



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 29 290 T2** 2005.06.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 891 387 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 29 290.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/05179**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 919 963.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/038041**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.03.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **16.10.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.01.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.06.2005**

(51) Int Cl.7: **C08G 77/06**

**C04B 35/628, C09C 3/12, C09C 1/36,
C08K 9/06**

(30) Unionspriorität:

14838 04.04.1996 US

(73) Patentinhaber:

**Nanophase Technologies Corp., Bure Ridge, Ill.,
US**

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

(72) Erfinder:

**BROTZMAN, W., Richard, Naperville, US; AIKENS,
H., John, LaGrange Park, US**

(54) Bezeichnung: **STERNFÖRMIG-GEPFROPFTE SILOXANPOLYMERE, DAMIT BESCHICHTETE KERAMIKPUL-
VER, SOWIE EIN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft keramische Pulverbeschichtungen. Insbesondere betrifft diese Erfindung sternförmig gepfropfte Siloxanpolymere zur Beschichtung keramischer Pulver, um so die Dispergierung derartiger Pulver in Ölen, Polymeren und Wasser zu ermöglichen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Keramische Pulver sind anorganische Zusammensetzungen, die natürlicherweise hydrophil sind und eine Beschichtung erfordern, um ihnen ein oder mehrere der folgenden Eigenschaften zu verleihen:

- 1) Eine Beschichtung ist notwendig, um zu ermöglichen, dass die Oberfläche durch organische Materialien wie Lösungsmittel benetzt wird oder damit kompatibel ist. Eine Oberflächenbenetzung ist zur Herstellung einer intensiven Dispersion keramisches Pulver/organischer Bestandteil erforderlich.
- 2) Eine Beschichtung ist notwendig, um die Oberfläche des keramischen Pulvers zu passivieren.
- 3) Eine Beschichtung ist notwendig, um Anatase-Titaniumdioxid (TiO_2) nicht-photoaktiv zu machen.
- 4) Eine Beschichtung ist notwendig, wenn bestimmte Funktionalitäten auf der Keramikpulveroberfläche benötigt werden, wie beispielsweise Epoxygruppen, Carboxylgruppen und dergleichen.
- 5) Eine Beschichtung ist erforderlich, um dispersphasige, wässrige ionische Gele zu bilden, die keiner Phasentrennung unterliegen.

[0003] Der hier verwendete Begriff „Keramik“ bezieht sich auf Metalloxide, einschließlich Titaniumdioxid (TiO_2) (manchmal als „Titanoxid“, Englisch: titania, bezeichnet), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zinkoxid (ZnO) und Eisenoxide, einschließlich $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (braune Farbe), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rote Farbe) und Eisenoxid (Fe_3O_4 ; schwarze Farbe; manchmal als „Magnetit“ bezeichnet), ist aber nicht hierauf beschränkt, und Nichtmetalloxide, einschließlich Siliciumdioxid (SiO_2 ; manchmal als „Silica“ bezeichnet), ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

[0004] Anorganische Oberflächen sind herkömmlicherweise durch Absorption, Ionenaustausch und kovalente Bindung modifiziert worden. Die Oberflächenmodifikation durch Absorption und Ionenaustausch erfordert, dass die Oberfläche geeignete chemische Eigenschaften aufweist. Reaktionen, die eine kovalente Bindung an anorganische Oberflächen ermöglichen, sind im Allgemeinen mit Reaktionen an hydroxyllischen Oberflächen verbunden.

[0005] Anorganische Oberflächen können auch durch Pfropfpolymerisation und Verkapselung beschichtet werden. Anorganische Pulver können durch Ausfällung von Pulvern in Gegenwart suspendierter Pulver oder durch Sprühtrocknen von das Pulver enthaltenden Polymerlösungen beschichtet werden. Diese herkömmlichen Verfahren führen jedoch zu ungleichmäßigen Beschichtungen und zur Bildung beschichteter Agglomerate. Eine Pfropfpolymerisation, die durch adsorbierte Spezies initiiert wird oder deren Copolymerisation beinhaltet, begünstigt gleichmäßige Polymerbeschichtungen.

