



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 007 256 T2** 2008.02.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 615 934 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 7/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 007 256.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/012563**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 750 547.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/094434**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.04.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.11.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.01.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.02.2008**

(30) Unionspriorität:
420149 22.04.2003 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:
**ST. CLAIR, Jerry Dale, Wallingford, Pennsylvania
19086, US; DELPESCO, Thomas W., Hockessin,
DE 19707, US**

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **TITANCHELATDISPERSIONEN**

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] Diese Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung und auf ein Verfahren, bei welchen die Zusammensetzung eine stabile, wässrige, polymere Dispersion von Titanchelaten umfasst.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Polymere von chelatierten Titanorthoestern mit Wasser finden eine gewisse Anzahl von industriellen Verwendungen. Sie sind im Rahmen einer Vielfalt von Anwendungen wertvoll, etwa in Pigmenten, Katalysatoren und in Oberflächenmodifizierungsmitteln. So wie derselbe hierin verwendet wird, bezieht sich der Ausdruck "Polymer" sowohl auf niedrig molekulare Oligomere als auch auf höher molekulare Polymere.

[0003] Die Polymere, die dadurch hergestellt werden, dass man Titanchelate mit Wasser zur Reaktion bringt, sind typischerweise feste Materialien, was Schwierigkeiten bereitet, dieselben herzustellen und dieselben ohne eine spezialisierte Ausrüstung für die Verarbeitung von Feststoffen zum Einsatz zu bringen. Für viele Anwendungen wäre einer gebrauchsfertiger wässriger Dispersion von derartigen Polymeren der Vorzug zu geben, auch wären eine solche leichter herzustellen und könnte leichter gehandhabt werden, aber im Allgemeinen setzen sich die festen Polymere schnell aus dem Wasser ab. Dies führt zu mehrfachen Schichten und zu abgesetzten Feststoffen, die nur sehr schwer wieder suspendiert und gleichmäßig durch die Masse des Wassers hindurch verteilt werden können. Eine gleichmäßige Verteilung ist notwendig für eine gleichmäßige Zuführung zu einem kontinuierlichen Verfahren oder zu einem mehrere Chargen umfassenden Verfahren.

[0004] Mehrere Patente wie etwa JP 53036449, JP 530364450, JP 1999293171, JP 48034132, US 3694475, US 4313851, US 4609746, US 5423380, US 5478802, US 4861500, US 4749040 und US 4470915 offenbaren Titanchelatpolymere und/oder Dispersionen derselben. Jedoch offenbart keines derselben, auf welche Weise solch eine Suspension im Wasser, insbesondere im alkoholfreien Wasser, stabilisiert werden soll.

[0005] Somit besteht ein Bedarf an einer stabileren und/oder einer leichter erneut zu dispergierenden wässrigen Dispersion einer Polymerzusammensetzung aus Titanchelat und an einem Verfahrens für diesen Zweck.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Zusammensetzung, die eine Dispersion eines Titanchelatpolymers aufweist, wobei diese Dispersion das Polymer, ein Stabilisierungsmittel sowie Wasser umfasst, wobei das Polymer Wiederholungseinheiten aufweist, welche aus einem Titanchelat mit der Formel $TiX_m(OR)_n$ abgeleitet sind, in welcher X abgeleitet ist aus einem chelatbildenden Mittel wie etwa aus einer organischen 1,3-Dicarbonylverbindung; m einen Durchschnitt der ganzen Zahlen darstellt, deren Einzelwerte in dem Bereich von 0 bis 2 liegen und wovon mindestens ein m nicht 0 sein kann; n einen Durchschnitt der ganzen Zahlen darstellt, die von 2 bis 4 reichen; R unabhängig H, eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe darstellt; das Stabilisierungsmittel in einer stabilisierenden Menge in dem Bereich von 0,001 Gewichtsprozent bis zu 20 Gewichtsprozent der Dispersion vorliegt, und das Stabilisierungsmittel aus einer Hydroxycarboxylsäure, einem alkoxylierten quartären Ammoniumsalz, Alkanolamin, einem anorganischen Phosphatsalz oder einer Kombination von zweien oder mehreren derselben besteht.

