



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 14 559 T2** 2007.09.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 409 594 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 14 559.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24046**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 756 773.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/010244**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09C 1/36** (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

C09D 7/14 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

307214 P 23.07.2001 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**MCINTYRE, F., Patrick, West Chester, PA 19382,
US; VISSCHER, B., Karyn, Voorhees, NJ 08043,
US; DIEBOLD, P., Michael, Wilmington, DE 19809,
US; SULLIVAN, W., Brian, Wilmington, DE 19809,
US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON TITANDIOXIDPIGMENTEN**

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**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf Verfahren zum Konditionieren bzw. Aufbereiten von Titandioxidpigmenten mit einem oder mit mehreren Acrylcopolymeren als Dispergiermittel im Verlaufe der Pigmentherstellung sowie auf aufbereitete bzw. aufbereitete Titandioxidprodukte, welche mit Hilfe von solchen Verfahren hergestellt worden sind.

[0002] Die Ausgangsmaterialien aus Titandioxid, welche über die chemische Synthese erzielt werden, sind im Allgemeinen ungeeignet für den Einsatz als Pigmente bei den Anwendungen durch Endbenutzer. Als Folge davon durchlaufen die Ausgangsmaterialien typischerweise einen oder mehrere Schritte der Endbearbeitung, welche die Partikelgröße, die Partikelform, die Oberflächeneigenschaften und/oder die Kristallstruktur des Pigments auf solch eine Art und Weise modifizieren, dass ein Pigment von einer guten Pigmentqualität geliefert wird. Bei den meisten Verfahren der Endbearbeitung enthalten ein Schritt der Endbearbeitung oder mehrere derselben irgendeinen Verfahrensschritt vom Typ des Mahlens oder des Zerkleinerns, um die gewünschte Verminderung der Partikelgröße und Partikelverteilung zu erzielen. Die meisten Verfahren zur Endbearbeitung enthalten auch verschiedene Oberflächenbehandlungen und Zusatzstoffe, um die Titandioxidpigmente so herzustellen, dass sie leichter zu bearbeiten sind, und um die Dauerhaftigkeit zu verbessern. Rohe Titandioxide, welche ein Verfahren der Pigmentendbearbeitung durchlaufen haben, werden als fertige oder aufbereitete Pigmente bezeichnet und sind typisch für den kommerziellen Verkauf.

[0003] Ein geläufiges Verfahren für die Endbearbeitung von rohen Titandioxidpigmenten enthält die Schritte des Dispergierens des Ausgangsmaterials in einem wässrigen Medium; gefolgt von verschiedenen anorganischen und organischen Oberflächenbehandlungen; und sobald die gewünschte Beschichtung auf der Oberfläche ausgebildet worden ist, dann wird das Pigment filtriert und gewaschen; und alsdann getrocknet; bevor es auf die gewünschte Größe zerkleinert wird, zum Beispiel unter Verwendung einer Mühle mit Fluidenergie, und dann wird es als ein fertiges Pigment isoliert. Das trockene, agglomerierte und aufbereitete Titandioxid erfordert heutzutage jedoch ein nachfolgendes, d.h. im Verfahrensfluss stromabwärts vorgesehenes Zerkleinern mit verschiedenen Zusatzstoffen, zum Beispiel mit einem Lösungsmittel, mit einem Harz, mit Dispergiermitteln usw., so wie es zum Beispiel in dem U.S. Patent No. 4,177,081 von DeColibus, erteilt am 4. Dez. 1979, oder in dem U.S. Patent No. 5,989,331 von Bauer et al., erteilt am 23. Nov. 1999, gelehrt wird, um das Pigment zu dispergieren und um ein annehmbares Produkt für verschiedene Endbenutzungsanwendungen zu erzielen, wie etwa für Beschichtungen, Tinten, Kunststoffe, Papier und Textilprodukte usw.

[0004] Ein nachfolgendes Zerkleinern des aufbereiteten Pigmentes nimmt jedoch Zeit in Anspruch und es ist teuer. Ein Minimieren oder ein Verhindern einer Pigmentagglomeration, welche während der herkömmlichen Endbearbeitung auftritt, würde zu wesentlichen Ersparnissen hinsichtlich der Zeit und der Kostenausgaben bei der Zerkleinerung führen, weil das Pigment dann leicht unter relativ mäßigen Bedingungen dispergiert werden würde und nur eine geringe oder gar keine Zerkleinerung erforderlich sein würde.

[0005] Daher besteht noch ein Bedarf danach, das Verfahren der Endbearbeitung für Titandioxidpigmente zu verbessern und insbesondere um neue Verfahren zum Herstellen von aufbereiteten Titandioxidpigmenten zu finden, welche die Agglomeration minimieren oder verhindern und welche das Pigment bei verschiedenen Endbenutzungsanwendungen leichter dispergierbar machen.

[0006] Copolymere als Dispergiermittel sind nach dem Stand der Technik bekannt und sie sind dazu verwendet worden, um herkömmlich aufbereitete Titandioxidpigmente während der nachfolgenden Arbeitsschritte der Zerkleinerung zu dispergieren, um eine Aufschlämmung oder eine flüssige Dispersion herzustellen. Die so hergestellten, pigmentierten Aufschlämmungen oder flüssigen Dispersionen werden dann mit anderen Komponenten verbunden (wie etwa mit Bindemittelharzen, Härtungsmitteln und anderen Zusatzstoffen), um Farben oder andere Materialien zu bilden. Obwohl polymere Dispersionsmittel bisher verwendet worden sind, um fertige Titandioxidpigmente zu dispergieren, so ist doch nur sehr wenig bekannt über die Verwendung von Copolymeren als Dispergiermittel während der Verfahren der Endbearbeitung von Ausgangsmaterialien aus Titandioxid vor deren Isolierung als trockene, fertige Pulver.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung liefert ein verbessertes Verfahren zum Herstellen von aufbereiteten Titandioxidpigmenten, welches ein Zusammenmischen von rohem Titandioxidpigment mit einem oder mit mehreren

Acrylcopolymeren als Dispergiermittel während der Pigmentherstellung umfasst sowie ein Isolieren des aufbereiteten Pigmentes als ein trockenes Pulver. In bestimmten Ausführungen vermeidet das Verfahren der Erfindung die Notwendigkeit einer nachfolgenden Zermahlung oder Zerkleinerung des so hergestellten Pigmentproduktes, was einen größeren Bearbeitungsschritt bei verschiedenen Endbenutzungsanwendungen aufhebt. Die vorliegende Erfindung liefert auch ein neues Titandioxidmaterial, welches mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung hergestellt worden ist, welches Material eine verbesserte Dispergierbarkeit zeigt, insbesondere in auf Wasser basierenden Anwendungen bzw. Auftragungen, etwa bei auf Wasser basierten Farben, Drucktinten und bei Papierprodukten.

[0008] Das Verfahren der Erfindung umfasst vorzugsweise die folgenden Schritte:

(a) nach der chemischen Synthese ein Beimischen der nachfolgenden Komponenten, um ein aufbereitetes Titandioxidpigment zu bilden:

(1) ein Ausgangsmaterial für ein Titandioxidpigment;

(2) mindestens etwa 0,1 Gewichtsprozent, auf das rohe Titandioxidpigment bezogen, von einem oder von mehreren Acrylcopolymeren als Dispergiermittel (vorzugsweise wasserdispergierbare Acrylcopolymere als Dispergiermittel, welche mindestens ein polymerisiertes Monomer enthalten, welches eine Säure-, eine Phosphat- oder eine Amingruppe in dem ein Pigment absorbierenden Segment aufweist); und

(3) eine wahlweise Verarbeitungsflüssigkeit, in welcher das Titandioxidpigment im Wesentlichen unlöslich ist (vorzugsweise Wasser); und

(b) gefolgt von einem Isolieren des aufbereiteten Titandioxidpigments als trockenes Pulver.

[0009] Die Beimischung kann auch zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten umfassen:

(4) ein oder mehrere Verarbeitungshilfsmittel; und/oder

(5) ein oder mehrere Zusatzstoffe für die Oberflächenbehandlung

[0010] Nach dem Abschluss der Beimischung können eine oder mehrere der folgenden Komponenten hinzugegeben werden, um das aufbereitete Pigment vor dem Isolieren auszuflocken:

(6) ein oder mehrere Säuren; und/oder

(7) ein oder mehrere Basen.

[0011] Alle nach den Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Pigmente sind in einem hohen Maße dispergierbar und sie liefern die gewünschten Leistungseigenschaften wie etwa Glanz, Farbe, Deckfähigkeit usw.; in nassen und/oder trockenen Endbenutzungssystemen. Wie oben angegeben können in bestimmten Ausführungen die nach den Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Pigmente direkt in Endbenutzungsanwendungen (wie Pigmente zum Beimischen) mit einbezogen werden, ohne dass dabei eine nachfolgende Zerkleinerung erforderlich ist und/oder ohne dass man Aufschlämmungen oder flüssige Dispersionen getrennt bilden muss, so wie dies mit einem herkömmlichen Pigment getan wird.

[0012] Der Ausdruck "rohes Titandioxidpigment", so wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf ein Titandioxidpigment, welches noch nicht unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung behandelt worden ist. Solche rohen Pigmente kann man nach der chemischen Synthese modifizieren oder man kann es nicht tun und man kann gewünschte Farbeigenschaften in den Endbenutzungssystemen haben oder nicht haben.

[0013] Der Ausdruck "aufbereitetes Titandioxidpigment", so wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf ein Titandioxidpigment, welches durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung nach der chemischen Synthese modifiziert worden ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] [Fig. 1](#) ist ein allgemeines Flussdiagramm des Verfahrens gemäß dieser Erfindung, welches verwendet wird, um aufbereitete Titandioxidpigmente herzustellen.

[0015] [Fig. 2](#) ist ein schematisches Diagramm, welches einen Typ von Vorrichtung zeigt, welcher verwendet werden kann, um das Verfahren gemäß dieser Erfindung durchzuführen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erfordern das Beimischen von einem rohen Titandioxidpigment mit einem oder mit mehreren Acrylcopolymeren als Dispergiermittel, wahlweise eine Verarbei-

tungsflüssigkeit und wahlweise einen oder mehrere Zusatzstoffe, gefolgt von einem Isolieren. Die Komponenten der Beimischung können in irgendeiner Reihenfolge hinzu gegeben oder miteinander kombiniert werden, so dass vorzugsweise (aber nicht notwendigerweise) alle am Beginn des Verfahrens der Erfindung vorhanden sind. Die Beimischung wird auf solch eine Art und Weise bearbeitet, dass eine Ablagerung des Copolymerdispergiermittels auf den Partikeloberflächen des Titandioxidmaterials ermöglicht wird.

[0017] Geeignete Bearbeitungsverfahren erstrecken sich auf die bekannten Verfahren des Nasszermahlens (oder des Nasszerkleinerns), wie etwa auf den Einsatz einer Sandmühle, einer Perlenmühle, einer Fluidenergiemühle, einer Scheibenmühle und dergleichen; auf bekannte Trocknungsverfahren wie etwa ein Sprühtrocknen, ein Wirbelbettrocknen, ein Trocknen in einem Trog, ein Schleuderblitzrocknen und dergleichen; und auf andere bekannte Verfahren zur Ablagerung von teilchenförmigen bzw. partikelförmigen Materialien wie etwa eine Einspritzbehandlung, eine Trockenwalzen in einer 2-Walzenvorrichtung und dergleichen. Diesen Bearbeitungsverfahren begegnet man entweder während der verschiedenen Phasen eines herkömmlichen Arbeitsganges der Endbearbeitung von einem rohen Pigment oder aber diese Verfahren werden als ein zusätzlicher Schritt zu dem Arbeitsgang der Endbearbeitung hinzugefügt. Die aufbereiteten Pigmente, welche daraus resultieren, enthalten einzelne Partikel oder locker gebundene Aggregate, welche einfacher bei verschiedenen Endbenutzungsanwendungen dispergiert werden können.