[0006] EP-A-0 665 004 offenbart die Beschichtung von Pigmenten zur Verwendung in Kosmetika mit einer Metalloxidschicht durch Zugabe des Pigments entweder zu einer Natriumsilikatlösung oder durch ein Sol-Gel-Verfahren. US-A-5,328,683 betrifft wasserabweisendes pulverförmiges Material, das durch Vermischen des pulverförmigen Materials mit einer Lösung einer Triorganosiloxykieselsäure in einem organischen Lösungsmittel gebildet wird. Weiterhin lehrt die US-A-5,411,761 die Verwendung von Hydrolysaten von Trialkoxysilanen, um Titaniumdioxid hydrophob zu machen. US-A-5,348,760 lehrt die Verwendung Polysiloxanolen, welches oligomere hydrolysierte Produkte von Trialkoxysilanen sind, um die Oberflächen keramischer Teilchen zu behandeln. US-A-4,644,077 lehrt die Verwendung von Hydrolysaten von Trialkoxysilanen, wahlweise zusammen mit Di- oder Monoalkoxysilanen bei der Behandlung von Siliciumdioxidteilchen, um diese organophil zu machen. Weiterhin ist in US-A-5,070,175 ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen vorgeschlagen, umfassend die Verwendung von tetrafunktionalen Siloxaneinheiten und monofunktionalen Siloxaneinheiten. US-A-3,816,152 offenbart Kopplungsmittel, umfassend Copolymere eines organofunktionellen Hydroxysilans und Kieselsäure oder Polykieselsäure, um Füllstoffmaterialien zu verstärken.

[0007] Weiterhin lehrt die US-A-4,243,692 ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäureheteropolykondensaten unter Verwendung eines substituierten Silans, funktioneller Silane und hydrolysierbarer Kieselsäurederivate zusammen mit mindestens einem nicht flüchtigen Oxid zur Verwendung bei der Herstellung von Beschichtungen für Substrate als Träger für die Kultivierung lebender Zellen. Schließlich lehrt EP-A-0 389 138 ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Organosiloxanharze, bestehend aus monofunktionalen, trifunktionalen und te-

trafunktionalen Siloxaneinheiten, die als Füllstoffe in Elastomer-bildenden Zusammensetzungen oder als Vorläufer für eine weitere Reaktion mit anderen Verbindungen geeignet sind.

[0008] Die vorliegenden sternförmig gepfropften Siloxanpolymerbeschichtungen sind aus den in Sol-Gel Science, C. J. Brinker und G. W. Scherer, Academic Press, 1990. Kapitel 3 und 4 diskutierten Säure-katalysierten Silicatsolen abgeleitet. Solche Säure-katalysierten Silicatsole sind fraktale Polymere auf Siliciumbasis, deren Struktur in zwei Dimensionen in [Fig. 1](#) gezeigt ist. Die vorliegenden sternförmig gepfropften Siloxanpolymere wenden diese Polymorphologie in drei Dimensionen als Ausgangspunkt an, wobei sie spezifische Reste an das fraktale Gerüst binden, und bilden so ein fraktales, sternförmig gepfropftes Copolymer unter Ausnutzung molekular konstruierter Wechselwirkungen anorganische Oberfläche/Verdünnungsmittel. Dem vorliegenden Verfahren zur Herstellung solcher sternförmig gepfropfter Siloxanpolymere ist die Kontrolle der fraktalen Natur des Gerüsts, indem nur erlaubt wird, dass die gewünschten Verzweigungswahrscheinlichkeiten auftreten, inhärent. Eine solche Kontrolle wird durch Selektion von Monomeren mit gewünschter Funktionalität und Reaktivität realisiert.

[0009] Polymere auf Silicium-Basis werden hier durch Verwendung der folgenden Nomenklatur bezeichnet:

Si(w, x, y, z),

worin sich w, x, y und z jeweils auf Molprozent tetrafunktionaler, trifunktionaler, difunktionaler und monofunktionaler Monomere beziehen, die bei der Synthese des Sols eingesetzt werden. Das Verhältnis der gesamten Mole Wasser zu den gesamten Molen Silicium (H_2O/Si) wird als R bezeichnet, wobei R ein Maß für den Grad der Polymerverzweigung ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Die vorliegenden sternförmig gepfropften Siloxanpolymerbeschichtungen werden durch Umsetzen bestimmter Monomere in Lösung zur Bildung eines Polymers auf Siloxan-Basis gebildet. Die Beschichtung umhüllt bzw. verkapselt das Nanoteilchen.