[0007] Ein Verfahren, das die darin bestehenden Schritte umfasst: (1) ein Tetraalkyltitanat mit einem chelatbildenden Mittel in Kontakt zu bringen, um eine Produktmischung herzustellen, welche ein Titanchelat und einen Alkohol aufweist; (2) die Produktmischung mit Wasser unter einer solchen Bedingung in Kontakt zu bringen, die wirksam ist, um eine Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen; (3) wahlweise den Alkoholgehalt in der Dispersion zu vermindern; und (4) die Dispersion mit einer stabilisierenden Menge eines Stabilisierungsmittels in Kontakt zu bringen, um eine stabile Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Der Ausdruck "stabile Dispersion" bezieht sich auf eine Dispersion oder Suspension, die im Wesentlichen löslich oder dispergierbar oder suspendiert bleibt, oder die keine gehärtete oder zementierte abgesetzte feste Schicht in einer Flüssigkeit bildet, vorzugsweise in einer wässrigen Flüssigkeit, stärker bevorzugt in Wasser bei etwa 25°C während einer Zeitdauer von mindestens 1 Tag, vorzugsweise während einer Zeitdauer von mindestens 3 Tagen und am stärksten bevorzugt während einer Zeitdauer von mindestens 5 Tagen. Der Aus-

druck bezieht sich weiter auf eine Dispersion oder Suspension, die suspendierte oder dispergierte Feststoffe umfasst, welche sich anschließend an das Absetzen leicht erneut wieder in Dispersion oder erneut wieder in Suspension bringen lassen. Die Dispersion enthält ungefähr 1 bis ungefähr 75 Gewichtsprozent, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 75 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent des Polymers. Diese Dispersionen setzen sich vorzugsweise nicht leicht ab und sie lassen sich vorzugsweise wieder leicht neu dispergieren. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten kann in dem Bereich von 2 bis ungefähr 2000 liegen.

[0009] Das Polymer in der stabilen Dispersion umfasst ein oder mehrere Titanchelatpolymere. Der Ausdruck "Titanchelatpolymer" bezieht sich auf ein Polymer, das Wiederholungseinheiten umfasst, welche aus einem Titanchelat mit der Formel $TiX_m(OR)_n$ abgeleitet sind, in welcher X abgeleitet ist aus einem chelatbildenden Mittel, m einen Durchschnitt der ganzen Zahlen darstellt, deren Einzelwerte in dem Bereich von 0 bis 2 liegen, aber wovon mindestens ein m vorhanden ist, das nicht 0 sein kann, und n einen Durchschnitt der ganzen Zahlen darstellt, die von 2 bis 4 reichen; und R unabhängig H, eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe darstellt; die weiter substituiert werden kann. Ein Experte auf diesem Gebiet erkennt, dass dieses Polymer allgemein eine oder mehrere Wiederholungseinheiten aufweist, welche ausgewählt werden aus der Formel, die ihrerseits ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus TiX_2O , $TiX_2(OR)O$, $TiX(O)_2$, $TiX(OR)O$, $TiX(OR)_2O$, $Ti(O)_2$, $Ti(OR)(O)_2$ und $Ti(OR)_2(O)_2$. Das Polymer kann auch unpolymersierte Monomere oder Zwischenverbindungen enthalten wie zum Beispiel $Ti(X)_2(OR)_2$, $TiX(OR)_3$, $Ti(OR)_4$ und Einheiten, die sich aus anderen reaktiven Arten ergeben, die während der Polymerisation vorhanden sind.

[0010] Ein bevorzugtes chelatbildendes Mittel ist eine organische 1,3-Dicarbonylverbindung wie etwa ein Diketon, ein Diester, ein Ketoester und Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Ein Radikal, das von irgendeinem 1,3-Diketon abgeleitet ist, kann verwendet werden. Die bevorzugten Diketone enthalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, 2,4-Pentandion, 1,4-Hexandion, 1,3-Pentandion, 2,4-Hexandion, Dipivaloylmethan oder Kombinationen von zweien oder mehreren derselben.

[0011] Auch kann ein Radikal, das von irgendeinem 1,3-Diester abgeleitet ist, verwendet werden. Die bevorzugten Diester enthalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Dimethylmalonat, Diethylmalonat oder Kombinationen derselben.

[0012] Ähnlich kann ein Radikal, das von irgendeinem 1,3-Ketoester abgeleitet ist, verwendet werden. Der bevorzugte Ketoester enthält, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, Isopropylacetoacetat, Butylacetoacetat und Kombinationen von zweien oder mehreren derselben.

