-Werte sind auf einen internen Standard bezogen.

Das Aufhellvermögen (TS) der Beispiel- und Vergleichsbeispiel-Pigmente wird nach Einarbeiten in eine Vinnol-Schwarzpaste 1,22 % Pigmentvolumenkonzentration bestimmt (sogenannte VIG-Methode).

Das zu untersuchende Titandioxid-Pigment wird mit einer vorgefertigten Vinnol-Schwarzpaste auf einer Farbensausreibmaschine (Automatic Muller) angepasst.

Die erhaltene Graupaste wird mit dem Filmzieher (Applikator) auf eine Karte aufgetragen.

Die Remissionswerte der Schicht werden mit einem HunterLab Colorimeter PD-9000 im nassen Zustand gemessen und auf einen internen Standard bezogen.

Bei der Feuchtebestimmung nach Karl Fischer (KF) wird das in der Probe enthaltene Wasser in einem Karl-Fischer-Ofen aus der Probe ausgetrieben und in ein KF-Lösemittel überführt.

Der Redoxvorgang zwischen einem im KF-Titriermittel enthaltenen Iod-SO₂-Redoxsystem wird durch das in der Probe enthaltene Wasser aktiviert. Der Äquivalenzpunkt der Titration

wird voltametrisch erfasst. Die Ofentemperatur wurde auf 300°C eingestellt. Die Ergebnisausgabe erfolgt einwaagebezogen als w (H₂O) in Prozent.

- 5 Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann die Beschichtung der Titandioxid-Partikel sichtbar gemacht werden.

Testergebnisse

10 **Tabelle 1**

	TS	Grundkörper- Qualität
Vergleichsbeispiel 1	103,1	A
Vergleichsbeispiel 2	98,8	B
Vergleichsbeispiel 3	93,8	B
Beispiel 1	108,0	A
Beispiel 2	106,1	A
Beispiel 3	105,3	A
Beispiel 4	105,6	A
Beispiel 5	104,6	A
Beispiel 6	105,5	A
Beispiel 7	107,1	A
Beispiel 8	103,0	B

Tabelle 2

	Feuchte (KF) [Gew.-%]
Beispiel 1	0,63
Beispiel 2	0,42

- 15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein verbessertes Aufhellvermögen (TS) erzielt (Tabelle 1, Beispiele 1 bis 8) im Vergleich zum klassischen Verfahren (Tabelle 1, Vergleichsbeispiele 1 bis 3). Das TS-Niveau ist abhängig von der Grundkörperqualität, wie der Vergleich Vergleichsbeispiel 1 mit Vergleichsbeispiel 3 und der Vergleich Beispiel 2 mit Beispiel 8 zeigt.

Mit der nachfolgenden Temperung wird ein deutlicher Rückgang der Feuchte erreicht (Tabelle 2) und damit beispielsweise die Lacing-Stabilität des entsprechenden Pigments bei Einsatz in Kunststofffolien verbessert.

- 5 TEM-Aufnahmen zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu einer sehr gleichmäßigen, glatten und geschlossenen Hülle führt (Fig. 1, Beispiel 7).

10

15

20

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- 5
1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von anorganischen Festkörperpartikeln in einer wässrigen Suspension dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel mit mindestens einer anorganischen Substanz oberflächenbeschichtet werden, während die Suspension durch eine Rührwerksmühle gefördert wird
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Festkörperpartikel Titandioxid verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungssubstanzen vor Eintritt der Suspension in die Rührwerksmühle zugegeben werden.
- 15
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass mit SiO_2 oberflächenbeschichtet wird.
- 20
5. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass anschließend eine Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung aufgebracht wird.
- 25
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Festkörperpartikel getempert werden.
7. Titandioxid-Partikel oberflächenbeschichtet nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6.
- 30
8. Verwendung der Titandioxid-Partikel nach Anspruch 7 in Kunststoffen, Beschichtungen und Laminaten.
- 35
9. Produkt enthaltend Titandioxid-Partikel nach Anspruch 7.