[0011] Ein beschichtetes Keramikpulver umfasst eine Vielzahl oder Mehrzahl keramischer Teilchen sowie ein sternförmig gepfropftes Siloxanbeschichtungspolymer, welches mindestens einen Teil der Teilchen verkapselt. Das Beschichtungspolymer umfasst Monomereinheiten, sich ableiten von:

Si(w, x, y, z),

wobei w, x, y und z jeweils Molprozent tetrafunktionaler, trifunktionaler, difunktionaler und monofunktionaler Monomereinheiten sind, und wobei w ungefähr mindestens 20 beträgt, und x, y und z jeweils etwa 0–30, 0–50 und 0–10 betragen, und mindestens eines von x, y und z größer als 0 ist.

[0012] In dem bevorzugten beschichteten Keramikpulver ist die Keramik TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, Eisenoxid oder SiO_2 . Das Eisenoxid ist $\gamma-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3$ oder Fe_3O_4 .

[0013] Wenn die Keramik TiO_2 ist, umfasst das beschichtete Keramikpulver bevorzugt Al^{3+} -Zentren, um Oberflächendefekte in das TiO_2 -Pulver einzuführen und so das beschichtete TiO_2 -Pulver nicht-photoaktiv zu machen.

[0014] In dem erfindungsgemäßen beschichteten Pulver:

ist w Tetraethylorthosilicat;

ist x aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, n-Hexyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan und n-Propyltrimethoxysilan;

ist y aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Dicyclohexyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Di-n-hexyldichlorsilan, n-Hexylmethyl-dichlorsilan, Methyl-dodecyldiethoxysilan, Neophylmethyl-dimethoxysilan und n-Octylmethyl-dimethoxysilan; und

z ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus n-Octadecyldimethylmethoxysilan, Triethylsilanol, Trimethyl-ethoxysilan und Trimethylmethoxysilan.

[0015] Ein Verfahren zur Herstellung des obigen beschichteten Keramikpulvers umfasst die Schritte:

- (a) Polymerisieren eines tetrafunktionalen Siloxanmonomers und mindestens eines von einem trifunktionalen Siloxanmonomer, einem difunktionalen Siloxanmonomer und einem monofunktionalen Siloxanmonomer;
- (b) Zugabe einer Menge des keramischen Pulvers zu einem gespülten Reaktionsgefäß;
- (c) Schervermischen bzw. Mischen unter Scherung des keramischen Pulvers für eine ausreichende Zeit, um im Wesentlichen die gesamte Pulveroberfläche zu benetzen;
- (d) Zugabe des in Schritt (a) hergestellten Siloxanpolymers in das das schervermischte Keramikpulver enthaltende Reaktionsgefäß;
- (e) Schervermischen des unter Scherung vermischten Keramikpulvers und des Siloxanpolymers für eine ausreichende Zeit, um ein Siloxanpolymer-beschichtetes Keramikpulver zu bilden;
- (f) Abtrennen des beschichteten Keramikpulvers von den in dem Reaktionsgefäß verbleibenden Bestandteilen.

[0016] In dem bevorzugten Verfahren ist die Keramik TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 oder SiO_2 .

[0017] Wenn die Keramik TiO_2 ist, wird wahlweise in Schritt (b) eine weitere Menge Aluminium-tri-6-butoxid in das Reaktionsgefäß gegeben, um Oberflächendefekte in das TiO_2 einzuführen, und so das beschichtete TiO_2 -Pulver nicht-photoaktiv zu machen. In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist:

das tetrafunktionale Siloxanmonomer Tetraethylorthosilicat;

das trifunktionale Siloxanmonomer aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, n-Hexyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan und n-Propyltrimethoxysilan;

das difunktionale Siloxane Monomer aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Dicyclohexyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Di-n-hexyldichlorsilan, n-Hexylmethyldichlorsilan, Methyl-dodecyldiethoxysilan, Neophylmethyldimethoxysilan und n-Octylmethyldimethoxysilan; und

das monofunktionale Siloxanmonomer aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus n-Octadecyldimethylmethoxysilan, Triethylsilanol, Trimethylethoxysilan und Trimethylmethoxysilan.