[0013] Das am stärksten bevorzugte chelatbildende Mittel ist 2,4-Pentandion, Ethylacetoacetat oder Kombinationen derselben. Besonders bevorzugt werden jene, in denen X eine Acetylacetonatgruppe ist und der Durchschnitt von m etwa 2 ausmacht.

[0014] Beispiele von Titanchelatpolymeren umfassen, ohne aber darauf begrenzt zu sein, das Oxybis(2,4-pentandionato)titanhomopolymer, Oxybis(2,4-hexandionato)titanpolymer, Oxybis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titanhomopolymer, Oxybis(diethylmalonato)titanhomopolymer, Oxybis(ethyl-3-oxobutanoato-O1',O3)titanhomopolymer und Kombinationen von zweien oder mehreren derselben.

[0015] Stabilisierungsmittel werden ausgewählt aus Hydroxycarboxylsäuren, alkoxylierten (zum Beispiel ethoxylierten) quartären Ammoniumsalzen, Aminocarboxylsäuren, Alkanolaminen, aus anorganischen Phosphatsalzen oder aus Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Beispiele von Hydroxycarboxylsäuren enthalten Zitronensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Maleinsäure oder Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Beispiele von geeigneten alkoxylierten, quartären Ammoniumsalzen enthalten E-sperse 100®, das von Ethox Chemicals Co. (Greenville, South Carolina, USA) erhältlich ist. Beispiele von Alkanolaminen enthalten Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Beispiele von Aminocarboxylsäuren umfassen Tetrahydroxyisopropylethylendiamin, Glycin, Bis-hydroxyethylglycin, Hydroxyethylglycin oder Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Beispiele anorganischer, phosphorhaltiger Salze umfassen Tetrakaliumpyrophosphat, Kaliumtripolyphosphat, Natriumtripolyphosphat, Kaliumtetraphosphat, Natriumpentapolyphosphat, Natriumhexapolyphosphat, Kaliumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphit, Natriumpyrophosphat, Natriumpyrophosphatdecahydrat, Natriumpyrophosphit, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Hydroxymethylphosphonat, Di(polyoxyethylen)hydroxymethylphosphonat, Methylphosphonoacetat, Ethylmethylphosphonoacetat, Methylmethylphosphonoacetat, Ethylethylphosphonoacetat, Propyldimethylphosphonoacetat, Methyl-diethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat oder Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Andere Stabilisierungsmittel können auch verwendet werden, wie man leicht feststellt, indem man sie zum Beispiel einfach mit einer Aufschlammung einer Ti-

tanchelatpolymerzusammensetzung mischt. Die bevorzugten Stabilisierungsmittel sind Hydroxycarboxylsäuren. Das am stärksten bevorzugte Stabilisierungsmittel ist Zitronensäure.

[0016] Die oben genannten Dispersionen können wahlweise andere Komponenten enthalten wie etwa nicht ionische, kationische oder anionische grenzflächenaktive Stoffe in dem Bereich von ungefähr 0,001 bis ungefähr 50 Gewichtsprozent der Dispersion.

[0017] Eine stabilisierende Menge des Stabilisierungsmittels kann in einer Zusammensetzung vorliegen. Der Ausdruck "stabilisierende Menge" bedeutet eine Menge, die eine stabile Dispersion herstellen kann, so wie oben offenbart, und die in dem Bereich von ungefähr 0,001 Gewichtsprozent bis ungefähr 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise von ungefähr 0,01 Gewichtsprozent bis ungefähr 10 Gewichtsprozent liegen kann, noch starker bevorzugt man von 0,01 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt man von 0,05 Gewichtsprozent bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Dispersion.