ROHE TITANDIOXIDPIGMENTE

[0018] Im Allgemeinen kann irgendein Typ eines Ausgangsmaterials aus Titandioxid gemäß dem Verfahren dieser Erfindung verarbeitet werden. Die hierin verarbeiteten Ausgangspigmente bestehen jedoch vorzugsweise aus rohen, trockenen Rutil-Titandioxidmaterialien, die aus Titantrichlorid erzeugt worden sind unter Verwendung eines Dampfphasenoxidationsverfahrens, welches gewöhnlich als das Chloridverfahren bekannt ist. Typischerweise enthalten diese Materialien auch kleine Mengen an oxidierten, die Rutilbildung hervorruhenden Mitteln, etwa Aluminiumoxid, welche zusammen mit dem Titandioxid während des Chloridverfahrens gemeinsam hergestellt werden. Diese Erfindung ist nicht auf Titandioxid begrenzt, welches unter Verwendung des Chloridverfahrens hergestellt wird, und sie kann unter Verwendung des Sulfatverfahrens entweder auf Rutilqualitäten oder auf Anatasequalitäten angewandt werden.

[0019] Das gemäß dem Verfahren der Erfindung verarbeitete Ausgangsmaterial aus Titandioxid besteht auch vorzugsweise aus einem Titandioxidpigmentmaterial. Titandioxidpigmentmaterialien sind gekennzeichnet durch Kristallgrößen in dem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 0,5 Mikron. Das Titandioxidpigmentmaterial wird vorzugsweise eine Kristallgröße von etwa 0,2 Mikron aufweisen.

[0020] Durchsichtige Titandioxidmaterialien, welche durch Kristallgrößen von weniger als 0,1 Mikron in der Größe gekennzeichnet sind, können auch als die Ausgangspigmente verwendet werden. Typischerweise sind durchsichtige Titandioxide, sogar nach einer herkömmlichen Endbearbeitung, agglomerierte Materialien und sie zeigen eine schlechte Dispergierbarkeit und schlechte Farbeigenschaften. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann dazu verwendet werden, um solche agglomerierten Pigmente leicht in dispergierbare Formen umzuwandeln.

[0021] Die gemäß dem Verfahren der Erfindung verarbeiteten Ausgangspigmente können nach der chemischen Synthese modifiziert werden oder sie können danach nicht modifiziert werden und sie können die gewünschten Farbeigenschaften aufweisen oder sie können diese gewünschten Farbeigenschaften nicht aufweisen, etwa Glanz, Farbstärke, Deckkraft usw.; bei Endbenutzungsanwendungen. Typische Modifikationen enthalten nach den Behandlungen anorganische Hydroxide (zum Beispiel Aluminiumoxid und/oder Siliziumoxid).

[0022] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wandelt irgendwelche von solchen Ausgangspigmenten in zum Beimischen bestimmte Pigmente um, welche eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit in verschiedenen Endbenutzungsanwendungen zeigen.

COPOLYMERE ALS DISPERGIERMITTEL

[0023] Aufbereitete Titandioxidpigmente werden nach den Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt durch ein Verarbeiten von Mischungen, welche rohe Titandioxidpigmente und ein oder mehrere Acrylcopolymere als Dispergiermittel enthalten. Die gesamte Konzentration der Copolymere als Dispergiermittel liegt mindestens bei etwa 0,1 Gewichtsprozent (typischerweise 0,1 bis 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 0,5 bis 1 Gewichtsprozent) in Bezug auf das rohe Titandioxidpigment. Obwohl die in dieser Erfindung eingesetzte Menge eines Copolymers als Dispergiermittel in weiten Grenzen va-

riieren kann, dies in Abhängigkeit von den besonderen Zusammensetzungen der eingesetzten Dispergiermittel, von den besonderen Pigmentgraden des Titandioxidpigments und von den gewünschten Graden an Dispergierbarkeit in den verschiedenen Endbenutzungsanwendungen, sollten das Copolymer oder die Copolymere als Dispergiermittel allgemein in Mengen verwendet werden, welche ausreichend sind, um die Oberfläche der Pigmentpartikel angemessen zu beschichten. Die Copolymere als Dispergiermittel können während der verschiedenen Phasen eines herkömmlichen Arbeitsganges bei der Endbearbeitung eines rohen Pigments eingeführt werden oder nach der Endphase des herkömmlichen Arbeitsganges bei der Endbearbeitung, aber noch während der Pigmentherstellung, so wie dies hierin nachher beschrieben wird.

[0024] Die Copolymere als Dispergiermittel, welche verwendet werden, bestehen vorzugsweise aus in Wasser dispergierbaren Polymeren und sie sind folglich kompatibel mit wässrigen Verarbeitungsbedingungen, denen man im Allgemeinen während der Endbearbeitung eines rohen Titandioxidpigments begegnet, und sie bestehen vorzugsweise aus Acrylcopolymeren als Dispergiermittel. Solche Copolymere enthalten mindestens ein Pigmente adsorbierendes Segment und mindestens ein stabilisierendes Segment. Ohne dass man sich an irgendeine besondere Theorie gehalten fühlt, so glaubt man doch, dass die adsorbierenden Segmente teilweise die Funktion haben, das Copolymer als Dispergiermittel an einer Oberfläche des Pigmentes zu befestigen, während die stabilisierenden Segmente teilweise die Funktion haben, die Dispersionsstabilität des Pigmentes in einer Flüssigkeit aufrechtzuerhalten.

[0025] Die adsorbierenden Segmente eines in Wasser dispergierbaren Acrylcopolymers sind hydrophob im Vergleich zu dem stabilisierenden Segment und sie sind so ausgelegt, dass sie sich an der Pigmentoberfläche anhaften, während die stabilisierenden Segmente im Allgemeinen hydrophil sind und in dem wässrigen Verarbeitungsmedium löslich sind.

[0026] Das hydrophobe, adsorbierende Segment ist vorzugsweise zusammengesetzt aus polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, hydrophoben Monomeren, so wie sie später hierin aufgelistet werden, und es enthält auch (vorzugsweise bis zu etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des adsorbierenden Segmentes) an polymerisierten, ethylenisch ungesättigten Monomeren mit funktionalen Gruppen, welche die Bindungskraft des Pigmentes erhöhen. Zum Beispiel können Monomere mit Säuregruppen in den hydrophoben Teil einbezogen werden, um mit basischen Gruppen an der Pigmentoberfläche des Titandioxidpigmentes eine Bindung einzugehen. Monomere mit Phosphatgruppen können auch wegen ihrer natürlichen Affinität für die komplexe Oberfläche des Titandioxids verwendet werden. Monomere mit Amingruppen können auch in den hydrophoben Teil einbezogen werden, um eine Bindung mit Säuregruppen einzugehen, welche auch auf der Oberfläche des Titandioxids vorhanden sein können. Andere Monomere, welche eine bekannte Affinität zu Titandioxid aufweisen, wie etwa Monomere mit Silangruppen, können auch verwendet werden.

[0027] Geeignete, hydrophobe Monomere, welche verwendet werden können, um das hydrophobe, adsorbierende Segment zu bilden, umfassen, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Alky1(meth)acrylate mit 1-12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe (wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Nonylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Nonylmethacrylat, Laurylmethacrylat und dergleichen und irgendwelche Mischungen derselben). Cycloaliphatische (Meth)acrylate können auch verwendet werden (so wie etwa Trimethylcyclohexylmethacrylat, Isobutylcyclohexylmethacrylat und dergleichen). Aromatische (Meth)acrylate können auch verwendet werden (wie etwa Benzyl(meth)acrylat, Naphtyl(meth)acrylat, Phenoxy(meth)acrylat und dergleichen) und Mischungen derselben. Andere polymerisierbare Monomere, welche verwendet werden können, sind Styrol, alpha-Methylstyrol, (Meth)acrylamid und (Meth)acrylnitril-Monomere.

[0028] Geeignete Monomere mit Säuregruppen, welche in das hydrophobe, adsorbierende Segment eingebunden werden können, um die Bindungskraft des Pigmentes zu erhöhen, enthalten ethylenisch ungesättigte Carboxylsäuren (wie etwa Acrylsäure und Methacrylsäure). Die Methacrylsäure wird bevorzugt, insbesondere dann, wenn sie der einzige Säurebestandteil ist. Andere Carboxylsäuren, welche verwendet werden können, sind Maleinsäure und dergleichen. Ethylenisch ungesättigte Sulfon-, Sulfin-, Phosphor- oder Phosphonsäure und die Ester derselben können ebenfalls verwendet werden (wie etwa Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und ihre Ester und dergleichen).

[0029] Geeignete Monomere mit Phosphatgruppen, die auch verwendet werden können, um die Bindungskraft des Pigmentes zu erhöhen, enthalten ethylenisch ungesättigte Phosphatmonomere (wie etwa phosphoryliertes Polyethylenglycol(meth)acrylat, phosphoryliertes Hydroxyethyl(meth)acrylat und dergleichen) oder

ethylenisch ungesättigte Monomere, welche Alkoholgruppen enthalten (wie etwa Hydroxyalkyl(meth)acrylat) oder Epoxygruppen (wie etwa Glycidyl(meth)acrylat, welche mit einem oder mit mehreren phosphorylierenden Mitteln behandelt werden (wie etwa mit Phosphorsäure oder Phosphorpentoxid) vor oder nach der Polymerisation, um dort Phosphatgruppen zu bilden, wo die Epoxy- oder Alkoholgruppen zu sein pflegen.

[0030] Geeignete Monomere mit Amingruppen sind Alkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe (wie etwa Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dipropylaminoethylmethacrylat, Dibutylaminoethylmethacrylat) und dergleichen.

[0031] Wie oben angegeben ist das stabilisierende Segment vorzugsweise löslich in dem ausgewählten, wässrigen Verarbeitungsmedium, dem man während der Endbearbeitung von rohen Pigmenten begegnet, und es ist daher vorwiegend zusammengesetzt aus polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, hydrophilen Monomeren. Geeignete, hydrophile Monomere, welche verwendet werden können, um das stabilisierende Segment zu bilden, erstrecken sich auf Monomere mit Säuregruppen (wie etwa Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure und dergleichen, so wie hierin oben aufgelistet). Die Salze von diesen Monomeren können auch verwendet werden, um dabei zu helfen, das Copolymer in dem ausgewählten, wässrigen Verarbeitungsmedium zu dispergieren. Solche Salze können gebildet werden durch die Zugabe eines Amins (wie etwa ein 2-Aminomethylpropanol) oder einer anorganischen Base (wie etwa Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid) zu dem Polymer-Dispergiermittel, nachdem dieses hergestellt worden ist. Nicht ionische, hydrophile Monomere, welche auch verwendet werden können, um das stabilisierende Segment zu bilden, enthalten Poly(ethylenglycol)alkylether mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe (wie etwa Poly(ethylenglycol)methyletheroligomere, welche unter dem Handelsnamen Bisomer S20W von International Speciality Chemicals, ISC, geliefert werden, und dergleichen sowie poly(alkoxylierte) Alky1(meth)acrylate und dergleichen).