[0018] Ein sternförmig gepropftes Siloxanpolymer zur Beschichtung und Umhüllung von Keramikteilchen umfasst Monomereinheiten, die abgeleitet sind aus:

$\text{Si}(w, x, y, z)$

wobei w, x, y und z Mol-% tetrafunktionaler, trifunktionaler, difunktionaler und monofunktionaler Monomereinheiten sind, und wobei w ungefähr mindestens 20 beträgt und x, y und z jeweils etwa 0–30, 0–50 und 0–10 betragen, und mindestens eines von x, y und z größer als 0 ist.

[0019] In dem sternförmig gepropften Beschichtungspolymer ist:

w Tetraethylorthosilicat;

x aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, n-Hexyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan und n-Propyltrimethoxysilan;

y aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Dicyclohexyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Di-n-hexyldichlorsilan, n-Hexylmethyldichlorsilan, Methyl-dodecyldiethoxysilan, Neophylmethyldimethoxysilan und n-Octylmethyldimethoxysilan; und

z ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus n-Octadecyl-dimethylmethoxysilan, Triethylsilanol, Trimethylethoxysilan und Trimethylmethoxysilan.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0020] [Fig. 1](#) ist eine schematische Abbildung eines fraktalen Polymers auf Siliciumbasis, wobei die Struktur in zwei Dimensionen gezeigt ist.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0021] Die Werte von w, x, y und z in den obigen Polymeren auf Siliciumbasis reichen von mindestens 20, 0–30, 0–50 und 0–10. Verschiedene Kombinationen werden eingesetzt, um die fraktale Natur des Siloxangerüsts und dessen chemische Natur zu steuern, d. h. den Grad der thermodynamischen Kompatibilität mit einem spezifischen Verdünnungsmittel des Beschichtungsmoleküls. Die chemische Identität der Gruppen kann auch

in weitem Umfang variiert werden. Ähnlich wurde R von 1 bis 6 variiert, und der Säurecharakter des Reaktionsmediums wurde in breitem Umfang variiert. Beispiele von Monomeren, die in die Beschichtung einbezogen werden können, schließen die in Tabelle 1 angegebenen ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

Tabelle 1

Beschichtungsmonomer		
Monomer	Funktionalität	Siedepunkt
Dicyclohexyldimethoxysilan	2	104°C/0,7 mm
Diethyldiethoxysilan	2	157°C
Dimethyldichlorsilan	2	70°C
Dimethyldiethoxysilan	2	114°C
Dimethyldimethoxysilan	2	82°C
Diphenyldiethoxysilan	2	167°C/15 mm
Diphenyldimethoxysilan	2	161,15°C
Di-n-hexyldichlorsilan	2	111°C
γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	3	
n-Hexylmethyldichlorsilan	2	204°C
n-Hexyltrimethoxysilan	3	202°C
Isobutyltrimethoxysilan	3	154°C
γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	3	
Methyldodecyldiethoxysilan	2	140°C
Neophylmethyldimethoxysilan	2	68°C
n-Octadecyltrimethoxysilan	3	150°C
n-Octadecyldimethylmethoxysilan	1	184°C
n-Octylmethyldimethoxysilan	2	107°C
n-Propyltrimethoxysilan	3	142°C
Tetraethylorthosilicat	4	169°C
Triethylsilanol	1	75°C/24 mm
Trimethylethoxysilan	1	75°C
Trimethylmethoxysilan	1	57°C

A. Allgemeines Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungspolymeres

[0022] Des Folgende ist ein allgemeines Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungspolymeres, das mit Si(70, 13,275, 10, 5) und R = 1,12 bezeichnet ist:

(1) Zugabe der folgenden Chemikalien in ein Reaktionsgefäß, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde und Verrühren:

(a) 61 ml wasserfreies Ethanol (Aldrich Nr. 27764.9 oder Äquivalent);

(b) 43,04 ml Tetraethylorthosilicat (TEOS FW 208,33, Aldrich Nr. 33385-9 oder Äquivalent);

(c) 15,45 ml of n-Octyldecyltrimethoxyloxysilan (n-ODTMS FW 374,68, Petrach Nr. 09780 oder Äquivalent);

- (d) 3,84 ml Diphenyldimethoxysilan (DPDMS FW 244,36, Petrach Nr. D6010 oder Äquivalent);
 - (e) 2,15 ml Trimethylethoxysilan (TMES FW 118,25, Petrach Nr. T2970 oder Äquivalent);
 - (f) 3,67 ml of entionisiertes Wasser;
 - (g) 2,0 ml 0.1 N Chlorwasserstoffsäure (VWR Katalog Nr. VW3200-I oder Äquivalent).
- (2) Erhitzen des Gemischs bei 60°C für 1,5 Stunden.
(3) Lagern des hergestellten Sols bei 5°C.