[0018] Das Titanchelatpolymer kann leicht durch irgendwelche bekannten Mittel hergestellt werden, die einem Experten auf diesem Gebiet bekannt sind. Zum Beispiel wird das Polymer hergestellt, indem man Wasser mit einem Titanchelat zur Reaktion bringt, und dasselbe weist dann die allgemeine Formel $TiX_m(OR)_n$ auf, in der R, X, m und n die gleichen Bestandteile bzw. Zahlen sind wie jene, die oben offenbart worden sind. Beispiele geeigneter Titanchelate umfassen Dibutoxybis(2,4-pentandionato)titan, Dipropoxybis(2,4-pentandionato)titan, Diisopropoxybis(2,4-pentandionato)titan, Diethoxybis(2,4-pentandionato)titan, Dibutoxybis(ethyl-3-oxobutanoato-O1',O3)titan, Dipropoxybis(ethyl-3-oxobutanoato-O1',O3)titan, Diisopropoxybis(ethyl-3-oxobutanoato-O1',O3)titan, Diethoxybis(ethyl-3-oxobutanoato-O1',O3)titan, Dibutoxybis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titan, Dipropoxybis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titan, Diisopropoxybis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titan, Diethoxybis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titan und Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Besonders bevorzugt werden jene, in denen X eine Acetylacetonatogruppe ist und der Durchschnitt von m etwa 2 beträgt. Diese Verbindungen sind leicht in einer Alkohollösung erhältlich. Zum Beispiel ist Tyzor® AA, eine Propanollösung aus Titanacetylacetonat, von E. I. De Du Pont de Nemours und Company, Wilmington, Delaware, erhältlich.

[0019] Ein Titanchelatpolymer kann durch ein Verfahren hergestellt werden, das die darin bestehenden Schritte umfasst: (1) ein Tetraalkyltitanat mit einem chelatbildenden Mittel in Kontakt zu bringen, um eine Produktmischung herzustellen, welche ein Titanchelat und einen Alkohol aufweist; (2) die Produktmischung mit Wasser unter einer solchen Bedingung in Kontakt zu bringen, die dahingehend wirksam ist, dass eine Dispersion oder eine Aufschlammung aus einem Titanchelatpolymer hergestellt wird; (3) wahlweise den Alkoholgehalt in der Dispersion zu vermindern; und (4) die Dispersion mit einer stabilisierenden Menge eines Stabilisierungsmittels in Kontakt zu bringen, um eine stabile Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen.

[0020] Das Tetraalkyltitanat, das von einem Experten auf diesem Gebiet auch als Titan-tetraalkoxid bezeichnet werden kann, kann die Formel $Ti(OR)_4$ aufweisen, in welcher ein jedes R einzeln ein Hydrocarbylradikal darstellt, so wie oben offenbart, und es kann von ungefähr 1 bis ungefähr 10, vorzugsweise von 1 bis ungefähr 8 und am stärksten bevorzugt von 2 bis 5 Kohlenstoffatome pro Radikal enthalten und ein jedes R kann gleich oder anders sein. Geeignete Tetraalkyltitanate enthalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Tetraethyltitanat, Tetrapropyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Tetraisobutyltitanat, Tetra-tert-butyltitanat, Tetraheptyltitanat und Kombinationen von zweien oder mehreren derselben. Das bevorzugte Tetraalkyltitanat ist Tetraethyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat oder Kombinationen derselben.

[0021] Das chelatbildende Mittel ist das gleiche wie das, welches oben offenbart worden ist. Die Produktmischung umfasst ein Titanchelat und einen Alkohol. Der hergestellte Alkohol wird von dem Tetraalkyltitanat abgeleitet und hat deshalb dieselbe Kohlenstoffanzahl wie das Titanat. Wenn zum Beispiel Tetraethyltitanat eingesetzt wird, dann besteht der Alkohol aus Ethanol, und wenn Tetraisopropyltitanat verwendet wird, dann ist der Alkohol Isopropanol. Der Alkohol in der Produktmischung kann auf weniger als 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise auf weniger als 5 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt auf weniger als 1 Gewichtsprozent vermindert werden.

[0022] Das molare Verhältnis des Tetraalkyltitanats zu dem chelatbildenden Mittel kann so lange irgendein Verhältnis ausmachen, wie das Verhältnis eine Zusammensetzung mit den Merkmalen herstellen kann, welche in der ersten Ausführung der Erfindung offenbart worden sind. Allgemein ist das Verhältnis ein solches, das gemischte Chelatpolymere herstellt, welche die oben offenbarten Zahlenwerte von m aufweisen, vorzugsweise ist m ungefähr 2.

[0023] Das molare Verhältnis von Wasser zu dem Tetraalkyltitanat kann so lange irgendein Verhältnis ausmachen, wie das Verhältnis eine Dispersion oder eine Aufschlammung eines Titanchelatpolymers herstellen kann. Allgemein kann das Verhältnis in der endgültigen Aufschlammung oder Dispersion in dem Bereich von ungefähr 1:1 bis ungefähr 500:1 liegen, vorzugsweise von ungefähr 10:1 bis ungefähr 250:1 und am stärksten bevorzugt von ungefähr 20:1 bis ungefähr 100:1. Vorzugsweise macht das Wasser mindestens $n/2$ Äquivalente aus, wobei n den gleichen Wert aufweist, wie derselbe oben offenbart wurde.