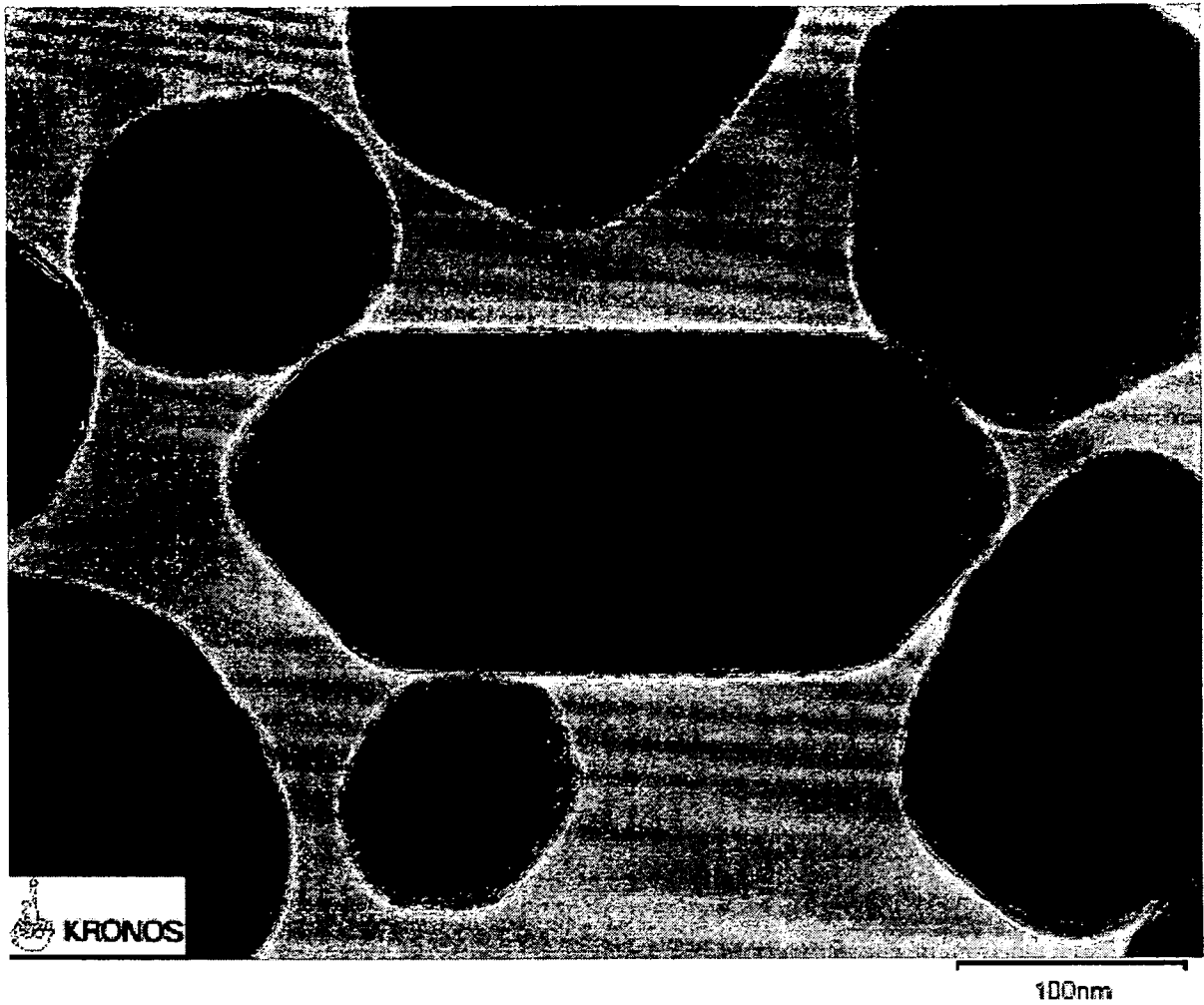


Fig. 1

TEM-Aufnahme von Beispielpigment 7