[0032] Zusätzlich zu den vorstehend genannten Monomeren können andere gewöhnlich verwendete hydrophobe Monomere in den stabilisierenden Teil hinein copolymerisiert werden, vorausgesetzt, dass sie mit einer Konzentration eingesetzt werden, welche die Löslichkeitseigenschaften des stabilisierenden Teils in dem ausgewählten, wässrigen Verarbeitungsmedium nicht drastisch verändern wird. Einige nützliche Beispiele enthalten die Alky1(meth)acrylate und andere, hierin oben aufgelistete hydrophobe Monomere.

[0033] Eines von den beiden Segmenten, entweder das stabilisierende Segment oder das adsorbierende Segment, oder aber beide Segmente, vorzugsweise aber das stabilisierende Segment, kann auch ethylenisch ungesättigte, hydrophile Monomere mit vernetzbaren Gruppen enthalten, wie etwa Hydroxygruppen, welche mit Film bildenden Komponenten reagieren, die in bestimmten Endbenutzungsanwendungen vorhanden sind wie etwa in auf Wasser basierten Farben. Diese reaktiven Monomere setzen das Copolymer als Dispergiermittel in die Lage, ein dauerhafter Teil des abschließenden Filmnetzwerkes in reaktiven Systemen zu werden und eine Verschlechterung des Films durch Verwitterung zu verhindern, wie dies passieren könnte, wenn es eine nicht reagierte Komponente des Filmes wäre. Geeignete Monomere für solche Vernetzungszwecke enthalten Hydroxyalkyl(meth)acrylat-Monomere mit 1-4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe (wie etwa Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und dergleichen). In Abhängigkeit von dem Polymerisationsverfahren kann es sein dass diese Monomere während der Polymerisation zusammen mit den Säuremonomeren mit Hilfe von Silan blockiert werden müssen, um Seitenreaktionen zu verhindern, und dass sie dann durch eine Reaktion mit Alkohol oder Wasser aus der Blockade gelöst werden, so wie dies nach dem Stand der Technik gut bekannt ist.

[0034] Die in diesem Rahmen nützlichen Acrylcopolymere als Dispergiermittel verfügen im Allgemeinen über ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 25.000 (vorzugsweise etwa 2.000 bis etwa 10.000). Ein adsorbierendes Segment verfügt über ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 10.000 (vorzugsweise etwa 1.000 bis etwa 5.000). Ein stabilisierendes Segment verfügt über ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 15.000 (vorzugsweise etwa 1.000 bis etwa 5.000).

[0035] Die lokale Stelle des adsorbierenden Segments und des stabilisierenden Segments in dem Acrylpolymer als Dispergiermittel kann in Abhängigkeit von der Struktur des Acrylcopolymers als Dispergiermittel variieren. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Acrylpolymer als Dispergiermittel können statistisch zufällig verteilte (ungeordnete) oder strukturierte Copolymere sein, etwa Block- oder Pfropf-Copolymere, wobei Block- oder Pfropf-Copolymere bevorzugt werden.

[0036] Ein Blockcopolymer der vorliegenden Erfindung kann zum Beispiel eine AB, ABA oder ABC Struktur aufweisen. Mindestens einer der Blöcke A, B oder C muss ein adsorbierendes Segment sein. Mindestens einer der Blöcke A, B oder C muss ein stabilisierendes Segment sein.

[0037] Pfropfcopolymere als Dispergiermittel, welche im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, verfügen über ein Hauptkettensegment und über ein Seitenkettensegment. Entweder muss ein Hauptkettensegment oder ein Seitenkettensegment ein adsorbierendes Segment sein. Entweder muss ein Hauptkettensegment oder ein Seitenkettensegment ein stabilisierendes Segment sein. Vorzugsweise ist ein Hauptkettensegment ein adsorbierendes Segment und vorzugsweise ist ein Seitenkettensegment ein stabilisierendes Segment.

[0038] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten willkürlich verteilten oder Zufallscopolymere als Dispergiermittel weisen sowohl adsorbierende Segmente als auch stabilisierende Segmente auf, welche auf der Polymerkette willkürlich verteilt sind. Diese Dispergiermittel sind typischerweise funktionalisierte Polyacrylatcopolymere mit zahlengemittelten Molekulargewichten, welche in dem Bereich von 1.000 bis 10.000 liegen, vorzugsweise von 2.000 bis etwa 4.000.

[0039] Die Acrylcopolymere als Dispergiermittel können hergestellt werden unter Verwendung: des Verfahrens der Gruppenüberführungspolymerisation ("GTP" = Group Transfer Polymerisation), über welches in dem U.S. Patent 4,656,226 berichtet wird; des anionischen Polymerisationsverfahrens, über welches von Morton in Anionic Polymerization: Principles and Practice (New York: Academic Press, 1983) berichtet wird; des ringöffnenden Polymerisationsverfahrens, über welches in Ring Opening Polymerization, Vol. 1, herausgegeben von K.J. Ivin und T. Saegusa (New York: Elsevier applied Science Publishers, 1984), Seite 461 berichtet wird; oder des Verfahrens der speziellen Kettenüberführung ("SCT" = Special Chain Transfer), über welches in dem U.S. Patent 5,231,131 berichtet wird, alle diese Verfahren werden durch die Referenznahme mit hierin eingebunden.

[0040] Außer den Acrylcopolymeren als Dispergiermittel kann das Verfahren gemäß dieser Erfindung auch mit anderen, im Handel erhältlichen Dispergiermitteln zum Einsatz kommen. Kompatible Mischungen von irgendwelchen der zuvor erwähnten Dispergiermitteln können auch verwendet werden.

[0041] Das Verfahren kann auch maßgeschneidert eingesetzt werden für auf Lösungsmittel beruhende Endbenutzungssysteme, bei denen man dann stattdessen auf Lösungsmittel beruhende Copolymere als Dispergiermittel verwendet.

VERARBEITUNGSFLÜSSIGKEITEN

[0042] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung impliziert das Verarbeiten einer Mischung, welche rohe Titandioxidpigmente, ein oder mehrere Copolymere als Dispergiermittel und eine wahlweise (aber vorzugsweise eingesetzte) Verarbeitungsflüssigkeit enthält. Die Verarbeitungsflüssigkeit wirkt, wenn sie vorhanden ist, wie ein flüssiges Trägermedium für das Dispergiermittel und erleichtert eine Ablagerung des Dispersionsharzes auf den Partikeloberflächen des Pigments. Die Verarbeitungsflüssigkeit ist vorzugsweise ein Lösungsmittel für das Dispersionsharz und ein Nicht-Lösungsmittel für das Titandioxidmaterial. Sie kann zugeführt werden durch das Pigment in der Form einer Aufschlämmung, das Dispergiermittel in Lösung, oder sie kann getrennt hinzu gegeben werden. In einem jeden Fall sollten ausreichende Mengen einer Verarbeitungsflüssigkeit verwendet werden, um das Dispergiermittel in die Lage zu versetzen, sich während der Verarbeitungsvorgänge wirksam auf der Oberfläche des Titandioxids abzulagern. Die Verarbeitungsflüssigkeit enthält, wenn sie verwendet wird, typischerweise etwa 10 bis 50 Gewichtsprozent (vorzugsweise 20 bis 30 Gewichtsprozent) der zu verarbeitenden Mischung.

[0043] Geeignete Verarbeitungsflüssigkeiten enthalten Wasser, niedere aliphatische Alkohole (wie etwa Methanol), Ketone und Ketoalkohole (wie etwa Aceton, Methylethylketon und Diacetonalkohol), Amide (wie etwa Dimethylformamid und Dimethylacetamid), Ether (wie etwa Tetrahydrofuran und Dioxan), Alkylenglycole und Triole (wie etwa Ethylenglycol und Glycerol) und andere organische Flüssigkeiten, welche nach dem Stand der Technik bekannt sind; und Mischungen derselben. Andere Flüssigkeiten können verwendet werden, sie werden aber im Allgemeinen weniger bevorzugt. Die bevorzugte Verarbeitungsflüssigkeit ist Wasser, welche von dem Arbeitsgang der Endbearbeitung des rohen Pigmentes zugeführt werden kann oder nicht zugeführt werden kann.

VERARBEITUNGSHILFSMITTEL

[0044] Verarbeitungshilfsmittel können ebenso in herkömmlichen Mengen (zum Beispiel 0,1 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent, in Bezug auf das Pigment) zu der Mischung hinzu gegeben werden. Beispiele geeigneter Verarbeitungshilfsmittel enthalten grenzflächenaktive Stoffe, Benetzungsmittel, Zerkleinerungshilfsmittel,

Latexprodukte, oder Mischungen derselben. In bestimmten Fällen können Amine oder anorganische Basen hinzugefügt werden, insbesondere dann, wenn die Acrylpolymere als Dispergiermittel funktionale Säuregruppen enthalten, um dabei zu helfen, das Polymer in der Verarbeitungsflüssigkeit zu dispergieren.

ZUSATZSTOFFE ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

[0045] Vor, während oder nach der Verarbeitung kann das Titandioxidpigment mit einem oder mit mehreren anorganischen und/oder organischen Zusatzstoffen zur Oberflächenbehandlung behandelt werden. Geeignete, anorganische Zusatzstoffe zur Oberflächenbehandlung enthalten Metallsalze (wie etwa Natriumaluminat, Natriumsilikate oder Mischungen derselben). Geeignete, organische Zusatzstoffe zur Oberflächenbehandlung enthalten nicht polymere Materialien wie etwa Trimethylolpropan oder Triäthylacetat und dergleichen. Solche Zusatzstoffe können in Mengen mit eingebracht werden, welche relativ zu dem Pigment von etwa 0,1 bis zu 20 Gewichtsprozent (vorzugsweise von 0,1 bis zu 5 Gewichtsprozent) reichen.

FLOCKUNGSMITTEL

[0046] Nach dem Abschluss des Beimischungsschrittes können Säuren zu der resultierenden Mischung hinzugefügt werden, um sowohl die Flockung zu fördern (und damit ein Isolieren zu ermöglichen) als auch um die Bindung des Acrylpolymeren an die Pigmentoberfläche zu verbessern, insbesondere für Acrylpolymere mit Säuregruppen. Solche geeigneten Säuren enthalten verdünnte Mineralsäuren (wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Mischungen derselben) und organische Säuren (wie etwa Essigsäure, Ameisensäure oder Mischungen derselben). Basen wie diejenigen, die oben erwähnt worden sind, können manchmal verwendet werden, um das verarbeitete Pigment zu flocken, um bei einem Isolieren zu helfen, dies in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften des Pigmentes zu dem Zeitpunkt der Flockung.

VERFAHREN DER AUFBEREITUNG

[0047] Ein Beimischen kann durch irgendein bekanntes Verfahren durchgeführt werden, welches das Copolymerdispergiermittel auf der Oberfläche des rohen Titandioxidpigments ablagern wird. Bei der vorliegenden Erfindung kann man diesen Verfahren des Hinzumischens im Verlauf von verschiedenen Phasen eines herkömmlichen Arbeitsganges der Endbearbeitung begegnen oder dann, wenn die herkömmliche Endbearbeitung abgeschlossen ist, aber vorzugsweise noch während der Pigmentherstellung.

[0048] Bezieht man sich jetzt auf die [Fig. 1](#), so ist dort eine Anzahl von Phasen während eines herkömmlichen Verfahrens zur Endbearbeitung eines rohen Pigmentes gezeigt worden (durch Pfeile angezeigt), wo eine Ablagerung eines Copolymers als Dispergiermittel stattfinden kann.