[0024] Der Verfahren kann unter jeder geeigneten Bedingung durchgeführt werden, die wirksam ist, um die Dispersion oder die Aufschlammung herzustellen. Eine geeignete Bedingung für das Herstellen eines Titanchelats aus einem Tetraalkyltitanat und für das Herstellen einer Dispersion oder einer Aufschlammung kann eine Temperatur von unterhalb etwa 80°C sein, vorzugsweise unterhalb von etwa 70°C und am stärksten bevorzugt unterhalb von etwa 65°C unter irgendeinem Druck, welcher der Temperatur passend entspricht, vorzugsweise bei einem atmosphärischen Druck, während einer Zeitdauer in dem Bereich von ungefähr 0,1 bis etwa 100, vorzugsweise von ungefähr 0,5 bis ungefähr 50, stärker bevorzugt von ungefähr 0,5 bis ungefähr 30 und am stärksten bevorzugt von ungefähr 0,5 bis ungefähr 20 Minuten.

[0025] Vorzugsweise wird der Schritt, die Produktmischung und das Wasser miteinander in Kontakt zu bringen, unter Einsatz eines Mischers mit einer hohen Scherkraft durchgeführt, um das Titanchelat in kleine Teilchen zu dispergieren bevor es zu einer Polymerisation kommt. Dies dient dazu, die Verteilung der Teilchengröße der festen Polymerteilchen in der Aufschlammung oder in der Dispersion zu verringern und zu verkleinern, wahrscheinlich durch ein anfängliches Bilden kleinerer, fester Teilchen und möglicherweise durch das Aufbrechen von agglomerierten, festen Polymerteilchen in der Aufschlammung. Dieser Schritt verbessert die Stabilität der resultierenden Dispersionen.

[0026] Die Aufschlammung wird auch vorzugsweise aus dem Alkohollösungsmittel gestrippt und so von dem Alkohol befreit. Solch ein Strippen des Alkohols verbessert die Stabilität der resultierenden Dispersionen und verringert auch ihre Entflammbarkeit und Entweichung während der Handhabung. Das Strippen wird vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des resultierenden Polymers durchgeführt. Dies kann die Verwendung von Drücken unterhalb des atmosphärischen Druckes erfordern. Wenn ein Schäumen eintritt, dann kann dasselbe durch die Zugabe eines Antischaummittels jederzeit vor oder während des Arbeitsganges des Strippens gesteuert werden. Obwohl dann jedes Antischaummittel verwendet werden kann, haben wir herausgefunden, dass zufrieden stellende Ergebnisse erzielt werden können bei der Verwendung eines im Handel erhältlichen Antischaummittels, nämlich Pluronic L-31, ein Oxiran-methyloxiran Copolymer, das von der BASF Gesellschaft (Ludwigshafen, Deutschland) erhältlich ist.

[0027] Ein oder mehrere der oben offenbarten Stabilisierungsmittel können vor oder nach dem Strippen verwendet werden.

[0028] Im Hinblick auf eine leichte Beförderung kann ein durch das oben beschriebene Verfahren hergestelltes Titanchelatpolymer durch irgendwelche Mittel getrennt und zurückgewonnen werden, welche einem Experten auf diesem Gebiet bekannt sind, wie zum Beispiel durch eine Zentrifugierung, eine Dekantierung, eine Filtration und durch andere Mittel. Das so gewonnene Titanchelatpolymer kann zerkleinert werden, um ein zerkleinertes Polymer zu erzeugen. Die zerkleinerten Polymere können dann mit Wasser gemischt werden, um eine Dispersion herzustellen, auf die dann der Schritt folgt, die Dispersion mit einem Stabilisierungsmittel in Kontakt zu bringen, um eine stabile Dispersion eines Titanchelatpolymers herzustellen. Die Bedingung kann dieselbe sein wie diejenige, die oben offenbart worden ist.