B. Batch-Verfahren für beschichtete Keramikpolymere

[0023] Das Folgende ist eine Verfahrensbeschreibung zur Herstellung beschichteter Keramikpulver in Ansätzen (Batches) von 44,04884 l (10 Gallonen), optimiert unter starkem Schervermischen.

(1) Herstellung des Beschichtungspolymers

- (a) Spülen eines 10 l-Reaktionsgefäßes mit trockenem Stickstoff und Rühren.
- (b) Zugabe von:
 - 1527 ml wasserfreiem Ethanol;
 - 1039 Tetraethylorthosilicat;
 - 387 ml n-Octyldecyltrimethoxysilan;
 - 156 ml Diphenyldimethoxysilan;
 - 81 ml Trimethylethoxysilan
 - 93 ml entionisiertem Wasser
 - 50 ml 0,1 Chlorwasserstoffsäure.
- (c) Erhitzen bei 60°C für 1,5 Stunden.
- (d) Lagern bei 5°C.

[0024] Das durch das obige Batch-Verfahren hergestellte Produkt enthält etwa 15 Gewichtsprozent (Gew.-%) Beschichtungspolymer.

(2) Herstellung des beschichteten TiO₂-Polymers

- (a) Benetzen von Pulver, Zugabe von Al-Unterschichtung:
 - Spülen eines passivierten 50 l-Gefäßes mit Argon und Rühren.
 - Zugabe von 20 l eines geeigneten Reaktionslösungsmittels (wie beispielsweise wasserfreies Ethanol, Ethanol und/oder Isopropanol) + 5 kg TiO₂-Pulver.
 - Vermischen von 555 ml eines geeigneten Reaktionslösungsmittels (wie beispielsweise wasserfreies Ethanol, Ethanol und/oder Isopropanol), Aluminium-tri-6-butoxid („ASTB“) + ungefähr 500 ml Isopropanol.
 - Zugabe einer ASTB-Lösung in einem kleinen Strom über eine Kanüle durch Argondruckverdrängung. Die Zugabe von ASTB führt Al³⁺-zentrierte Oberflächendefekte in das TiO₂-Pulver ein, und macht das Pulver so nicht-photoaktiv.
- (b) Verdünnen; Beschichten des Pulvers:
 - Zugabe von 4 l des Reaktionslösungsmittels.
 - Starkes Schervermischen bei 7000 UpM für 30 Minuten. Die Temperatur nimmt mit dem Fortschreiten der Beschichtungsreaktion zu; es kann sein, dass Reaktionen im großen Maßstab gekühlt werden müssen, wenn die Temperaturerhöhung 50°C überschreitet.
 - Zugabe von 3333 ml des 15 Gew.-% Beschichtungspolymers.
 - Starkes Schervermischen bei 7000 UpM für 30 Minuten.
- (c) Abtrennen und Reinigen:
 - Zugabe von 6 l entionisiertem Wasser
 - Starkes Schervermischen bei 7000 UpM für 20 Minuten.
 - Gewinnen durch Zentrifugation.
- (d) Wahlweise Waschen durch Wiederholen von Verfahrensschritt (c).
- (e) Wahlweise Trocknen des nassen Kuchens.

(3) Herstellung der Dispersion

- Zugabe von trockenem Pulver oder nassem Kuchen zu einem organischen Trägerfluid, wie beispielsweise Finsolv®.
- Entfernung der Reaktionslösungsmittel, wenn nötig.
- Gutes Vermischen.

C. Spezifische Beschichtungsbeispiele

- (1) Sonnenschutz – Si(67,5, 13,275, 10, 7,5)/Tetraethylorthosilicat, n-Octadecyltri-methoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan; R = 1,12, $\Delta 60^\circ\text{C}$ 1,5 h.
- (2) Wasserlöslich – Si(70, 20, 5, 5)/Tetraethylorthosilicat, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan; R = 1,12, $\Delta 60^\circ\text{C}$ 1,5 h, Umsetzen freier funktionaler Epoxygruppe mit einem der Folgenden: einer Aminosäure, wie beispielsweise β -Alanin; einem Diamin, wie beispielsweise Ethylendiamin; oder einer anderen geeigneten Funktionalität wie beispielsweise Natriumsulfit oder einem anionischen, kationischen oder zwitterionischen funktionalen Rest.
- (3) Acrylatpolymere – Si(60, 20, 15, 5)/Tetraethylorthosilicat, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan; R = 1,12, $\Delta 60^\circ\text{C}$ 1,5 h.
- (4) Epoxypolymere – Si(60, 20, 15, 5)/Tetraethylorthosilicat, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan; R = 1,12, $\Delta 60^\circ\text{C}$ 1,5 h.
- (5) Hydrophobe Öle – Si(45, 13,275, 34,275, 7,5)/Tetraethylorthosilicat, n-Octadecyltrimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan; R = 1,12, $\Delta 60^\circ\text{C}$ 1,5 h.; oder Si(45, 6,64, 40,91, 7,5)/Tetraethylorthosilicat, n-Octadecyltrimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trimethylethoxysilan; R = 1,12, $\Delta 60^\circ\text{C}$ 1,5 h.

Patentansprüche

1. Beschichtetes Keramikpulver, umfassend eine Mehrzahl an Keramikpartikeln und ein Beschichtungspolymer auf Siloxanbasis, welches mindestens einen Teil dieser Partikel umhüllt, wobei das Beschichtungspolymer Monomereinheiten umfasst, die sich ableiten von:

Si(w, x, y, z),

wobei w, x, y und z jeweils Molprozent tetrafunktionaler, trifunktionaler, difunktionaler und monofunktionaler Monomereinheiten sind, und wobei w mindestens 20 beträgt, und x, y und z jeweils 0–30, 0–50 und 0–10 betragen, und mindestens eines von x, y und z größer als 0 ist; worin w Tetraethylorthosilicat ist;

x aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, n-Hexyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan und n-Propyltrimethoxysilan;

y aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Dicyclohexyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Di-n-hexyldichlorsilan, n-Hexylmethyl-dichlorsilan, Methyl-dodecyldiethoxysilan, Neophylmethyl-dimethoxysilan und n-Octylmethyl-dimethoxysilan; und

z aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus n-Octadecyldimethylmethoxysilan, Triethylsilanol, Trimethylethoxysilan und Trimethylmethoxysilan.

2. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 1, wobei die Keramik TiO_2 ist.

3. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 2, welches weiterhin Al^{3+} -Zentren umfasst, um Oberflächendefekte in das TiO_2 -Pulver einzuführen, wodurch das beschichtete TiO_2 -Pulver nicht-photoaktiv gemacht wird.

4. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 1, wobei die Keramik Al_2O_3 ist.

5. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 1, wobei die Keramik ZnO ist.

6. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 1, wobei die Keramik ein Eisenoxid ist.

7. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 6, wobei das Eisenoxid $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist.

8. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 6, wobei das Eisenoxid $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist.

9. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 6, wobei das Eisenoxid Fe_3O_4 ist.

10. Beschichtetes Keramikpulver nach Anspruch 1, wobei die Keramik SiO_2 ist.

11. Verfahren zu Herstellung eines beschichteten Keramikpulvers, welches eine Mehrzahl von Keramikp-

artikeln und ein Beschichtungspolymer auf Siloxanbasis, welches mindestens einen Teil dieser Partikel umhüllt, mit den Schritten:

- (a) Polymerisieren eines tetrafunktionalen Siloxanmonomers und mindestens eines trifunktionalen Siloxanmonomers, eines difunktionalen Siloxanmonomers oder eines monofunktionalen Siloxanmonomers, um ein Siloxanpolymer zu bilden;
- (b) Zugabe einer Menge eines Keramikpulvers zu einem gespülten Reaktionsgefäß;
- (c) Schervermischen des keramischen Pulvers für eine ausreichende Zeit, um im Wesentlichen die gesamte Pulveroberfläche zu benetzen;
- (d) Zugabe des in Schritt (a) hergestellten Siloxanpolymers in das das schervermischte Keramikpulver enthaltende Reaktionsgefäß;
- (e) Schervermischen des unter Scherung vermischten Keramikpulvers und des Siloxanpolymers für eine ausreichende Zeit, um ein Siloxanpolymer-beschichtetes Keramikpulver zu bilden;
- (f) Abtrennen des beschichteten Keramikpulvers von den in dem Reaktionsgefäß verbleiben Bestandteilen; wobei das tetrafunktionale Siloxanmonomer Tetraethylorthosilicat ist; das trifunktionale Siloxanmonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, n-Hexyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan und n-Propyltrimethoxysilan; das difunktionale Siloxane Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Dicyclohexyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Di-n-hexyldichlorsilan, n-Hexylmethyldichlorsilan, Methyldodecyldiethoxysilan, Neophylmethyldimethoxysilan und n-Octylmethyldimethoxysilan; und das monofunktionale Siloxanmonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus n-Octadecyldimethylmethoxysilan, Triethylsilanol, Trimethylethoxysilan und Trimethylmethoxysilan.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Keramik TiO_2 ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei in Schritt (b) Aluminium-tri-sec-butoxid zu dem Reaktionsgefäß gegeben wird, um Oberflächendefekte in das TiO_2 -Pulver einzuführen, um so das beschichtete TiO_2 -Pulver nicht-photoaktiv zu machen

14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Keramik Al_2O_3 ist.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Keramik ZnO ist.

16. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Keramik ein Eisenoxid ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Eisenoxid $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Eisenoxid $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Eisenoxid Fe_3O_4 ist.

20. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Keramik SiO_2 ist.

21. Beschichtetes Keramikpulver, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 11–20.

22. Polymer auf Siloxanbasis zum Beschichten und Umhüllen von Keramikpartikeln, wobei das Beschichtungspolymer Monomereinheiten umfasst, die sich ableiten von:

$\text{Si}(w, x, y, z)$,

wobei w, x, y und z jeweils Molprozent tetrafunktionaler, trifunktionaler, difunktionaler und monofunktionaler Monomereinheiten sind, und wobei w mindestens 20 beträgt, und x, y und z jeweils 0–30, 0–50 und 0–10 betragen, und mindestens eines von x, y und z größer als 0 ist;

worin w Tetraethylorthosilicat ist;

x aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, n-Hexyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan und n-Propyltrimethoxysilan;

y aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Dicyclohexyldimethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan,

Di-n-hexyldichlorsilan, n-Hexylmethyldichlorsilan, Methyl-dodecyldiethoxysilan, Neophylmethyldimethoxysilan und n-Octylmethyldimethoxysilan; und z aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus n-Octadecyldimethylmethoxysilan, Triethylsilanol, Trimethyl-ethoxysilan und Trimethylmethoxysilan.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

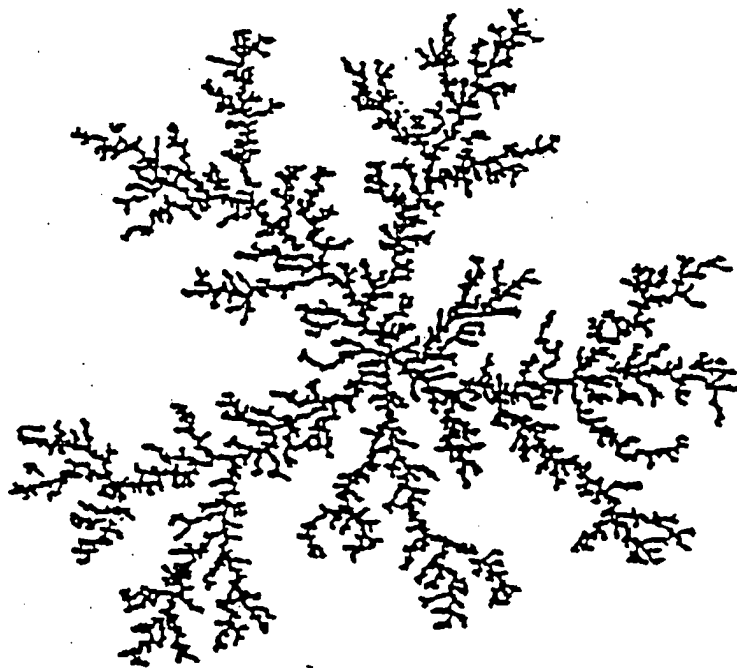


FIG. 1