[0049] So wie in der [Fig. 1](#) gezeigt, wird das rohe, trockene, agglomerierte Titandioxidausgangsmaterial, welches man aus dem letzten Schritt eines Reaktionsprozesses erhalten hat, zum Beispiel aus dem Prozess einer Dampfphasenoxidation von Titan-tetrachlorid, in einem herkömmlichen Arbeitsgang zur Endbearbeitung typischerweise verarbeitet durch:

1. ein Dispergieren des rohen Materials in einem wässrigen Medium;
2. ein Niederschlagen der anorganischen Oxide (beispielsweise Aluminiumoxid und/oder Siliziumdioxid) auf den Partikeloberflächen des dispergierten Titandioxidmaterials mit der Zugabe eines Neutralisationsmittels (dieser Schritt erfolgt wahlweise);
3. ein Rückgewinnen des behandelten Titandioxidmaterials durch ein Filtrieren;
4. ein Waschen und ein Filtrieren des zurückgewonnenen Produktes, um Salze und Verunreinigungen daraus zu entfernen, und zwar unter Verwendung von beispielsweise deionisiertem Wasser bzw. von Drehfiltern vom Typ eines Vakuumtrommelfilters;
5. ein Trocknen des gewaschenen Produktes unter Verwendung von beispielsweise einem Sprühtrockner;
6. ein Zerkleinern (d.h. ein Mikronisieren d.h. Mikrozerkleinern) des getrockneten Produktes auf eine gewünschte Größe, beispielsweise unter Verwendung einer Fluid(Dampf)energiemühle; und
7. ein Isolieren des fertigen Pigmentes als ein trockenes Pulver.

[0050] Nicht polymere, organische Zusatzstoffe zur Oberflächenbehandlung können auch typischerweise während des Dispergierens oder während des Waschens und Filtrierens oder während oder nach dem Trocknen eingeführt werden, damit das Pigment auf diese Weise leichter zu zerkleinern ist.

[0051] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann das Copolymer als Dispergiermittel vor, während oder nach einem der herkömmlichen Arbeitsgänge der Endbearbeitung eingeführt werden. Die Ablagerung des Copoly-

mers kann zum Beispiel erfolgen während des Schrittes **1** der Dispergierung, des Schrittes **2** der Oberflächenbehandlung, des Schrittes **4** des Waschens und Filtrierens, des Schrittes **5** der Trocknung und während des Schrittes **6** der Zerkleinerung, so wie dies in der [Fig. 1](#) durch Pfeile angezeigt wird. Solch ein Aufbereiten des Ausgangsmaterials aus Titandioxid mit einem Copolymer als Dispergiermittel ist wünschenswert, da es keinen zusätzlichen Verfahrensschritt zu einem herkömmlichen Arbeitsgang der Endbearbeitung hinzufügt.

[0052] Noch ein anderer Weg, das Copolymer als Dispergiermittel einzuführen, besteht darin, einen extra Schritt für die Endbearbeitung an den Arbeitsgang der Endbearbeitung anzuhängen, so wie etwa einen abschließenden Nachbehandlungsschritt, so wie dies in dem Phantombild der [Fig. 1](#) gezeigt ist. Dieser abschließende Nachbehandlungsschritt kann nach sich ziehen, dass trockenes Pigment von dem Zerkleinerungsschritt übernommen wird und dass dann das Copolymer als Dispergiermittel auf dem Pigment abgelagert wird unter Verwendung von zum Beispiel einem Verfahren der Einspritzbehandlung, so wie dies unten beschrieben wird. Er kann auch den Schritt auferlegen, das trockene Pigment in einem wässrigen Medium erneut in eine Aufschlämmung umzuwandeln und dann das Copolymer als Dispergiermittel darauf abzulagern unter Verwendung von zum Beispiel einem Sprühtrockner. Wie von den Experten auf diesem Gebiet erkannt werden wird, kann eine Anzahl von anderen abschließenden Nachbehandlungsverfahren eingesetzt werden, um das Copolymer als Dispergiermittel auf dem Titandioxidpigment abzulagern, bevor das Pigment als ein aufbereitetes, trockenes Pulver isoliert wird.

[0053] So wie oben gezeigt wird, ist eine abschließende Nachbehandlung nur gerade eine unter den unterschiedlichen Phasen während des Arbeitsganges der Endbearbeitung des rohen Pigmentes, in welchem die Ablagerung des Copolymers vor der Isolierung als aufbereitetes, trockenes Pulver auftreten kann.

[0054] Die Ablagerung des Copolymers als Dispergiermittel auf den Titandioxidpartikeln während dieser abschließenden Phase der Verarbeitung kann durchgeführt werden, und sie wird vorzugsweise auch so durchgeführt, dass eine Vorrichtung **10** zur Einspritzbehandlung, so wie sie in der [Fig. 2](#) gezeigt ist, verwendet wird. In dieser Phase der Verarbeitung ist das Titandioxidpigment schon mit Oxiden oder mit anderen Materialien beschichtet worden, dies mit Hilfe von Verfahren, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, filtriert und frei von Salzen und anderen Verunreinigungen gewaschen worden, und zerkleinert worden (d.h. mikronisiert) auf eine gewünschte Partikelgrößenverteilung. Wie dies in [Fig. 2](#) gezeigt ist, wird das Copolymer als Dispergiermittel **11** zusammen mit dem partikelförmigen Pigment **12** dann in die Vorrichtung zur Einspritzbehandlung eingeführt unter Verwendung des Verfahrens, welches im Detail in dem U.S. Patent No. 4,430,001 von Schurr, erteilt am 28. Sept. 1981 beschrieben worden ist. Diese Einspritzmischvorrichtung **10** ist in das Herstellungsverfahren des Pigmentes eingebaut und es besteht aus einem Verfahren zum gleichmäßigen Mischen relativ kleiner Mengen von Materialien, wie etwa Copolymere als Dispergiermittel, mit einer relativ großen Menge eines anderen Materials in partikelförmiger Form wie etwa Titandioxidpigmente. Dies wird bewerkstelligt durch ein Einführen der kleineren Menge von Materialien **11** über ein Rohr **13** innerhalb eines anderen konzentrischen Rohres **14**, durch welches ein Hochdruckgas (zum Beispiel Luft oder Dampf) eingeführt wird, welches dadurch eine Turbulenzzone liefert, in welche ein partikelförmiges Material in größeren Mengen **12** eingeführt wird, wobei die Mischung aus Gas und Materialien oder Harzen durch eine Behandlungskammer transportiert wird, wo die Ablagerung stattfindet, um eine gleichmäßige Mischung herzustellen, welche als trockenes Pulver **15** isoliert werden kann. Dieses Verfahren zur Aufbereitung von Titandioxidpigmenten wird in den hier unten stehenden Beispielen illustriert.

[0055] Die gemäß der vorliegenden Erfindung aufbereiteten Pigmente sind für viele verschiedene Pigmentanwendungen geeignet. Zum Beispiel können die aufbereiteten Pigmente getrocknet werden und als Komponenten in verschiedenen Beschichtungen, Tinten, Papier und Plastiksystemen verwendet werden. Die durch die Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten, aufbereiteten Pigmente sind leicht dispergierbar, insbesondere in auf Wasser beruhenden Systemen wie etwa Beschichtungen, Tinten und Papiersysteme. In bestimmten Ausführungen können die aufbereiteten Pigmente direkt mit in diese Systeme eingebunden werden, ohne dass dabei ein zusätzlicher Zerkleinerungsschritt erforderlich wäre. In anderen Ausführungen können die aufbereiteten Pigmente mit anderen Materialien gemischt werden wie etwa mit einem flüssigen Träger, mit Konservierungsstoffen und mit anderen Zusatzstoffen unter milderer Bedingungen, bevor sie in das endgültige Anwendungssystem eingebunden werden. Beispiele solcher Systeme bestehen in Beschichtungszusammensetzungen wie etwa Farben, vorzugsweise Lacke für den Automobilbau, architektonische oder industrielle Farben, elektronische Beschichtungsfarben, physikalisch oder oxidativ trocknende Lacke, speichernde Emailfarben, reaktive Farben, Zweikomponentenfarben, Farben auf der Basis von Lösungsmitteln oder solche auf der Basis von Wasser, Emulsionsfarben für wasserfeste Beschichtungen und Temperfarben, Drucktinten wie etwa Tinten für Tintenstrahlgeräte und Papierbeschichtungen und Papierprodukte.

[0056] Die aufbereiteten Pigmente der vorliegenden Erfindung sind auch geeignet für den Gebrauch mit makromolekularen Materialien, insbesondere mit synthetisch hergestellten makromolekularen Materialien. Beispiele sind Kunststoffmaterialien wie etwa Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat und Polyvinylpropionat, Polyolefine wie etwa Polyethylen und Polypropylen; Polyamide mit einem hohen Molekulargewicht; Polymere und Copolymere von Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril, Acrylamid, Butadien oder Styrol; Polyurethane; und Polycarbonate. Andere geeignete makromolekulare Substanzen enthalten solche eines natürlichen Ursprungs wie etwa Gummi, solche, welche man durch chemische Veränderung erhält wie etwa Acetylzellulose, Zellulosebutyrat oder Viskose; oder solche, welche synthetisch hergestellt worden sind wie etwa Polymere, Polyadditionsprodukte und Polykondensate. Materialien, welche aufbereitete Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, können irgendeine gewünschte Gestalt oder Form aufweisen, einschließlich der von geformten Artikeln, Filmen und Fasern.

[0057] Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung und sie dienen weder dazu, den Geist noch den Umfang vorliegenden Erfindung zu beschränken. Die Experten auf diesem Gebiet werden leicht verstehen, dass andere Variationen bestehen. Soweit es nicht anderweitig angezeigt ist, beziehen sich alle Abgaben über Teile und Prozente auf eine Gewichtsgrundlage, und alle molekularen Gewichte, auf die man sich hierin bezieht, werden durch GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmt unter Verwendung von Polystyrol als Bezugsstandard.

BEISPIELE

[0058] Aufbereitete Pigmente werden hergestellt durch ein Verarbeiten von Mischungen, welche ein rohes, weißes Titandioxidpigment, ein Copolymer als Dispergiermittel und eine Verarbeitungsflüssigkeit sowie ein Isolieren der aufbereiteten Pigmente als trockenes Pulver umfassen. Die so aufbereiteten Pigmente werden dann zu auf Wasser basierenden Farbsystemen formuliert, welche bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht werden. Beispiele von Copolymeren als Dispergiermittel, welche in den Beispielen verwendet werden, werden unten geliefert.

POLYMER ALS DISPERGIERMITTEL 1

[0059] Das Polymer als Dispergiermittel 1 ist ein Acrylpfropfcopolymer, welches eine Säurefunktionalität in seiner ein Pigment adsorbierenden Hauptkette enthält und welches hergestellt worden ist unter Verwendung des Verfahrens der speziellen Kettenüberführung, SCT, welches in dem U.S. Pat. No. 5,231,131 von Chu et al., erteilt am 27. Juli 1993, beschrieben worden ist.

[0060] Das Polymer als Dispergiermittel 1 wird in 3 Schritten hergestellt. Der erste Schritt ist die Herstellung eines Makromonomers, welches eventuell die Seitenketten bildet. Der zweite Schritt besteht darin, dass das Makromonomer mit den Stoffbestandteilen der Hauptkette reagiert, um das verzweigte Makrocopolymer zu bilden. Der dritte Schritt ist eine Reduktion der Feststoffe mit deionisiertem Wasser und eine Neutralisation der Säuregruppen, um eine Dispersion im Wasser zu ermöglichen.

SCHRITT 1

HERSTELLUNG VON MAKROMONOMER 1: MMA/MAA (71,2/28,8)

[0061] Das Makromonomer wird aus den folgenden Ingredienzien hergestellt.

Teil 1	Gewicht (Gramm)
Methylmethacrylat (MMA)	142,47
Methacrylsäuremonomer (MAA)	38,33
Isopropanol	222,75
Teil 2	
Isopropyl-bis(bordifluordimethyl-glyoxim)	0,01
Isopropanol	12,73
2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (Vazo® 52 von DuPont Co., Wilmington, DE)	0,17
Methylethylketon	9,18
Teil 3	
Isopropanol	10,68
Teil 4	
Methylethylketon	27,54
Isopropanol	38,19
Diaquabis(bordifluordiphenyl-glyoximato) Cobalt (II), Co(DPG-BF2)	0,03
2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (Vazo® 52 von DuPont Co., Wilmington, DE)	1,91
Teil 5	
Methylmethacrylat (MMA)	94,98
Methacrylsäure (MAA)	57,49
Isopropanol	100,51
Gesamt	756,97

[0062] Der Teil 1 wird in einen 12-Liter Glaskolben geladen (ausgerüstet mit Thermometer, Rührer, Zusatztrichtern, Heizmantel, Rückflusskondensator und Stickstoffschutzmantel) und unter einem Stickstoffschutzmantel auf seine Rückflusstemperatur während einer Zeitdauer von etwa 20 Minuten erwärmt. Der Teil 2 wird auf einmal hinzugefügt und die Zusammensetzung wird bei ihrer Rückflusstemperatur während einer Zeitdauer von etwa 5 Minuten gehalten. Der Teil 3 wird als eine Spülung für den Behälter und für die Leitungen von Teil 2 verwendet. Die Teile 4 und 5 werden gleichzeitig zugegeben, während die Reaktion unter Rückfluss gehalten wird. Die Zugabe von Teil 4 nimmt 330 Minuten bis zum Abschluss in Anspruch und die Zugabe von Teil 5 nimmt 240 Minuten bis zum Abschluss in Anspruch. Nach der Zugabe von Teil 4 und Teil 5 setzt sich die Reaktion um zusätzliche 15 Minuten unter Rückfluss fort und dann kühlt sie auf Raumtemperatur ab. Die resultierende Makromonomerlösung weist die Zusammensetzung MMA/MAA (71,2%/28,8%) auf. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und das Makromonomer wird unten dazu verwendet, um das Pfcopolymer herzustellen. Das Makromonomer weist Feststoffe von 38,1 % auf, ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht von 2.000 Gramm/Mol, ein zahlengemittelt Molekulargewicht von 4.000 Gramm/Mol und die Polydispersität beträgt 2,0.

SCHRITT 2. HERSTELLUNG EINES PFROPFCOPOLYMERS: [70] NBA/AA/MA (45,5/09/45,5)//[30] MMA/MAA(71/29)

[0063] Das Pfcopolymer wird hergestellt, indem ein Reaktor, der wie oben ausgestattet ist, beladen wird, und dann werden die folgenden Ingredienzien eingesetzt;

Teil	Gewicht (Gramm)
Teil 1	
n-Butylacrylat (NBA)	19,51
Acrylsäure (AA)	3,86
Methylacrylat (MA)	19,51
MAKROMONOMER I (oben hergestellt)	369,95
Isopropanol	7,45
Teil 2	
Butylacetat	15,34
Benzoylperoxid	0,37
Teil 3	
Isopropanol	5,845
Teil 4	
n-Butylacrylat (NBA)	143,06
Acrylsäure (AA)	28,3
Methylacrylat (MA)	143,06
Teil 5	
Isopropanol	10,50
Teil 6	
2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)(Vazo® 52 von DuPont Co., Wilmington, DE)	2,86
Isopropanol	41,29
Methylethylketon	10,65
Teil 7	
Isopropanol	8,47
Gesamt	830,00

[0064] Der Reaktor wird mit Stickstoff inert gemacht. Der Teil 1 wird während einer Zeitdauer von 20 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Der Teil 2 ist eine Initiatorlösung und sie wird in zwei Teilen in den Reaktor geladen mit 10 Minuten Haltezeit. Die Reaktion wird während einer Zeitdauer von 10 Minuten unter Rückfluss gehalten. Der Teil 3 ist ein Spülmittel für Teil 2. Der Teil 4 wird in den Monomerzuführungstank geladen, während einer Zeitdauer von 15 Minuten gemischt, dann während einer Zeitdauer von 180 Minuten dem Reaktor zugeführt. Der Teil 5 ist ein Spülmittel für Teil 4. Der Teil 6 ist die Ladung aus Initiator und Lösungsmitteln für den Initiatorzuführungstank mit einer Zufuhr zu dem Reaktor während einer Zeitdauer von 240 Minuten gleichzeitig mit Teil 4. Der Teil 7 ist ein Spülmittel für Teil 6.

SCHRITT 3

REDUKTION DER FESTSTOFFE UND NEUTRALISATION

Teil	Gewicht (Gramm)
Teil 1	
Deionisiertes Wasser	45,19
Teil 2	
Aminomethylpropanol (AMP®95 von Angus Chemical)	6,07
Teil 3	
Deionisiertes Wasser	1,20
Teil 4	
Polymerdispergiermittel 1	47,54
Gesamt	100,00

[0065] Der Teil 1 wird in den Reaktor geladen und umgerührt. Der Teil 2 wird in den Reaktor geladen und während einer Zeitdauer von 15 Minuten gemischt. Der Teil 3 ist ein Spülmittel für Teil 2. Der Teil 4 wird dem Reaktor während einer Zeitdauer von 90 Minuten zugeführt und während einer Zeitdauer von 30 Minuten gemischt, dann Ausfüllen. Die resultierende, verzweigte Copolymerlösung weist einen Gehalt an Feststoffen von 30 % auf und das Polymer weist die folgende Zusammensetzung auf: [70] NBA/AA/MA (45,5/09/45,5)/[30] MMA/MAA (71/29) und ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 15.500 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 6.300 und eine Polydispersität von 2,5.

POLYMER ALS DISPERGIERMITTEL 2

[0066] Das Polymer als Dispergiermittel 2 ist ein Beispiel eines nicht ionischen Pfropfpolymer, welches eine

Phosphatfunktionalität in seiner ein Pigment adsorbierenden Hauptkette enthält und welches unter Verwendung eines Standardverfahrens für die anionische Polymerisation hergestellt worden ist. Das resultierende, phosphatierte Ppropfcopolymer weist die folgende Zusammensetzung auf:

[60] NBA/MA/GMA-phosphatiert (45,5/45,5/9)/[40] Bisomer S20W

[0067] Das phosphatierte Polymer wird hergestellt unter Verwendung des Makromonomers Bisomer S20W als die stabilisierenden Arme des Ppropfcopolymers. Das Makromonomer Bisomer S20W, welches dem Polymer die wasserlösliche Funktionalität liefert, wird in einem Gefäß zusammen mit den Stoffbestandteilen der Hauptkette zur Reaktion gebracht, um das verzweigte Makroppropfcopolymer zu bilden.

[0068] Das Ppropfcopolymer wird hergestellt, indem ein Reaktor, der wie oben ausgestattet ist, beladen wird und unter Verwendung des obigen Verfahrens bis auf Rückfluss erhitzt wird. Zu dem Reaktor werden die Monomere von n-Butylacrylat (NBA), Glycidylmethacrylat (GMA) und Methylacrylat (MA) und das Bisomer S20W Makromonomer mit Isopropanol als das Lösungsmittel hinzu gegeben. Die Polymerisationsreaktion wird eingeleitet durch ein Zuführen des Initiators 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (Vazo® 52 von DuPont Co., Wilmington, DE), welcher in einer Lösung von Methyläthylketon und Isopropanol aufgelöst wird. Die Phosphatierung wird durch eine Veresterung der Epoxygruppen auf dem Glycidylmethacrylat mit Phosphorsäure, H_3PO_4 , durchgeführt.

[0069] Das resultierende, phosphatierte Acrylppropfcopolymer erreicht 99 % Umwandlung. Seine Feststoffe betragen 45 % in einer Lösung aus Wasser/Isopropanol. Das Molekulargewicht des Polymers wird durch Verwendung der GPC festgestellt. Das Polymer wird vor der Einspritzung in die Säule methyliert. Das GPC-Verfahren zeigt ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 4.577 und ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 12.060 und eine Polydispersität von 1,64 an.

POLYMER ALS DISPERGIERMITTEL 3

[0070] Das Polymer als Dispergiermittel 3 ist ein Beispiel eines AB Acrylblockcopolymers, welches eine Aminfunktionalität in dem adsorbierenden Abschnitt enthält und welches unter Verwendung des GTP-Verfahrens hergestellt wird.

[0071] Das AB Blockcopolymer wird hergestellt, indem in einen 5-Liter Glaskolben, welcher ausgerüstet ist mit einem Rührer, Kondensator, Heizmantel, Stickstoffmantel, Thermoelement und mit einer Zusatzöffnung; geladen werden 1.600 g Tetrahydrofuran und 3,8 g p-Xylol, gefolgt von 0,6 ml einer 1,0 M Lösung eines Katalysators, Tetrabutylammonium-m-chlorbenzoat in Acetonitril. 32,5 g einer 0,140 M Lösung eines Initiators, und zwar 1,1-bis(Trimethylsiloxy)-2-methylpropen, werden in den Glaskolben gespritzt. Die Zuführung 1, bestehend aus 0,6 ml einer 1,0 M Lösung Tetrabutylammonium-m-chlorbenzoat in Acetonitril, wird gestartet und während einer Zeitdauer von 200 Minuten zugesetzt. Die Zuführung 2, bestehend aus 265,0 g (1,67 Mol) Trimethylsilylmethacrylat (mit Silan geblockte Methacrylsäure (geblockte MAA)), 298,0 g (2,10 Mol) Butylmethacrylat (BMA), 140,0 g (1,40 Mol) Methylmethacrylat (MMA) und 141,0 g (0,70 Mol) Trimethylsiloxyethylmethacrylat (mit Silan geblocktes Hydroxyethylmethacrylat (geblocktes HEMA)), wird bei 0,0 Minuten gestartet und während einer Zeitdauer von 45 Minuten fortgesetzt. 100 Minuten nachdem die Zuführung 2 abgeschlossen ist, haben über 99 % der Monomere reagiert. Die Zuführung 3, bestehend aus 616,0 g (3,46 Mol) Benzylmethacrylat (BZMA) und 154,0 g (0,98 Mol) Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), wird gestartet und während einer Zeitdauer von 30 Minuten fortgeführt. Nach 400 Minuten werden 150 g Methanol zu der resultierenden Reaktionsmischung hinzu gegeben, um die Reaktion abzukühlen und um die Blockierung der Hydroxy- und Säuremonomere aufzuheben, und es wird eine Lösungsmitteldestillation gestartet. Während der ersten Phase der Destillation werden 400 g Lösungsmittel beseitigt. 100 g Methanol werden hinzugefügt und zusätzliche 200 g Lösungsmittel werden abdestilliert.

[0072] Die resultierende Polymerlösung weist einen Gehalt an Feststoffen von 50 % auf und das Polymer weist die folgende Zusammensetzung auf:

BZMA/DMAEMA/BMA/MMA/HEMA/MAA

in einem Monomerenverhältnis von 25/7//15/10/5/12. Das Polymer weist ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 9.400 und eine Polydispersität von 1,1 auf. Die Polymerlösung wird vor der Verwendung mit einer 1:1 Mischung aus deionisiertem Wasser und Isopropylalkohol auf einen Feststoffgehalt von 30 % verdünnt.

PIGMENTAUFBEREITUNG

[0073] Die oben beschriebenen Polymere als Dispergiermittel werden in verschiedenen Kombinationen ver-

wendet, um aufbereitete Titandioxidpigmente herzustellen, für welche die Eigenschaften in der Tabelle 1 wiedergegeben werden. Die Beispiele, in denen Copolymere als Dispergiermittel während der Einspritzbehandlung auf ein Pigment angewendet werden, sind als I.T. (injector treatment) bezeichnet worden. Die Dispergierbarkeit dieser Pigmente in Wasser und ihre Leistungsfähigkeit in auf Wasser basierenden architektonischen Farben werden alsdann bewertet.

BEISPIEL 1

BEISPIEL FÜR DIE EINSPRITZBEHANDLUNG (I.T.1 = INJECTION TREATMENT 1)

[0074] Es werden 2000 Gramm des rohen Titandioxid(Rutil-)pigmentes (Ti-Pure® R-706 von DuPont Co., Wilmington, DE) vorgesehen, welche mit anorganischen Oxiden mit Hilfe der Verfahren, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, beschichtet worden sind und welche filtriert und gewaschen worden sind, um Ionen zu entfernen, und welche dann getrocknet und trocken gemahlen worden sind. Das Produkt wird weiter verarbeitet durch eine Zufuhr in einen sich schnell bewegenden Strom aus Stickstoffgas in einer Einspritzbehandlungsvorrichtung, welche in der [Fig. 2](#) gezeigt und in dem U.S. Patent No. 4,430,001 beschrieben worden ist. Unter Verwendung dieses Verfahrens werden die kleineren Mengen eines Harzes als Dispergiermittel dann eng miteinander zu den größeren Pigmentpartikeln hinzu vermischt. Dies wird bewerkstelligt, indem gleichzeitig mit der Pigmenteinführung durch die Vorrichtung ein Strom geeigneter, flüssiger Dispergiermittel in die Vorrichtung eingeleitet wird, wobei der Strom in das Einführungsgas mit eingebunden wird und in einem Ausmaß geliefert wird, welches so abgestimmt wird, dass sich das optimale Verhältnis Dispergiermittel zu Pigment ergibt. Typischerweise sind sehr niedrige Anteile an einem Dispergiermittel auf dem Pigment erforderlich, die in dem Bereich von 0,25 bis hin zu 5,0 Gewichtsprozent liegen, vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis zu 1,0 Gewichtsprozent, um angemessene Pigmentqualitäten von TiO_2 zu beschichten. Eine Peristaltikpumpe wird im Allgemeinen verwendet, um flüssige, dispergierende Harze in die Einspritzbehandlungsvorrichtung einzuleiten. Um einen angemessenen und gleichmäßigen Fluss zu erzielen, werden die Feststoffe der Harzlösung typischerweise auf 20 % bis 30 % mit deionisiertem Wasser vermindert. Diese Harzlösungen weisen typischerweise Brookfield-Viskositäten auf, welche in dem Bereich von 25 bis 200 Zentipoise liegen, vorzugsweise von 50 bis 75 Zentipoise, wenn unter Verwendung einer #2 Spindel bei 100 Umdrehungen pro Minute (UpM) und Raumtemperatur gemessen wird. Das gesamte flüssige Dispergiermittel für I.T. 1 beträgt 16,6 %, was bei 30 % Feststoffen einem Wert von 5 % Polymer als Dispergiermittel 1 auf einem Pigment entspricht. Das resultierende Produkt besteht aus einem feinen, trockenen, weißen Pulver.

[0075] Was die Vorrichtung anbetrifft, so ist die in diesem Beispiel verwendete Einspritzbehandlungsvorrichtung hergestellt aus einem 1 Zoll Rohr, Schema 40, mit einem inneren Durchmesser von 1,049 Zoll. Die Düse für die Einspritzung des Einführungsgases weist einen inneren Durchmesser von 0,368 Zoll auf, in welche ein Rohr mit einem äußeren Durchmesser von 0,25 Zoll eingesetzt wird für die Einspritzung der dispergierenden Harzlösung. Das zu behandelnde Pigment wird mittels eines Schneckenförderers in die Vorrichtung eingebracht, dies durch einen daran angebrachten Zuführungsbehälter mit einer Zuführungsgeschwindigkeit von 400 bis 500 Gramm pro Minute. Langsamere oder schnellere Zuführungsgeschwindigkeiten können bevorzugt werden in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen und den Pigmentqualitäten. Typischerweise sollte das sich schnell bewegende Einführungs-(Stickstoff-)gas an der Düse bei Drücken gehalten werden, welche in dem Bereich von 40 bis 100 psig liegen und vorzugsweise von 60 bis 80 psig. In diesem Beispiel wird das Stickstoffgas bei 60 psig an der Düse gehalten.

[0076] Verarbeitungstemperaturen innerhalb der Einspritzbehandlungsvorrichtung sind auch wichtig, um ein Produkt zu erhalten, welches körner- und splitterfrei ist. Feuchtigkeit, welche von der Harzlösung oder durch die Verwendung von Dampf als Einführungsgas eingeführt wird, kann zu Pigmentagglomeraten während des Trocknens gemäß dem Verfahren der Einspritzbehandlung führen. Daher begünstigen erhöhte Temperaturen an dem Einlass und an dem Auslass der Einspritzvorrichtung eine schnelle Verdampfung und Entfernung der Feuchtigkeit. Typische Temperaturen an dem Einlass der Einspritzvorrichtung liegen in dem Bereich von 275 bis 330 °C und vorzugsweise bei 300 °C. Die an dem Auslass der Einspritzvorrichtung gemessenen Temperaturen, welche wenig Körner und Splitter begünstigen, liegen in dem Bereich von 145 °C bis 225 °C, wobei 160°C bevorzugt werden. In diesem Beispiel liegen die Temperatur an dem Einlass der Einspritzvorrichtung bei 300 °C und die Temperatur an dem Auslass bei 160°C.

BEISPIEL 2

BEISPIEL EINSPRITZBEHANDLUNG (I.T.2)

[0077] 2000 Gramm des rohen, auch oben benutzten Titandioxid(Rutil-)pigmentes (Ti-Pure® R-706 von DuPont Co., Wilmington, DE) werden weiter verarbeitet durch ein Zuführen in einen sich schnell bewegenden Strom aus Stickstoffgas in einer Einspritzbehandlungsvorrichtung, so wie sie oben beschrieben worden ist, aber unter Verwendung einer Kombination von Harzen als Dispergiermittel. Das gesamte flüssige Dispergiermittel der Kombination für das IT Beispiel 2 beträgt 12,5 %. Dies entspricht tatsächlich Feststoffen als Dispergiermittel von 1,7 % des Polymers als Dispergiermittel 1 und 3,0 % Feststoffe des Polymers als Dispergiermittel 2 auf einem Pigment. Das resultierende Produkt besteht aus einem feinen, trockenen, weißen Pulver.

BEISPIEL 3

BEISPIEL EINSPRITZBEHANDLUNG (I.T.3)

[0078] 1500 Gramm des rohen, auch oben benutzten Titandioxid(Rutil-)pigmentes (Ti-Pure® R-706 von DuPont Co., Wilmington, DE) werden weiter verarbeitet durch ein Zuführen in einen sich schnell bewegenden Strom aus Stickstoffgas in einer Einspritzbehandlungsvorrichtung, so wie sie oben beschrieben worden ist. Das gesamte flüssige Dispergiermittel der Kombination für das IT Beispiel 3 beträgt 16,6 %. Dies entspricht tatsächlich Feststoffen als Dispergiermittel von 2,5 % des Polymers als Dispergiermittel 1 und 2,5 % Feststoffe des Polymers als Dispergiermittel 3 auf einem Pigment. Das resultierende Produkt besteht aus einem feinen, trockenen, weißen Pulver.

BEISPIEL 4

BEISPIEL EINSPRITZBEHANDLUNG (I.T.4)

[0079] 5000 Gramm des rohen, auch oben benutzten Titandioxid(Rutil-)pigmentes (Ti-Pure® R-706 von DuPont Co., Wilmington, DE) werden weiter verarbeitet durch ein Zuführen in einen sich schnell bewegenden Strom aus Luft in einer Einspritzbehandlungsvorrichtung, so wie sie oben beschrieben worden ist. Die Temperatur an dem Einlass der Einspritzbehandlungsvorrichtung liegt bei 330 °C und die Temperatur an dem Auslass bei 165°C. Stickstoffgas bei 60 psi wird als Einführungsgas verwendet, um die Harzlösung als Dispergiermittel zu zerstäuben. Ein niedrigerer Grad an Dispergiermittel auf das Pigment wird in diesem Beispiel verwendet, um das Konzept der Selbstdispergierung zu demonstrieren. Die Harzlösung als Dispergiermittel besteht aus einer Mischung des Polymers als Dispergiermittel 1 und Tamol® 1124, welches ein wässriges, dispergierendes, willkürlich angeordnetes Acrylpolymer (Acrylzufallspolymer) ist, welches bei Rohm und Haas Company erhältlich ist. Der Grad an dem auf das Titandioxidpigment aufgetragenen Dispergiermittel zielt auf 1,0 Gewichtsprozent des Polymers als Dispergiermittel 1 und 0,3 Gewichtsprozent Tamol® 1124. Das gesammelte, resultierende Produkt besteht aus einem feinen, trockenen, weißen Pulver.

KONTROLLE 1 (C.1)

[0080] Die in dieser Untersuchung verwendete Kontrolle C.1 ist ein kommerzielles, nicht zerkleinertes und nicht dispergiertes Pigment Ti-Pure® R-706. Wenn es direkt zu der Farbe hinzugefügt wird, dann liefert dies den niedrigsten Ausgangsbezugspunkt für einen Vergleich mit dieser Erfindung.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1 (C.BSP.1)

[0081] Das vergleichende Beispiel 1, C.Bsp.1, ist eine Aufschlammung im Laboratoriumsmaßstab, welche dieselbe Pigment- und Dispersionszusammensetzung wie in Beispiel 1 verwendet, dem Beispiel der Einspritzbehandlung I.T.1. Das vergleichende Beispiel 1 wird zubereitet, indem man in einen Topf von einem Quart (ein Viertel einer Gallone) aus rostfreiem Stahl die folgenden Ingredienzien hineinbringt:

72,5 Gramm	deionisiertes Wasser
166 Gramm	Polymer als Dispergiermittel 1
1,0 Gramm	AMP 95 (von Angus Chemicals)
0,5 Gramm	Dehydran 1620 Antischaummittel (von Cognis Inc.)

[0082] Die obigen Ingredienzien werden in der Reihenfolge in den Topf aus rostfreiem Stahl hinein gegeben

und dann gemischt. Das Zerkleinern wird durchgeführt unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsdispersators vom Modell Dispermat AE5C, HSD, welcher mit einem 60 mm Cowles Schaufelblatt ausgerüstet ist und bei 2000 UpM betrieben wird. Unter Verwendung einer Waage mit einer für das Laden von oben bestimmten Schale werden 706 Gramm eines weißen Qualitätspigmentes Ti Pure R-706 in eine austarierte Papiertüte gegeben. Das Pigment wird langsam in den Topf aus rostfreiem Stahl hinein gegeben, welcher die obigen Ingredienzien enthält. Nachdem die gesamte Menge an Pigment aufgegeben worden ist, wird die Probe während einer Zeitdauer von 15 Minuten bei 2000 UpM zerkleinert. Die vollständig zerkleinerte Aufschlämmung wird aus der Zerkleinerungsanlage entfernt und in einen Speicherbehälter verteilt.

AUSWERTUNG DER AUFBEREITETEN PIGMENTE

FARBTEST IN TYPISCHEN WÄSSRIGEN BAUFARBEN MIT EINEM HOHEN GLANZ

[0083] Der Farbtest wird durchgeführt unter Verwendung einer typischen Formulierung für eine wässrige architektonische Farbe mit einem hohen Glanz. Die Farben werden hergestellt, indem eine Stamm- bzw. Muttercharge hergestellt wird, welche aus allen Farbingredienzien besteht, außer dem weißen Pigment oder der weißen Pigmentaufschlämmung. Die Stammcharge (Master Batch 1 = M.B.1) weist die folgende Zusammensetzung auf:

Teil 1	Gewicht (Gramm)
deionisiertes Wasser	312,0
Propylenglycol (Malinkrodt Baker (Inc.))	122,0
Rhoplex HG-74 (Acrylbindemittel von Rohm & Haas)	2802,0
Texanol (Lösungsmittel von Eastman Chemical)	171,0
Proxel GXL (Biozid von ICI)	8,0
Triton CF-10 (grenzflächenaktiver Stoff von Union Carbide)	11,0
Dehydran 1620 (Antischaummittel von Cognis Inc.)	13,0

[0084] Es findet ein Vormischen der obigen Ingredienzien während einer Zeitdauer von 15 Minuten bei 1750 UpM statt und dann wird aufgegeben.

Teil 2	
Acrysol RM-2020 NPR (von Rohm & Haas)	32,0

[0085] Es findet ein Vormischen der angegebenen Ingredienzien statt und dieselben werden dann zu dem obigen Anteil hinzugefügt.

Teil 3	
NH ₄ OH (28 % Lösung von EM Industries)	42,0
deionisiertes Wasser	171,0
Gesamt	3690,0

[0086] Die obige Chargengröße spiegelt die Menge von 1 Gallone der Stammcharge wider und typisiert die bei den Farbauswertungen verwendeten Mengen. Die Stammcharge sollte, nachdem das letzte Ingrediens hinzugefügt worden ist, während einer Zeitdauer von mindestens 30 Minuten bei 1500 + oder – 25 UpM gemischt werden. Wenn dies bewerkstelligt ist, dann wird sie typischerweise in einen Plastikbehälter von 1 Gallone verteilt. Vor der Verwendung sollte die Stammcharge während einer Zeitdauer von 1 Stunde auf eine Kugelmühle gebracht werden zwecks eines angemessenen Mischens und einer entsprechenden Einheitlichkeit.

[0087] Der Farbtest wird durchgeführt unter Verwendung einer typischen Formulierung für eine wässrige architektonische Farbe mit einem hohen Glanz. Um die Erfindung und die Fähigkeit zum Hinzumischen von I.T. Beispigmenten zu demonstrieren, werden dieselben zu Farben verarbeitet unter Verwendung der nachfolgenden Vorgehensweise.

[0088] In eine Pint-Dose (1 liquid pint = 0,473 l) werden 200 Gramm einer Stammcharge 1, M.B.1, hineingebracht. Als Nächstes wird deionisiertes Wasser hinzu gegeben, wobei ein Mischen mit 60 UpM stattfindet. Zum Beispiel werden bei den I.T.-Pigmenten 18,8 Gramm deionisiertes Wasser hinzugefügt, gefolgt von 54,0 Gramm eines Beispigmentes. Die getrockneten und isolierten IT-Pigmente der Beispiele 1-3, die getestet worden sind, bestehen zu 95 % aus einem TiO₂-Pigment und zu 5 % aus Harz, aber die Erfindung ist nicht auf diese Kombination beschränkt. Zum Beispiel sieht das getestete IT-Pigment des Beispiels 4 sogar noch einen

niedrigeren Grad an Dispergiermittel (1,3 % Harz). Das Mischen wird während einer Zeitdauer von 10 Minuten bei 60 UpM durchgeführt unter Verwendung eines Standardflügelmischers, um alle Ingredienzien mit einzubinden und um die Fähigkeit zum Hinzumischen zu demonstrieren. Alle Proben werden über Nacht ins Gleichgewicht gebracht, um irgendwelche eingefangene Luft vor dem Testen entweichen zu lassen. Die Kontrolle C.1 wird auf der gleiche Art und Weise hergestellt unter Verwendung derselben Pigmentmenge wie bei den IT-Pigmentbeispielen.

[0089] Das vergleichende Beispiel C.E. 1 ist eine HSD (high speed dispersed = mit hoher Geschwindigkeit dispergierte) zerkleinerte Aufschlämmung, welche das Pigment R-706 TiO_2 mit 5 % eines aktiven Polymers als Dispergiermittel 1 enthält. Der Farbtest, welcher das vergleichende Beispiel verwendet, wird durchgeführt auf eine ähnliche Art und Weise wie bei den I.T.-Probenpigmenten. In eine Pint-Dose (1 liquid pint = 0,473 l) werden 200 Gramm einer Stammcharge 1 gegeben. Als Nächstes werden 2,3 Gramm deionisiertes Wasser hinzugefügt, gefolgt von 70,2 Gramm der Aufschlämmung des vergleichenden Beispiels. Alle Proben enthalten denselben Grad an Pigmenten.

[0090] Die getesteten Farbeigenschaften erfassen die niedrige und die hohe Scherviskosität, den pH-Wert und den Farbglanz. Die Genauigkeit bei den Feststoffen und beim Abwiegen der Ingredienzien ist kritisch, da Ungenauigkeiten zu deutlichen Unterschieden bei den Ergebnissen der Farbtests führen. Die niedrige Scherfarbviskosität wird nach dem Stormer-Verfahren gemessen unter Verwendung eines Viskosimeters, Modell Brookfield KU-IQ. Alle Farbproben werden bei Raumtemperatur ins Gleichgewicht gebracht und bis zu demselben Niveau an der Stormer-Welle aufgefüllt. Die hohe Scherfarbviskosität wird unter Verwendung eines Kegel- und Plattenviskosimeters von Byk Gardner ICI bei 12.000 sec^{-1} gemessen. Der pH-Wert wird unter Verwendung eines herkömmlichen pH-Meters, Modell 200 von Beckman getestet.

[0091] Der Farbglanz wird gemessen unter Verwendung von Farbabzügen auf sauberen, schwarzen PVC-Paneelen, welche die folgenden Maße aufweisen: 5,5 Zoll breit \times 11,25 Zoll lang \times 0,010 Zoll dick. Die Farbabzüge werden hergestellt unter Verwendung einer automatischen Abziehmaschine von Byk Gardner mit einem Filmappikator mit einer Breite von 3,5 Zoll und einem Abstand von 0,004 Zoll. Die Farbabzüge werden unmittelbar während einer Zeitdauer von 3 Stunden in einem Trocknungssofen bei 100 F und 60 % relativer Feuchte aufgestellt. Nach dem Trocknen werden die Glanzmessungen bei 20 und 60 Grad unter Verwendung eines kalibrierten Glanzmeters von Byk Gardner Modell 4606 aufgenommen. Es werden drei Ablesungen vorgenommen, eine von oben, eine von der Mitte und eine von unten eines jeden Paneels her und dann wird daraus der Mittelwert bestimmt.

TABELLE 1

ERGEBNISSE DES FARBTTESTS FÜR DIE PIGMENTBEISPIELE DER EINSPRITZBEHANDLUNG UND FÜR DIE KONTROLL- UND VERGLEICHBSBEISPIELE

Proben I.D.	Viskosität <u>Stormer</u> (ku)	Viskosität <u>ICI</u> (Poise)	pH	Glanz	
				<u>20</u>	<u>60</u>
Bsp. 1 (I.T. 1)	63	0,64	9,5	50	81
Bsp. 2 (I.T. 2)	68	0,82	9,6	52	80
Bsp. 3 (I.T. 3)	67	0,85	9,5	49	80
Bsp. 4 (I.T. 4)	69	0,89	9,5	44	78
Kontrolle 1, C. 1	92	1,17	9,6	29	64
Vergl. Bsp. 1 (zerkleinerte Aufschlämmung)	62	0,62	9,7	53	83

[0092] Die getesteten Farbeigenschaften sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die niedrige Stormer Scherviskosität wird in ku oder in Krieb Einheiten wiedergegeben. Alle Farbproben liegen in dem 60 bis 70 ku-Bereich mit Ausnahme des Kontrollbeispiels C.1, welches einen ku-Wert von mehr als 92 aufweist, was den ausgeflockten und nicht zerkleinerten, weißen Pigmentagglomeraten zuzuschreiben ist. Die Ergebnisse der hohen Scherviskosität werden in Poise-Einheiten wiedergegeben und zeigen, dass die Beispielpigmente, welche unter Verwendung des IT-Verfahrens (Einspritzbehandlung) hergestellt worden sind, eine niedrigere Hochscherviskosität aufweisen als die Pigmente des Kontrollbeispiels.

[0093] Der Farbglanz ist am höchsten für das HSD zerkleinerte, vergleichende Beispiel 1, C. Bsp.1, und den schlechtesten Glanzwert weist, wie erwartet, das nicht zerkleinerte Kontrollbeispiel, C.1, auf. Die Glanzwerte für Farben, welche unter Verwendung der I.T.-Pigmente gemäß der Erfindung hergestellt worden sind, sehen gut aus, aber leicht niedriger gegenüber einer Farbe, die mit der vollständig zerkleinerten Aufschlämmung des vergleichenden Beispiels 1 hergestellt worden ist, was die Ansprüche der Erfindung demonstriert und unterstützt. Ein weiteres Testen kann notwendig sein, um den Typ und das Maß des Dispergiermittels für das Verfahren der Einspritzbehandlung zu optimieren, wobei auf eine allgemeine Experimentieroutine zurückgegriffen werden kann. Die Kompatibilität der Harzpackung als Dispergiermittel und die Qualität des in dem Verfahren der Einspritzbehandlung verwendeten TiO_2 -Pigmentes können auch die Leistungsfähigkeit der Selbstdispersion beeinflussen, wenn sie mit den Bindemittelharzen und anderen Farbingredienzien in einer besonderen Endbenutzungsanwendung verwendet werden. Als Konsequenz davon können bestimmte Anwendungen, abhängig von der Kompatibilität des Bindemittels, eine annehmbare Leistungsfähigkeit erzielen, während andere dies nicht vermögen. Das Verfahren der Behandlung mit einem Dispergiermittel unter Verwendung von Techniken der Sprühtrocknung wird auch durchgeführt, aber es zeigt weniger Erfolg versprechende Ergebnisse als das Verfahren der Einspritzbehandlung. Das Verfahren der Behandlung mit einem Dispergiermittel wird auch während der Mikronisierung (Zerkleinerung durch Fluidenergie) getestet. In diesem Verfahren wird eine Harzlösung als Dispergiermittel, welches das Polymerdispergiermittel 1 enthält, auch während der Zerkleinerung durch die Fluidenergie hinzu gegeben unter Verwendung eines 8 Zoll Standard-Mikronisierers bei einem Verhältnis Dampf zu Pigment von 3 zu 1. Das resultierende Produkt besteht aus einem feinen, weißen Pulver, welches, wenn es in einer Farbe getestet wird, ein von groben Körnern freies Produkt ergibt mit einem im Vergleich zu Beispiel 4 geringen Glanz. Eine Optimierung kann, um die Fähigkeit zum Vermischen der TiO_2 -Pigmente in wässrigen Systemen dieser Erfindung zu vergrößern, eine Kombination von einem oder von mehreren der beschriebenen Behandlungsverfahren umfassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von aufbereiteten Titandioxidpigmenten, welches die folgenden Schritte umfasst:

(a) während der Endbearbeitung des Pigments, ein Beimischen der nachfolgenden Komponenten, um ein aufbereitetes Pigment zu bilden:

(1) ein rohes Titandioxidpigmentmaterial;

(2) mindestens etwa 0,1 Gewichtsprozent, auf das anorganische Pigment bezogen, von einem oder von mehreren Acrylcopolymeren als Dispergiermittel, die mindestens ein hydrophobes Pigmente adsorbierendes Segment und mindestens ein relativ hydrophiles, stabilisierendes Segment aufweisen, wobei das Pigmente adsorbierende Segment mindestens ein polymerisiertes Monomer mit einer Säure-, Säuresalz, Phosphat- oder Aminfunktionalität enthält; und

(3) eine wahlweise Verarbeitungsflüssigkeit, in welcher das anorganische Pigment im Wesentlichen unlöslich ist; und

(b) gefolgt von einem Isolieren des aufbereiteten, anorganischen Pigments als trockenes Pulver.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Mischung zusätzlich umfasst:

(4) ein oder mehrere Verarbeitungshilfsmittel; und/oder

(5) ein oder mehrere Zusatzstoffe für die Oberflächenbehandlung.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Pigment aus einem Rutil-Titandioxidpigment besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Copolymerdispergiermittel aus einem Acrylcopolymer besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem das Dispergiermittel aus Acrylcopolymer mindestens ein polymerisiertes Monomer mit einer Säure-, Phosphat- oder Aminfunktionalität in einem adsorbierenden Segment enthält.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem das Acrylcopolymer aus einem Blockcopolymer besteht, das mindestens ein Pigmente adsorbierendes Segment und mindestens ein stabilisierendes Segment aufweist, wobei das die Pigmente adsorbierende Segment mindestens ein polymerisiertes Monomer mit einer Säure-, Phosphat- oder Aminfunktionalität enthält.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das Acrylcopolymer aus polymerisierten (Meth)acrylmonomeren hergestellt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das Acrylcopolymer durch Techniken der Gruppenüberførungs-polymerisation hergestellt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das Blockcopolymer Hydroxylgruppen in dem stabilisierenden Segment enthält.

10. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem das Acrylcopolymer aus einem Pfropfcopolymer besteht mit einer Makromonomerseitenkette, die auf eine Polymerhauptkette gepfropft ist, wobei entweder die Hauptkette oder das Makromonomer mindestens ein polymerisiertes Monomer mit einer Säure-, Phosphat- oder Amin-funktionalität enthält.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem das Acrylcopolymer aus polymerisierten (Meth)acrylmonome-ren hergestellt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem das Acrylcopolymer durch spezielle Techniken der Kettenü-berführung hergestellt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem das Pfropfcopolymer Hydroxylgruppen an der Hauptkette und/oder an dem Makromonomer enthält.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Zumischen durch eine Sprühtrocknung ausgeführt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Zumischen durch Mikronisieren ausgeführt wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Zumischen durch eine Einspritzbehandlung ausgeführt wird.

17. Pigmentzusammensetzung, welche gemäß dem Verfahren von Anspruch 1 zubereitet wird.

18. Pigmentierte Beschichtungszusammensetzung, die als Pigment eine Pigmentzusammensetzung ent-hält, die gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist.

19. Wässrige Pigmentdispersionen, die ein aufbereitetes, anorganisches Pigment enthalten, welches ge-mäß dem Verfahren von Anspruch 1 in einem wässrigen, flüssigen Medium hergestellt worden ist.

20. Verfahren zum Herstellen von aufbereiteten Titandioxidpigmenten gemäß Anspruch 1, welches die fol-genden Schritte umfasst:

(a) während der Endbearbeitung des Pigments, anschließend an die Dampfzerkleinerung des Titandioxidpig-ments, erfolgt ein Beimischen der nachfolgenden Komponenten in einer Turbulenzzone einer Einspritzbehand-lungsvorrichtung, um ein aufbereitetes Pigment zu bilden, wobei die Turbulenzzone bereitgestellt wird durch Einführen von Hochdruckgas durch ein konzentrisches Rohr:

(1) Dampfzerkleinertes, trockenes Pigmentmaterial aus Titandioxid;

(2) mindestens etwa 0,1 Gewichtsprozent, auf das anorganische Pigment bezogen, von einem oder von meh-reren Copolymeren als Dispergiermittel in der Lösung; und dann

(b) ein Isolieren des aufbereiteten, anorganischen Pigments als trockenes Pulver.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

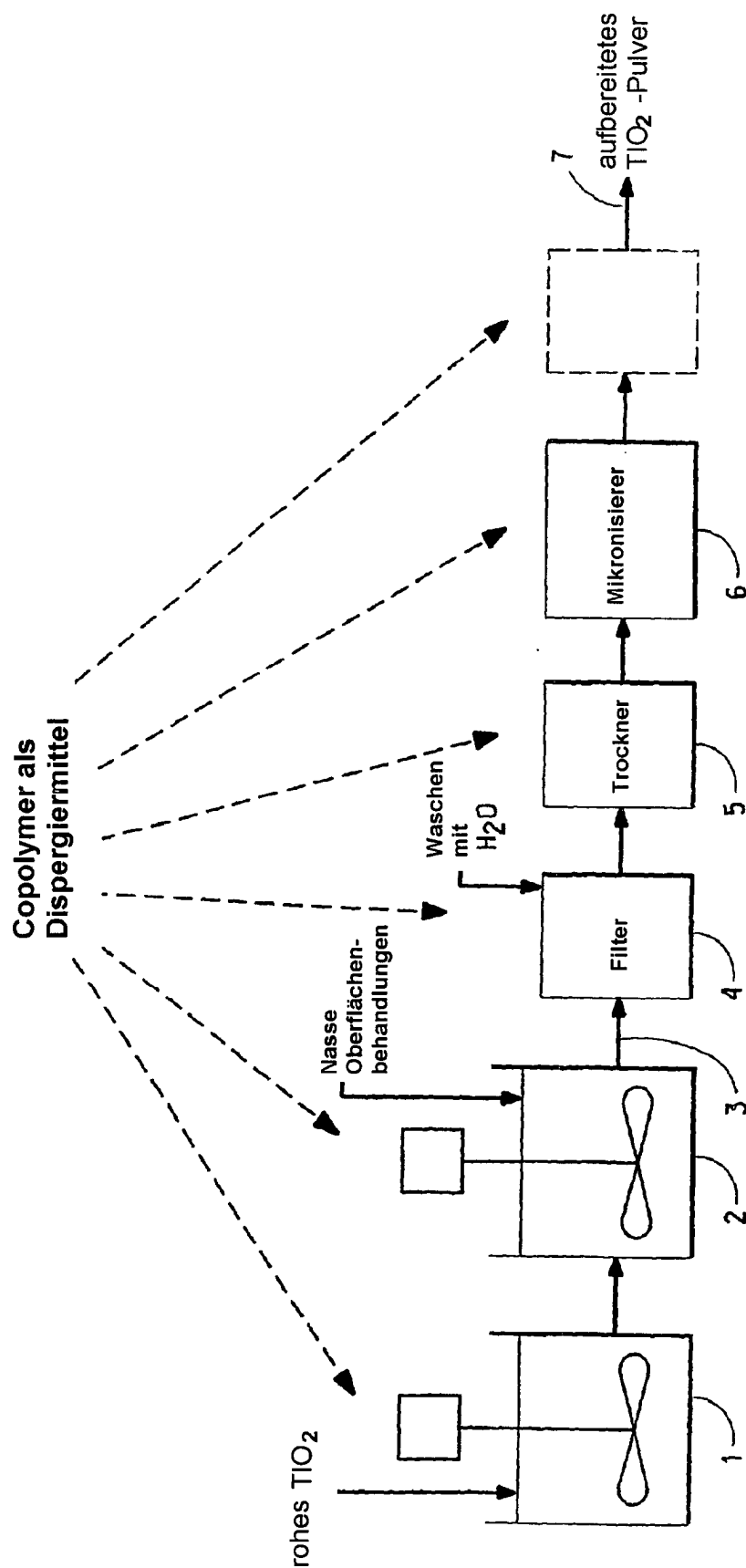


FIG. 1

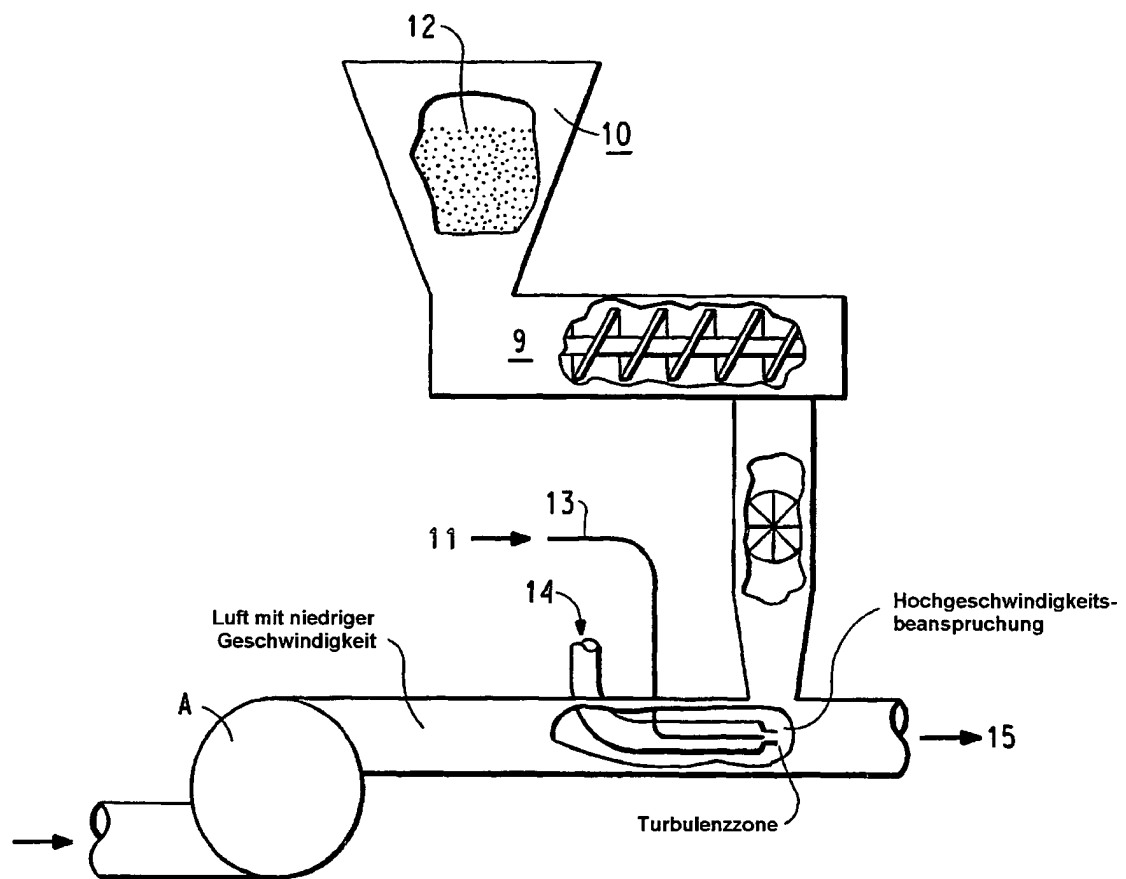


FIG. 2