[0029] Die hierin offenbarten Zusammensetzungen sind nützlich für eine Vielfalt von Anwendungen, so einschließlich, aber ohne Begrenzung, die Herstellung von Beschichtungen auf zum Beispiel pyrolytischem Glas und bei der Adhäsionsförderung von Tinten, bei Klebstoffen und bei Dichtungsmitteln. Die Beschichtung bezieht sich auf die Auftragung der Zusammensetzung, die andere Zusatzstoffe enthalten kann, welche einem Experten auf diesem Gebiet bekannt sind, auf die Oberfläche einer Vielfalt von Substraten wie zum Beispiel auf Glas, Keramik, Metall, Keramikfliesen, Ziegel, Beton, Holz, Mauerwerk, Faser, Leder, Kunststoffe oder Stein. Diese Auftragungen können bei irgendwelcher Temperatur durchgeführt werden, wie sie einem Experten auf diesem Gebiet bekannt ist, wie zum Beispiel in dem Temperaturbereich von 200°C–600°C. Das Substrat kann wahlweise einer zusätzlicher Erhitzung oder Abkühlung vor oder nach der Auftragung der Beschichtungszusammensetzung unterworfen werden. Die Beschichtungszusammensetzung kann bei niedrigeren Temperaturen auch auf das Substrat aufgetragen und anschließend erhitzt werden, um die Beschichtung zu bilden. Eine Behandlung von Substraten auf diese Weise verleiht eine dauerhafte Beschichtung mit ästhetischen und funktionellen Eigenschaften, insbesondere mit einem vergrößerten Reflexionsvermögen des Lichtes ohne eine

erhebliche Verfärbung, die durch alternative Beschichtungszusammensetzungen verursacht wird.

BEISPIELE

Beispiel 1 Herstellung einer Aufschlämmung von 20% Oxybis(2,4-pentandionato-O,O')titanhomopolymer in Wasser unter Verwendung eines Mischen bei hoher Scherkraft

[0030] In einen 2 l Becher werden 428 g destilliertes Wasser und 7,5 g Pluronic L-31 gegeben (BASF, ein Copolymer von Oxiran-methyloxiran). Ein Gifford-Wood Mischer vom Modell 76-1L wird in Wasser eingetaucht und dann gestartet. In den Sog des Miskerkopfes werden 185 g einer Lösung von 75% Diisopropoxybis(2,4-pentandionato)titan in 2-Propanol über eine Zeitdauer von 30 Minuten hinein gegeben. Das Umrühren wird während einer Zeitdauer von 15 Minuten fortgesetzt.

[0031] Die milchige, gelbe Aufschlämmung wird in einen Vakuumdestillationsapparat überführt, dies unter Verwendung von 70 ml destilliertem Wasser, um die Überführung zu fördern. Der Apparat zur Vakuumdestillation mit einem 1 Liter großen Rundkolben ist ausgerüstet mit einer magnetischen Rührvorrichtung, mit einem Vakuumdestillationskopf mit einem wassergekühlten Kondensator und mit einer 250 ml Aufnahmevorrichtung. Das 2-Propanol und das überschüssige Wasser werden am der Reaktionsmasse bei 100 mm Hg so lange heraus gestrippt, bis 250 ml des Destillats zurückgewonnen sind. Die Rückgewinnung des übrigen Kolbenmaterials ergibt 388 g eines Produkts als eine gelbe Aufschlämmung. Das Produkt wird analysiert im Hinblick auf Titan (als TiO_2), und man findet heraus, dass es 7,24% TiO_2 enthält (das entspricht 23,8% an Titanpolymerfeststoffen).

[0032] Wenn keine Behandlung mit einem geeigneten Dispergiermittel (siehe Beispiel 2) erfolgt, dann setzt sich die Aufschlämmung innerhalb von Stunden ab und bildet eine feste Schicht, die sich im Laufe der Zeit verhärtet, wobei es dann zunehmend schwieriger wird, erneut wieder zu einer Suspension zu gelangen.

BEISPIEL 2

DISPERSIONEN VON OXYBIS(2,4-PENTANDIONATO-O,O')TITANHOMOPOLYMER IN WASSER

[0033] Proben der gemäß Beispiel 1 hergestellten Aufschlämmung werden in kleine Flaschen abgewogen. Unterschiedliche Mengen von verschiedenen Dispergiermitteln werden zu einer jeden Flasche hinzugefügt, eine jede Flasche wird mit einem Stopfen verkapselt und die Flascheninhalte werden gut geschüttelt. Den Flaschen wird es dann ermöglicht, ungestört während einer Zeitdauer von 2–5 Tagen zu lagern, während welcher Zeit der Grad des Absetzen bestimmt wird. Diese Bestimmung umfasst das Messender Höhe der oberen Flüssigkeitsschicht (wenn vorhanden), geteilt durch die gesamte Probenhöhe, und dies ergibt dann ein Maß des Grades des Absetzen auf einer numerischen Skala, die von 0 (kein Absetzen) bis zu ungefähr 0,55 (vollständig abgesetzt) reicht. Zusätzlich werden die Flaschen langsam gedreht, um zu bestimmen, ob sich eine feste Schicht an Feststoffen auf dem Boden der Flaschen gebildet hat.

[0034] Die Einzelheiten der Testbedingungen und die Ergebnisse bezüglich dieser Studie sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Zusatzstoff	Aufschlammung Gewicht, g	Zusatzstoff Gewicht, g	Absetzzeit, h	Ausmaß des Absetzen	Kommentar ¹
Milchsäure ²	15	0,04	96	0,53	N
Milchsäure ²	15	0,07	96	0,53	N
Milchsäure ²	15	0,20	120	0,14	Y
Glykolsäure	15	0,03	96	0,53	N
Glykolsäure	15	0,06	96	0,23	Y
Glykolsäure	15	0,08	120	0,06	Y
Zitronensäure	30	0,03	72	0,51	N
Zitronensäure	30	0,06	72	0,14	Y
Zitronensäure	30	0,11	72	0,06	Y
Zitronensäure	30	0,18	72	0,03	Y
Zitronensäure	30	0,24	72	0,00	Y
Ca-DEA ³	15	0,04	120	0,57	N
Ca-NaOH ⁴	15	0,03	120	0,56	N
Ethanolamin	15	0,10	72	0,00	Y
Ethanolamin	15	0,32	72	0,11	Y
Diethanolamin, 85%	15	0,12	72	0,46	M
Diethanolamin, 85%	15	0,35	72	0,54	M
Triethanolamin	15	0,06	72	0,14	Y
Triethanolamin	15	0,33	72	0,36	Y
E-sperse-100 ⁵	15	0,03	96	0,44	N
E-sperse-100 ⁵	15	0,07	96	0,00	Y
E-sperse-100 ⁵	15	0,14	120	0,00	Y
TPP ⁶	30	0,02	72	0,08	Y
TPP ⁶	30	0,07	72	0,54	N
TPP ⁶	30	0,12	72	0,52	Y
Dysperbyk-183 ⁷	15	0,16	72	0,22	N
Dysperbyk-183 ⁷	15	0,47	72	0,68	N

¹ Y = stabile Dispersion, keine ersichtliche Feststoffschicht, leicht erneut wieder zu dispergieren; N = erhebliches Absetzen oder Feststoffschicht, nicht leicht erneut wieder zu dispergieren

² DL-Milchsäure, 85% Lösung in Wasser

³ Zitronensäure mit 0,201 g Diethanolamin, auch hinzugefügt

⁴ Zitronensäure mit 0,212 g an 50% wässrigem Natriumhydroxid, auch hinzugefügt

⁵ Proprietärer, ethoxylierter, quartärer, grenzflächenaktiver Stoff von Ethox Chemicals.

⁶ Tetrakaliumpyrophosphat.

⁷ ein proprietäres Polymer unbekannter Zusammensetzung von BYK Chemie, Wesel, Deutschland.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die eine Dispersion eines Titanchelatpolymers aufweist, wobei diese Dispersion das Polymer, ein Stabilisierungsmittel sowie Wasser umfasst, wobei das Polymer Wiederholungseinheiten aufweist, welche aus einem Titanchelat mit der Formel $TiX_m(OR)_n$ abgeleitet sind, in welcher X abgeleitet ist aus einem chelatbildenden Mittel wie etwa aus einer organischen 1,3-Dicarbonylverbindung; m einen Durchschnitt der ganzen Zahlen darstellt, deren Einzelwerte in dem Bereich von 0 bis 2 liegen und wovon mindestens ein

m nicht 0 sein kann; n einen Durchschnitt der ganzen Zahlen darstellt, die von 2 bis 4 reichen; R unabhängig H, eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe darstellt; das Stabilisierungsmittel in einer stabilisierenden Menge in dem Bereich von 0,001 Gewichtsprozent bis zu 20 Gewichtsprozent der Dispersion vorliegt, und das Stabilisierungsmittel aus einer Hydroxycarboxylsäure, einem alkoxylierten quartären Ammoniumsalz, Alkanolamin, einem anorganischen Phosphatsalz oder einer Kombination von zwei oder mehr derselben besteht.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei welcher das Stabilisierungsmittel besteht aus Zitronensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Tetrahydroxyisopropylethylendiamin, Tetrakaliumpyrophosphat, Kaliumtripolyphosphat, Natriumtripolyphosphat, Kaliumtetraphosphat, Natriumpentapolyphosphat, Natriumhexapolyphosphat, Kaliumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphit, Natriumpyrophosphat, Natriumpyrophosphatdecahydrat, Natriumpyrophosphit, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Hydroxymethylphosphonat, Di(polyoxyethylen)hydroxymethylphosphonat, Methylphosphonoacetat, Ethylmethylphosphonoacetat, Methyläthylphosphonoacetat, Äthyläthylphosphonoacetat, Propyldimethylphosphonoacetat, Methyläthylphosphonoacetat, Triäthylphosphonoacetat oder aus Kombinationen von zwei oder mehr derselben besteht.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei welcher das Stabilisierungsmittel weiterhin einen oder mehrere nicht ionische, kationische oder anionische grenzflächenaktive Stoffe aufweist.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, bei welcher die Zusammensetzung aus der Dispersion besteht; das Polymer eine oder mehrere Wiederholungseinheiten aufweist, welche abgeleitet sind von TiX_2O , $TiX_2(OR)O$, $TiX(O)_2$, $TiX(OR)O$, $TiX(OR)_2O$, $Ti(O)_2$, $Ti(OR)(O)_2$ und $Ti(OR)_2(O)_2$.

5. Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, bei welcher X abgeleitet ist aus 2,4-Pentadien und bei welcher das Stabilisierungsmittel aus Zitronensäure besteht.

6. Produkt, das ein Substrat umfasst, welches darauf eine Zusammensetzung trägt wie sie von den Ansprüchen 1, 2, 3, 4 oder 5 gekennzeichnet ist, und wobei das Substrat aus einem Metall, aus Glas, aus einer Keramikfliese, aus einem Ziegel, aus Beton oder Zement, aus Holz, aus einem Mauerwerk, aus Fasern, aus Leder, aus Kunststoff oder aus Stein besteht.

7. Verfahren, das die darin bestehenden Schritte umfasst: (1) ein Tetraalkyltitanat mit einem chelatbildenden Mittel in Kontakt zu bringen, um eine Produktmischung herzustellen, welche ein Titanchelat und einen Alkohol aufweist; (2) diese Produktmischung mit Wasser unter einer solchen Bedingung in Kontakt zu bringen, die wirksam ist, um eine Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen; (3) wahlweise den Alkoholgehalt in dieser Dispersion zu vermindern; und (4) diese Dispersion mit einer stabilisierenden Menge eines Stabilisierungsmittels in Kontakt zu bringen, um eine stabile Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen, wobei diese Dispersion und dieses Stabilisierungsmittel dieselben sind wie diejenigen, die in den Ansprüchen 1, 2, 3, 4 oder 5 gekennzeichnet worden sind.

8. Verfahren, das die darin bestehenden Schritte umfasst: (1) ein Tetraalkyltitanat mit einem chelatbildenden Mittel in Kontakt zu bringen, um eine Produktmischung herzustellen, welche ein Titanchelat und einen Alkohol aufweist; (2) diese Produktmischung mit Wasser unter einer solchen Bedingung in Kontakt zu bringen, die wirksam ist, um eine Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen; (3) dieses Titanchelatpolymer zurückzugewinnen; und (4) wahlweise diese Titanchelatpolymerfeststoffe zu trocknen und zu zerkleinern; (5) das Polymer mit Wasser in Kontakt zu bringen, um eine Dispersion herzustellen; und (6), die Dispersion mit einer stabilisierenden Menge eines Stabilisierungsmittels in Kontakt zu bringen, um eine stabile Dispersion aus einem Titanchelatpolymer herzustellen, wobei diese Dispersion und dieses Stabilisierungsmittel dieselben sind wie diejenigen, die in den Ansprüchen 1, 2, 3, 4 oder 5 gekennzeichnet worden sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen