



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 057 997 A1** 2006.06.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 057 997.0**

(22) Anmeldetag: **01.12.2004**

(43) Offenlegungstag: **08.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09C 3/12** (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

G03G 9/097 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

(71) Anmelder:
Wacker Chemie AG, 81737 München, DE

(72) Erfinder:
**Gottschalk-Gaudig, Torsten, Dipl.-Chem. Dr.,
84489 Burghausen, DE; Briehn, Christoph,
Dipl.-Chem. Dr., 81369 München, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metalloxide mit einer in einem weiten pH-Bereich permanenten positiven Oberflächenladung**

(57) Zusammenfassung: Metalloxidpartikel, die eine permanente positive Oberflächenladung in einem pH-Bereich von 0 bis 10 aufweisen und an der Oberfläche permanent angebundene Gruppen der allgemeinen Formel I oder Ia

$-\text{O}_{1+n}-\text{SiR}^1_{2-n}-\text{R}^2-\text{B}^+ \text{X}^- \text{ (I)}$,

$-\text{O}_{1+n}-\text{SiR}^1_{2-n}-\text{CR}^1_2-\text{NR}^3_2^+-\text{(CH}_2\text{)}_x-\text{A X}^- \text{ (Ia)}$

aufweisen, wobei R¹, R², R³, B, X, R⁴, A, x und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem hydrodynamischen Äquivalentdurchmesser der Aggregate von 80-800 nm.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Metalloxide, die über einen weiten pH-Bereich eine positive permanente Oberflächenladung aufweisen, deren Herstellung und deren wäßrige Dispersionen.

[0002] Die Oberflächenladungseigenschaften und insbesondere die Oberflächenladungsdichte von partikulären Metalloxiden sind wichtige Eigenschaften beim Einsatz dieser Stoffe in wäßriger Dispersion, als Rieselhilfsmittel und zur Ladungssteuerung in Tonern, Entwicklern und Pulverlacken.

[0003] Die Stabilität von wäßrigen Dispersionen partikulärer Metalloxide wird maßgeblich durch den Betrag der Oberflächenladungsdichte der dispergierten Partikel bestimmt. Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte steigt die Stabilität der Dispersion gegenüber Vergelung und Sedimentation an. Wäßrige Dispersionen partikulärer Metalloxide werden u.a. eingesetzt als rheologische Additive für wasserbasierende Kleb-, Dicht- und Beschichtungsstoffe und zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften fester Substrate wie z.B. von Fasern oder Papier.

[0004] Partikuläre Metalloxide mit elektrostatisch positiver Aufladbarkeit werden vor allem als Bestandteile von Entwicklern und Tonern zur Sichtbarmachung von negativen elektrostatischen Ladungsbildern eingesetzt. Voraussetzung ist dabei eine hohe, stabile, gleichmäßige, positive, triboelektrische Aufladbarkeit besagter Partikel.

[0005] Das Vorzeichen, der Betrag und die Dichte der Oberflächenladung partikulärer Metalloxide werden maßgeblich durch die chemische Struktur der Partikeloberfläche bestimmt. Im Falle von Metalloxiden wie Siliziumdioxiden, Aluminiumoxiden oder Titandioxiden sind oberflächliche Hydroxylgruppen die ladungsbestimmenden Gruppen. Aufgrund der Säure-Basen-Eigenschaften der Hydroxylgruppen ist die Oberflächenladung der Partikel pH-Wert-abhängig, d.h. ein niedriger pH-Wert führt durch Protonierung der Hydroxylgruppen zu einer positiven Oberflächenladung, ein hoher pH-Wert durch Deprotonierung der Hydroxylgruppen zu einer negativen Oberflächenladung. Durch die pH-Wert-Abhängigkeit sind die resultierenden Oberflächenladungen stark von den Umgebungsbedingungen abhängig und somit nicht permanent. Dies kann beispielsweise die Stabilität wäßriger Dispersion besagter partikulärer Metalloxide negativ beeinflussen. Zudem können die zur Erzeugung einer positiven Oberflächenladung nötigen niedrigen pH-Werte der wäßrigen Phase zu Korrosionseffekten führen und die Applikationseigenschaften der wäßrigen Dispersion nachteilig beeinflussen.

Stand der Technik

[0006] In EP 1247832 A1 wird die Erzeugung positiver Oberflächenladungen durch die Adsorption des kationischen Polyelektrolyten Poly-DADMAC beschrieben. Nachteilig ist dabei, daß der Polyelektrolyt auf der Partikeloberfläche nur physikalisch adsorbiert vorliegt und die Oberflächenladung somit von der Lage des Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht abhängt, also nicht permanent ist.

[0007] Zur Erzeugung positiver triboelektrischer Ladungen werden wie z.B. in DE 33 30 380 beschrieben, beispielsweise Aminosilane chemisch auf der Partikeloberfläche fixiert. Die mit derartig modifizierten Partikeln erzielten triboelektrischen Aufladungen sind jedoch ebenfalls stark von den Umgebungsbedingungen wie z.B. der Luftfeuchtigkeit abhängig.

Aufgabenstellung

[0008] Aufgabe der Erfindung war es, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden, insbesondere partikuläre Metalloxide, die über einen weiten pH-Bereich eine positive permanente Oberflächenladung aufweisen, zur Verfügung zu stellen.

[0009] Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind Metalloxide, die eine permanente positive Oberflächenladung in einem pH-Bereich von 0 bis 10 aufweisen und an der Oberfläche permanent angebundene Gruppen der allgemeinen Formel I oder Ia



aufweisen, wobei

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁴₂, -COOH, -COOR⁴, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁴₂ substituierten, gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten, Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoff-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₃-Kohlenwasserstoff-Rest, oder ein Arylrest, oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxy-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₄-Kohlenwasserstoffoxy-Rest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR³- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei R¹ gleich oder verschieden sein kann,

R² ein Si-C gebundener C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoff-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₃-Kohlenwasserstoff-Rest, oder ein Arylrest, oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxy-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₄-Kohlenwasserstoffoxy-Rest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR³- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

R³ ein N-C gebundener, einwertiger, gegebenenfalls zweiwertiger, C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoff-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₃-Kohlenwasserstoff-Rest, oder ein Arylrest, oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxy-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₄-Kohlenwasserstoffoxy-Rest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁴- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei R³ gleich oder verschieden sein kann,

B eine kationische Gruppe -NR³⁺₃, -N(R³)(=R³⁺)⁺, -PR³⁺₃, wobei die genannten kationischen Gruppen auch Teil eines aliphatischen oder aromatischen Heterocyclus sein können, wie z.B. eines Pyridinium-Rests, eines N-Alkyl-Imidazolium-Rests wie N-Methyl-Imidazolium-Rests, N-Alkyl-Morpholinium, wie N-Methyl-Morpholinium, sein kann,

X⁻ ein Säureanion und

R⁴ ein Wasserstoffatom oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoff- bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoff-Rest und besonders bevorzugt ein C₁-C₃-Kohlenwasserstoff-Rest, oder Arylrest, wobei R⁴ gleich oder verschieden sein kann,

A Sauerstoff, Schwefel, oder eine Gruppe der Formel NR³ sein kann, und

x die Werte zwischen 0 und 10 annehmen kann und

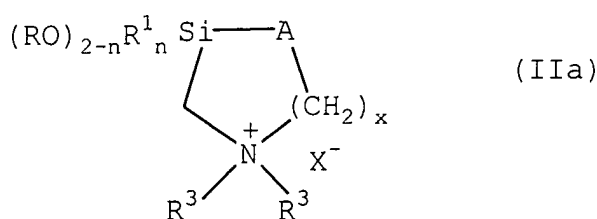
n 0, 1, 2 bedeutet,

mit einem hydrodynamischen Äquivalentdurchmesser der Aggregate von 80–800 nm.

[0011] Dabei war erstaunlich und für den Fachmann in keiner Weise vorherzusehen, daß sich bereits durch eine partielle Modifizierung der Feststoffoberfläche mit Gruppen der allgemeinen Formel I oder Ia über einen weiten pH-Bereich eine permanente positive Oberflächenladung der Metalloxide erhalten läßt. Neben einer Kostenersparnis durch geringere Einsatzmengen an Modifizierungsreagenzien ist eine Teilmodifizierung der Metalloxide insbesondere für den Einsatz besagter Metalloxide beispielsweise zur Papierbeschichtung vorteilhaft, da durch eine Teilmodifizierung die Adsorptionskapazität der Metalloxide nur unwesentlich beeinträchtigt wird.

[0012] Die modifizierten Metalloxide sind dabei grundsätzlich gemäß folgender Verfahren erhältlich:

1. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metalloxide, wobei die unmodifizierten Metalloxide mit Silanen der allgemeinen Formel II oder IIa



umgesetzt werden, wobei

R ein C-O gebundener C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoff-Rest bevorzugt ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoff-Rest, besonders bevorzugt ein C₁-C₃-Kohlenwasserstoff-Rest, oder ein Acetylrest bedeutet und R¹, R², R³, X⁻, A, n,

und x die oben genannte Bedeutung haben.

2. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metalloxide, wobei die Metalloxide, die an der Oberfläche Gruppen der allgemeinen Formel III tragen



wobei die Metalloxide vorzugsweise erhältlich sind durch Umsetzung der unbehandelten Metalloxide mit Silanen der allgemeinen Formel IIIa

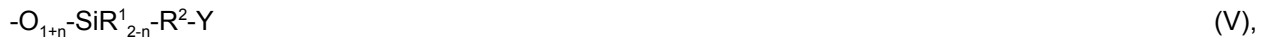


wobei R, R¹, R², R³ die oben genannte Bedeutung haben, mit Stoffen der allgemeinen Formel (IV)



umgesetzt werden, wobei R³ die oben genannte Bedeutung hat und X der oben genannte C-gebundenen Säureanion-Rest ist.

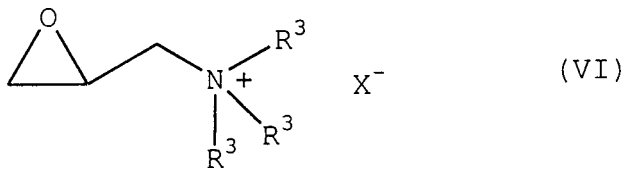
3. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metalloxide, wobei die Metalloxide, die an der Oberfläche Gruppen der allgemeinen Formel V tragen,



wobei die Metalloxide vorzugsweise erhältlich sind durch Umsetzung der unbehandelten Metalloxide mit Silanen der allgemeinen Formel Va



wobei R, R¹, R² die oben genannte Bedeutung haben und Y -OH, -SH oder -NR³₂ bedeutet, wobei R³ die oben genannte Bedeutung hat, mit Glycidyltrimethylalkylhalogeniden der allgemeinen Formel VI



umgesetzt werden, wobei R³ und X⁻ die oben genannte Bedeutung haben.

[0013] Gegebenenfalls können neben den Silanen der allgemeinen Formeln II, IIa, IIIa, und Va vorzugsweise weitere Oberflächenmodifizierungsreagenzien wie

(i) Organosilane bzw. Organosilazane der Formel



und/oder deren Teilhydrolysate,
wobei

R¹ gleich oder verschieden sein kann und die oben genannte Bedeutung hat,
d gleich 1, 2 oder 3 bedeutet und

Z gleich oder verschieden sein kann und Halogenatom, einwertige Si-N-gebundene Stickstoffreste, an den ein weiterer Silylrest gebunden sein kann, -OR⁴ oder -OC(O)OR⁴ bedeutet, wobei R⁴ die oben genannte Bedeutung hat, oder

(ii) lineare, verzweigte oder cyclische Organosiloxane aus Einheiten der Formel



wobei

R und R¹ gleich oder verschieden sein kann und eine der oben für R bzw. R¹ angegebenen Bedeutungen hat,

e 0, 1, 2 oder 3 ist und

f 0, 1, 2, 3 ist, mit der Maßgabe daß die Summe e + f ≤ 3 ist,
oder

Gemische aus (i) und (ii) eingesetzt werden.

[0014] Bei den Organosiliciumverbindungen, die neben den Silanen der allgemeinen Formeln II, IIa, IIIa und Va zur Silylierung der Metalloxide eingesetzt werden können, kann es sich beispielsweise um Gemische aus Silanen oder Silazanen der Formel (VII) handeln, wobei solche aus Methyl-Chlorsilanen einerseits oder Alkoxysilanen und gegebenenfalls Disilazanen andererseits bevorzugt sind.

[0015] Die Silane der allgemeinen Formeln II, IIa, IIIa und Va und die Organosiliciumverbindungen VII bzw. VIII können dabei als Mischung oder nacheinander eingesetzt werden.

[0016] Beispiele für R^1 sind die oben angegebenen Reste, wobei es sich bevorzugt um den Methyl-, Octyl-, Phenyl- und Vinylrest handelt, besonders bevorzugt um den Methylrest.

[0017] Beispiele für R^2 sind vorzugsweise der Methyl-, der Ethyl-, der Propyl und der Octylrest, wobei der Methyl- und der Ethylrest bevorzugt sind.

[0018] Beispiele für Organosilane der Formel (VII) sind Alkylchlorsilane, wie Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Octylmethyldichlorsilan, Octyltrichlorsilan, Octadecylmethyldichlorsilan und Octadecyltrichlorsilan, Methylmethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan und Trimethylmethoxysilan, Methylethoxysilane, wie Methyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan und Trimethylethoxysilan, Methylacetoxysilane, wie Methyltriacetoxysilan, Dimethyldiacethoxysilan und Trimethylacetoxysilan, Phenylsilane, wie Phenyltrichlorsilan, Phenylmethyldichlorsilan, Phenyl dimethylchlorsilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenyl dimethylmethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan und Phenyl dimethylethoxysilan Vinylsilane, wie Vinyltrichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyl dimethylchlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyl dimethylmethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan und Vinyl dimethylethoxysilan, Disilazane wie Hexamethyl disilazan, Divinyltetramethyl disilazan und Bis(3,3-trifluorpropyl)tetramethyl disilazan, Cyclosilazane wie Octamethylcyclo tetrasilazan, und Silanole wie Trimethylsilanol.

[0019] Bevorzugt ist Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan oder Hexamethyl disilazan.

[0020] Beispiele für Organosiloxane der Formel (VIII) sind lineare oder cyclische Dialkylsiloxane mit einer mittleren Anzahl an Dialkylsiloxeinheiten von größer als 3. Die Dialkylsiloxane sind bevorzugt Dimethylsiloxane. Besonders bevorzugt sind lineare Polydimethylsiloxane mit folgenden Endgruppen: Trimethylsiloxy-, Dimethylhydroxysiloxy-, Dimethylchlorsiloxy-, Methyl dichlorsiloxy-, Dimethylmethoxysiloxy-, Methyl dimethoxysiloxy-, Dimethylethoxysiloxy-, Methyl diethoxysiloxy-, Dimethylacetoxysiloxy-, Methyl diacetoxysiloxy- und Dimethylhydroxysiloxygruppen, insbesondere mit Trimethylsiloxy- oder Dimethylhydroxysiloxyendgruppen.

[0021] Bevorzugt haben die genannten Polydimethylsiloxane eine Viskosität bei 25 °C von 2 bis 100 mPa·s.

[0022] Weitere Beispiele für Organosiloxane sind Siliconharze, im besonderen solche, die als Alkylgruppen Methylgruppen enthalten, wobei es sich besonders bevorzugt um solche handelt, die $R^1_3SiO_{1/2}$ und $SiO_{4/2}$ -Einheiten enthalten oder solche, die $R^1SiO_{3/2}$ und gegebenenfalls $R^1_2SiO_{2/2}$ -Einheiten enthalten, wobei R^1 eine der oben genannten Bedeutungen hat.

[0023] Bevorzugt haben die genannten Siliconharze eine Viskosität bei 25 °C von 500 bis 5000 mm²/s.

[0024] Bei Siliconharzen mit einer Viskosität von größer als 1000 mm²/s bei 25 °C sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch gut handhabbaren Lösungsmittel, wie vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Siloxane wie Hexamethyl disiloxan, Alkane wie Cyclohexan oder n-Octan, Aromaten wie Toluol oder Xylol, mit einer Konzentration über 10 Gew.-% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mm²/s bei einer Temperatur von 25 °C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre lösen lassen.

[0025] Unter den festen Organosiloxanen sind solche bevorzugt, die sich in einem technisch handhabbaren Lösungsmittel (wie oben definiert) mit einer Konzentration größer als 10 Gew.-% und einer Mischungsviskosität kleiner als 1000 mm²/s bei einer Temperatur von 25 °C lösen.

[0026] Der eingesetzte Feststoff, der an der Oberfläche OH-Gruppen aufweist, kann ein Metall mit oxidierte Oberfläche, wie Silicium, Aluminium, Eisen, ein Mineralglas, wie Quarzglas oder Fensterglas oder ein Metalloxid sein.

[0027] Als Basis-(Ausgangs-)Produkt der Oberflächenmodifizierung wird bevorzugt ein Feststoff mit einer mittleren Partikelgröße $<1000 \mu\text{m}$, insbesondere mit einer mittleren Primärteilchen-Partikelgröße von 5 bis 100 nm eingesetzt. Dabei können diese Primärteilchen nicht isoliert existieren, sondern Bestandteile größerer Aggregate und Agglomerate sein.

[0028] Bevorzugte Feststoffe sind Metalloxide, wobei Kieselsäure besonders bevorzugt ist. Vorzugsweise weist das Metalloxid eine spezifische Oberfläche von 0,1 bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) auf, besonders bevorzugt von 10 bis $500 \text{ nm}^2/\text{g}$.

[0029] Das Metalloxid kann Aggregate (Definition nach DIN 53206) im Bereich von Durchmessern 100 bis 1000 nm aufweisen, wobei das Metalloxid aus Aggregaten aufgebaute Agglomerate (Definition nach DIN 53206) aufweist, die in Abhängigkeit von der äußeren Scherbelastung (z.B. bedingt durch die Meßbedingungen) Größen von 1 bis $1000 \mu\text{m}$ aufweisen kann.

[0030] Das Metalloxid ist aus Gründen der technischen Handhabbarkeit vorzugsweise ein Oxid mit kovalentem Bindungs-Anteil in der Metall-Sauerstoff-Bindung, vorzugsweise ein Oxid im Aggregatzustand Feststoff der Haupt- und Nebengruppenelemente, wie der 3. Hauptgruppe, wie Bor-, Aluminium-, Gallium- oder Indiumoxid, oder der 4. Hauptgruppe wie Siliciumdioxid, Germaniumdioxid, oder Zinnoxid oder -dioxid, Bleioxid oder -dioxid, oder ein Oxid der 4. Nebengruppe, wie Titandioxid, Zirkonoxid, oder Hafniumoxid. Andere Beispiele sind stabile Nickel-, Cobalt-, Eisen-, Mangan-, Chrom- oder Vanadiumoxide.

[0031] Besonders bevorzugt sind Aluminium(III)-, Titan(IV)- und Silicium(IV)oxide, wie naßchemisch hergestellte, beispielsweise gefällte Kieselsäuren oder Kieselgele, oder in Prozessen bei erhöhter Temperatur hergestellte Aluminiumoxide, Titandioxide oder Siliciumdioxide, wie zum Beispiel pyrogen hergestellte Aluminiumoxide, Titandioxide oder Siliciumdioxide oder Kieselsäure.

[0032] Andere Feststoffe sind Silikate, Aluminate oder Titanate, oder Aluminiumschichtsilikate, wie Bentonite, wie Montmorillonite, oder Smekтите oder Hektorite.

[0033] Besonders bevorzugt ist pyrogene Kieselsäure, die in einer Flammenreaktion aus Organosiliciumverbindungen hergestellt wird, z.B. aus Siliciumtetrachlorid oder Methylchlorosilan, oder Hydrogentrichlorosilan oder Hydrogenmethylchlorosilan, oder anderen Methylchlorosilanen oder Alkylchlorosilanen, auch in Gemisch mit Kohlenwasserstoffen, oder beliebigen verflüchtigen oder versprühbaren Gemischen aus Organosiliciumverbindungen, wie genannt, und Kohlenwasserstoffen, z.B. in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme, oder auch einer Kohlenmonoxid-Sauerstoffflamme, hergestellt wird. Die Herstellung der Kieselsäure kann dabei wahlweise mit und ohne zusätzlichem Zusatz von Wasser erfolgen, zum Beispiel im Schritt der Reinigung; bevorzugt ist kein Zusatz von Wasser.

[0034] Es können beliebige Gemische der genannten Feststoffe zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden.

[0035] Vorzugsweise weist die pyrogene Kieselsäure eine fraktale Dimension der Oberfläche von vorzugsweise kleiner oder gleich 2,3 auf, besonders bevorzugt von kleiner oder gleich 2,1, im besonderen bevorzugt von 1,95 bis 2,05, wobei die fraktale Dimension der Oberfläche D_s hierbei definiert ist als: Partikel-Oberfläche A ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_s .

[0036] Vorzugsweise weist die Kieselsäure eine fraktale Dimension der Masse D_m von vorzugsweise kleiner oder gleich 2,8, bevorzugt kleiner oder gleich 2,3, besonders bevorzugt von 1,7 bis 2,1 auf, wie z.B. gegeben in F. Saint-Michel, F. Pignon, A. Magnin, J. Colloid Interface Sci. 2003, 267, 314. Die fraktale Dimension der Masse D_m ist hierbei definiert als: Partikel-Masse M ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_m .

[0037] Vorzugsweise weist die unmodifizierte Kieselsäure eine Dichte an Oberflächen-Silanolgruppen SiOH von kleiner als $2,5 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, vorzugsweise kleiner $2,1 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, bevorzugt von kleiner als $2 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$, besonders bevorzugt von 1,7 bis $1,9 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$ auf.

[0038] Es können auf naßchemisch hergestelltem Weg oder bei hoher Temperatur (>1000 °C) hergestellte Kieselsäuren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind pyrogen hergestellte Kieselsäuren. Es können auch hydrophile Kieselsäuren eingesetzt werden, die frisch hergestellt direkt aus dem Brenner kommen, zwischengelagert oder bereits handelsüblich verpackt sind.

[0039] Es können auch hydrophobierte Metalloxide oder Kieselsäuren, z.B. handelsübliche Kieselsäuren, eingesetzt werden.

[0040] Es können unverdichtete, mit Schüttdichten < 60 g/l, aber auch verdichtete, mit Schüttdichten > 60 g/l, Kieselsäuren eingesetzt werden.

[0041] Es können Gemische aus verschiedenen Metalloxiden oder Kieselsäuren eingesetzt werden, so z.B. Mischungen aus Metalloxiden oder Kieselsäuren unterschiedlicher BET-Oberfläche, oder Mischungen aus Metalloxiden mit unterschiedlichem Hydrophobier- oder Silyliergrad.

[0042] Das Metalloxid kann in kontinuierlichen, oder diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden, das Verfahren zur Silylierung kann aus einem oder mehreren Schritten aufgebaut sein. Bevorzugt wird das silylierte Metalloxid mittels eines Verfahrens hergestellt, bei dem der Herstellungsprozeß in getrennten Schritten erfolgt: (A) zunächst Herstellung des hydrophilen Metalloxids, (B) gegebenenfalls prämodifizierenden Metalloxids mittels bekannter Methoden mit Silanen der allgemeinen Formel IIIa bzw. Va (Weg 2 bzw. 3), sodann (C) die Silylierung/Modifizierung des Metalloxids mit (1) Beladung des hydrophilen (Weg 1) oder prämodifizierten (Weg 2 oder 3) Metalloxids mit Silanen der allgemeinen Formel II oder IIa oder Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI, (2) Reaktion des Metalloxids mit den aufgebrachtten Verbindungen und (3) Reinigung des Metalloxids von überschüssigen aufgebrachtten Verbindungen.

[0043] Die Oberflächenbehandlung wird bevorzugt in einer Atmosphäre durchgeführt, die nicht zur Oxidation des silylierten Metalloxids führt, d.h. bevorzugt weniger als 10 Vol.% Sauerstoff, besonders bevorzugt weniger als 2,5 Vol.%, beste Ergebnisse werden erzielt bei weniger als 1 Vol.% Sauerstoff.

[0044] Belegung, Reaktion und Reinigung können als diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Prozeß durchgeführt werden.

[0045] Aus technischen Gründen bevorzugt ist eine kontinuierliche Reaktionsführung.

[0046] Die Belegung (Schritt C1) erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von -30–250 °C, bevorzugt 20–150 °C, im besonderen bevorzugt 20–80 °C; bevorzugt erfolgt der Belegungsschritt bei 30–50 °C. Die Verweilzeit beträgt 1 Min–24 h, bevorzugt 15 Min bis 240 Min, aus Gründen der Raumzeitausbeute besonders bevorzugt 15 Min bis 90 Min.

[0047] Der Druck in der Belegung reicht von schwachem Unterdruck bis 0,2 bar bis zum Überdruck von 100 bar, wobei aus technischen Gründen Normaldruck, das heißt druckfreies Arbeiten gegenüber Außen-/Atmosphären-Druck bevorzugt ist.

[0048] Die Silane der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI werden bevorzugt in flüssiger Form zugefügt, und insbesondere dem pulverförmigen Metalloxid zugemischt. Die Verbindungen können dabei in reiner Form oder als Lösungen in bekannten technisch eingesetzten Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, oder i-Propanol, Ethern wie z.B. Diethylether, THF, oder Dioxan, oder Kohlenwasserstoffen wie z.B. Hexanen oder Toluol zugemischt werden. Die Konzentration in der Lösung beträgt dabei 5–95 Gew.%, bevorzugt 30–95 Gew.%, besonders bevorzugt 50–95 Gew.%.

[0049] Das Zumischen geschieht vorzugsweise durch Düsentechniken, oder vergleichbare Techniken, wie effektive Verdüsungstechniken, wie Verdüsen in 1-Stoffdüsen unter Druck (vorzugsweise 5 bis 20 bar), Versprühen in 2-Stoffdüsen unter Druck (vorzugsweise Gas und Flüssigkeit 2–20 bar), Feinstverteilen mit Atomizern oder Gas-Feststoff-Austauschaggregaten mit beweglichen, rotierenden oder statischen Einbauten, die eine homogene Verteilung der Silane der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI mit dem pulverförmigen Metalloxid erlauben.

[0050] Bevorzugt werden die Silane der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI als feinstverteiltes Aerosol zugefügt, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerosol eine Sinkgeschwindigkeit von 0,1–20 cm/s aufweist.

[0051] Bevorzugt erfolgt die Beladung des Metalloxids und die Reaktion mit den Silanen der allgemeinen Formel II, IIa bzw. den Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI unter mechanischer oder gasgetragener Fluidisierung. Besonders bevorzugt ist die mechanische Fluidisierung.

[0052] Eine Gas-getragene Fluidisierung kann durch alle inerten Gase erfolgen, die nicht mit den Silanen der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. den Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI, dem Metalloxid, und dem silylierten Metalloxid reagieren, also nicht zu Nebenreaktionen, Abbaureaktionen, Oxidationsvorgängen und Flammen- und Explosionserscheinungen führen, wie vorzugsweise N₂, Ar, andere Edelgase, CO₂, etc. Die Zuführung der Gase zur Fluidisierung erfolgt bevorzugt im Bereich von Leerrohrgasgeschwindigkeiten von 0,05 bis 5 cm/s, besonders bevorzugt von 0,5-2,5 cm/s.

[0053] Besonders bevorzugt ist die mechanische Fluidisierung, die ohne zusätzlichen über die Inertisierung hinausgehenden Gaseinsatz, durch Flügelrührer, Ankerrührer und sonstige geeignete Rührorgane erfolgt.

[0054] In einer besonders bevorzugten Ausführung werden nicht abreagierte Silane der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI und Abgase aus dem Reinigungsschritt wieder in den Schritt der Belegung und Beladung des Metalloxids zurückgeführt; dies kann teilweise oder vollständig geschehen, bevorzugt zu 10–90% des gesamten Volumenstromes der aus der Abreinigung austretenden Gasvolumina.

[0055] Dies geschieht in geeignet temperierten Vorrichtungen. Diese Rückführung erfolgt bevorzugt in nicht-kondensierter Phase, also als Gas oder als Dampf. Diese Rückführung kann als Stofftransport entlang eines Druckausgleichs erfolgen oder als gesteuerter Stofftransport mit den technisch üblichen Systemen des Gastransports, wie Ventilatoren, Pumpen, Druckluftmembranpumpen. Da die Rückführung der nichtkondensierten Phase bevorzugt ist, empfiehlt sich gegebenenfalls die Beheizung der rückführenden Leitungen. Die Rückführung der nicht abreagierten Silane der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI und der Abgase kann dabei zwischen vorzugsweise 5 und 100 Gew.%, bezogen auf deren Gesamtmasse, bevorzugt zwischen 30 und 80 Gew.% liegen. Die Rückführung kann dabei, bezogen auf 100 Teile frisch eingesetztes Silan zwischen 1 und 200 Teile, bevorzugt 10 bis 30 Teile betragen.

[0056] Die Rückführung der Abreinigungsprodukte der Silylierreaktion in die Belegung erfolgt bevorzugt kontinuierlich.

[0057] Die Reaktion erfolgt bevorzugt bei Temperaturen 40–200 °C, bevorzugt 40–160 °C und besonders bevorzugt bei 80–150 °C. Die Reaktionszeit beträgt 5 Min bis 48 h, vorzugsweise 10 Min bis 4 h.

[0058] Gegebenenfalls können protische Lösungsmittel hinzugefügt werden, wie flüssige oder verdampfbare Alkohole oder Wasser; typische Alkohole sind iso-Propanol, Ethanol und Methanol. Es können auch Gemische der oben genannten protischen Lösungsmittel zugefügt werden. Vorzugsweise werden 1 bis 50 Gew.% an protischen Lösungsmittel bezogen auf die Metalloxid zugefügt, besonders bevorzugt 5 bis 25%. Besonders bevorzugt ist Wasser.

[0059] Wahlweise können saure Katalysatoren, von saurem Charakter im Sinne einer Lewis Säure oder einer Brönsted Säure, wie Chlorwasserstoff oder basische Katalysatoren, von basischem Charakter im Sinne einer Lewis Base oder einer Brönsted Base, wie Ammoniak oder Amine wie Triethylamin, zugesetzt werden. Bevorzugt werden diese in Spuren zugesetzt, d.h. kleiner als 1000 ppm. Besonders bevorzugt werden keine Katalysatoren zugesetzt.

[0060] Die Abreinigung erfolgt vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 20 bis 200 °C, bevorzugt 50 °C bis 180 °C, besonders bevorzugt von 50 bis 150 °C.

[0061] Der Reinigungsschritt ist vorzugsweise durch Bewegung gekennzeichnet, wobei langsame Bewegung und geringes Durchmischen besonders bevorzugt ist. Die Rührorgane werden dabei vorteilhafterweise so eingestellt und bewegt, daß bevorzugt ein Mischen und ein Fluidisieren, jedoch nicht völlige Verwirbelung, eintritt.

[0062] Der Reinigungsschritt kann weiterhin durch erhöhten Gaseintrag gekennzeichnet sein, entsprechend einer Leerrohrgasgeschwindigkeit von vorzugsweise 0,001 bis 10 cm/s, bevorzugt 0,01 bis 1 cm/s. Dies kann durch alle inerten Gase erfolgen, die nicht mit den Silanen der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI, dem Metalloxid, und dem silylierten Metalloxid reagieren, also nicht zu Nebenreaktionen, Abbaureaktionen, Oxidationsvorgängen und Flammen- und Explosionserscheinungen

führen, wie vorzugsweise N₂, Ar, andere Edelgase, CO₂, etc.

[0063] Zusätzlich können während der Silylierung bzw. Modifizierung oder im Anschluß an die Reinigung Verfahren zur mechanischen Verdichtung der Metalloxide eingesetzt werden, wie zum Beispiel Presswalzen, Mahlaggregate, wie Kollergänge und wie Kugelmühlen, kontinuierlich oder diskontinuierlich, Verdichtung durch Schnecken oder Schraubenmischer, Schraubenverdichter, Brikettierer, oder Verdichten durch Absaugen des Luft- oder Gasinhaltes durch geeignete Vakuummethoden.

[0064] Besonders bevorzugt ist die mechanische Verdichtung während der Silylierung bzw. Modifizierung, im Schritt (II) der Reaktion durch Preßwalzen, oben genannte Mahlaggregate wie Kugelmühlen oder Verdichtung durch Schnecken, Schraubenmischer, Schraubenverdichter, Brikettierer.

[0065] In einer weiteren, besonders bevorzugten Verfahrensweise werden im Anschluß an die Reinigung Verfahren zur mechanischen Verdichtung des Metalloxids eingesetzt, wie Verdichten durch Absaugen des Luft- oder Gasinhaltes durch geeignete Vakuummethoden oder Preßwalzen oder Kombination von beiden Verfahren.

[0066] Zusätzlich können in einer besonders bevorzugten Verfahrensweise im Anschluß an die Reinigung Verfahren zur Desagglomerierung der Metalloxide eingesetzt werden, wie Stiftmühlen, Hammermühlen, Gegenstrommühlen, Prallmühlen oder Vorrichtungen zur Mahlsichtung.

[0067] Die Silane der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. die Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI werden vorzugsweise in einer Menge kleiner 15 Gew.% (bezogen auf das Metalloxid), bevorzugt kleiner 10 Gew.% (bezogen auf das Metalloxid), besonders bevorzugt kleiner 8 Gew.% (bezogen auf das Metalloxid), pro einer eingesetzten Metalloxid-Oberfläche von 100 m²/g BET-Oberfläche eingesetzt (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132).

[0068] Das Metalloxid kann zusätzlich zu Silanen der allgemeinen Formel II oder IIa bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder VI mit einem üblichen Mittel zur Oberflächenmodifizierung, insbesondere Silylierungsmittel umgesetzt werden.

[0069] Vorzugsweise wird eine Kieselsäure hergestellt mit homogen modifizierter Oberfläche, mit einer mittleren Primärteilchen-Partikelgröße kleiner als 100 nm, bevorzugt mit einer mittleren Primärteilchen-Partikelgröße von 5 bis 50 nm, wobei diese Primärteilchen nicht isoliert in der Kieselsäure existieren, sondern Bestandteile größerer Aggregate (Definition nach DIN 53206) sind, die einen Durchmesser von 80 bis 800 nm aufweisen und Agglomerate (Definition nach DIN 53206) aufbauen, die in Abhängigkeit von der äußeren Scherbelastung Größen von 1 bis 500 µm aufweisen, wobei die Kieselsäure eine spezifische Oberfläche von 10 bis 400 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) aufweist, wobei die Kieselsäure eine fraktale Dimension der Masse D_m von kleiner oder gleich 2,8, bevorzugt kleiner oder gleich 2,3, besonders bevorzugt von 1,7 bis 2,1 aufweist, wie z.B. gegeben in F. Saint-Michel, F. Pignon, A. Magnin, J. Colloid Interface Sci. 2003, 267, 314.

[0070] Vorzugsweise ist die Kieselsäureoberfläche chemisch permanent mit Gruppen der allgemeinen Formel I oder Ia modifiziert. Dies bedeutet hier, daß die Dichte an Oberflächen-Silanolgruppen SiOH kleiner als 1,8 SiOH/nm², bevorzugt zwischen 0,3 und 1,7 SiOH/nm², besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,6 SiOH/nm² und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,5 SiOH/nm² ist.

[0071] Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Metalloxide einen Kohlenstoffgehalt von kleiner 10 Gew.-%, bevorzugt kleiner 8 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 6 Gew.-% auf.

[0072] Ferner sind die erfindungsgemäßen Metalloxide dadurch charakterisiert, daß sie eine permanente positive Oberflächenladung aufweisen. Die Oberflächenladung der Metalloxide ist größer 1 C/g, bevorzugt größer 2,5 C/g und ganz besonders bevorzugt größer 5 C/g, jeweils gemessen mittels Ladungstitration an einem Müttek PCD 03 pH (Fa. Müttek) in Kombination mit einem Titroprozessor Titrino 702 SM (Fa. Metrohm) und 0,001n PES-Na (Polyethensulfonsaures Natrium) – Lösung als Titrationslösung.

[0073] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind ferner dadurch charakterisiert, daß sie über einen weiten pH-Bereich ein positives ZETA-Potential aufweisen. Im allgemeinen wird für den isoelektrischen Punkt von Kieselsäuren (allgemein SiO₂), d.h. der pH-Wert, bei dem das ZETA-Potential einen Wert von Null aufweist, ein pH-Wert von < 4 angegeben, wie z.B. gegeben in M. Kosmulski, J. Colloid Interface Sci. 2002, 253, 77. Dies

bedeutet, daß erst ab einem pH-Wert < 4 nicht erfindungsgemäße Kieselsäure ein positives ZETA-Potential aufweist. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren weisen einen isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert > 4 , bevorzugt bei einem pH-Wert $> 4,5$ und ganz besonders bevorzugt bei einem pH-Wert > 5 auf.

[0074] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen Metalloxide.

[0075] Die erfindungsgemäßen Metalloxide können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen in die Flüssigkeit zugegeben werden und durch spontane Benetzung, oder durch Schütteln, wie mit einem Taumelmischer, oder ein High Speed Mixer, oder durch Rühren, wie durch Balkenrührer oder Dissolver eingearbeitet werden. Bei geringen Partikelkonzentrationen unter 10 Gew.% reicht im allgemeinen einfaches Rühren zur Einarbeitung der Partikel in die Flüssigkeit. Bevorzugt ist das Einarbeiten der Partikel in die Flüssigkeit bei hohem Schergefälle. Anschließend bzw. parallel zum Einarbeiten erfolgt das Dispergieren der Partikel. Bevorzugt ist paralleles Dispergieren. Dies kann durch ein Dispergiersystem in dem ersten Behältnis geschehen, oder durch Umpumpen in externen Rohrleitungen, die ein Dispergierorgan enthalten aus dem Behältnis unter bevorzugt geschlossener Rückführung in das Behältnis. Durch eine teilweise Rückführung, und teilweise kontinuierliche Entnahme kann dieser Prozess bevorzugt kontinuierlich gestaltet werden.

[0076] Hierfür sind vorzugsweise schnellaufende Rührer, schnellaufende Dissolver, z.B. mit Umlaufgeschwindigkeiten von 1–50 m/s, schnellaufende Rotor-Stator Systeme, Sonolatoren, Scherspalt, Düsen, Kugelmühlen geeignet.

[0077] Insbesondere geeignet ist zur Dispergierung der erfindungsgemäßen Metalloxide in der erfindungsgemäßen Dispersion der Einsatz von Ultraschall im Bereich von 5 Hz bis 500 kHz, bevorzugt 10 kHz bis 100 kHz, ganz besonders bevorzugt 15 kHz bis 50 kHz; die Ultraschalldispergierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Dies kann durch einzelne Ultraschallgeber, wie Ultraschallspitzen geschehen, oder in Durchflußsysteme, die, gegebenenfalls durch eine Rohrleitung oder Rohrwand abgetrennter Systeme, einen oder mehrere Ultraschallgeber enthalten.

[0078] Die erfindungsgemäße Herstellung kann in diskontinuierlichen und in kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind kontinuierliche Verfahren.

[0079] Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Dispersion auch auf andere Weise hergestellt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Verfahrensweise kritisch ist und nicht alle Herstellungsarten stabile Dispersionen ergeben.

[0080] Die erfindungsgemäßen Verfahren haben den Vorteil, daß sie sehr einfach in der Durchführung sind und wäßrige Dispersionen mit sehr hohen Feststoffgehalten hergestellt werden können.

[0081] Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen vorzugsweise einen Gehalt an erfindungsgemäßen Metalloxiden von 5–60 Gew.% auf, bevorzugt 5–50 Gew.%, besonders bevorzugt 10–40 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 15–35 Gew.%.

[0082] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen mit hohem Gehalt an erfindungsgemäßen Metalloxiden sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß sich niedrigviskose Dispersionen erhalten lassen. Dies bedeutet, daß Dispersionen mit einem Metalloxid-Gehalt von vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% eine Viskosität von kleiner 1000 mPas, bevorzugt eine Viskosität von 800 bis 10 mPas, besonders bevorzugt eine Viskosität von 700 bis 50 mPas aufweisen, wobei die Viskosität gemessen wurde mit einem Kegel-Platte-Sensor-System mit 105 μm Meßspalt, bei 25 °C und einer Scherrate von 10 s^{-1} .

[0083] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen mit hohem Gehalt an erfindungsgemäßen Metalloxiden zeichnen sich ferner dadurch aus, daß sie eine ausgezeichnete Lagerstabilität aufweisen. Das heißt, daß die Viskosität einer Dispersion nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei 40 °C maximal um den Faktor 1,5, bevorzugt maximal um den Faktor 1,25, besonders bevorzugt maximal um den Faktor 1,1 und ganz besonders bevorzugt um den Faktor 1 gegenüber der Viskosität unmittelbar nach Herstellen der Dispersion gestiegen ist, wobei die Viskosität gemessen wurde mit einem Kegel-Platte-Sensor-System mit 105 μm Meßspalt, bei 25 °C und eine Scherrate von 10 s^{-1} .

[0084] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen mit hohem Gehalt an erfindungsgemäßen Metalloxiden zeichnen sich ferner dadurch aus, daß sie eine ausgezeichnete Lagerstabilität aufweisen. Das heißt, daß

die Dispersionen nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei 40 °C eine Fließgrenze von kleiner 100 Pa, bevorzugt kleiner 10 Pa, besonders bevorzugt kleiner 1 Pa aufweisen und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,1 Pa, jeweils gemessen mit der Flügelkörpermethode bei 25 °C gemäß Q. D. Nguyen, D. Boger, J. Rheol. 1985, 29, 335.

[0085] Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind ferner dadurch charakterisiert, daß die dispergierten Partikel in Form feinverteilter Sinteraggregate vorliegen.

[0086] Die Sinteraggregate sind dabei dadurch charakterisiert, daß bei einer Partikelgrößenbestimmung mittels quasielastischer Lichtstreuung der gemessene hydrodynamische Äquivalentdurchmesser mindestens um den Faktor 2, bevorzugt um den Faktor 2,5 bis 50, besonders bevorzugt um den Faktor 2,8 bis 30, jeweils bezogen auf eine spezifische Oberfläche von 100 m²/g, bei kleinerer bzw. größerer Oberfläche verkleinert bzw. vergrößert sich der Faktor entsprechend linear, größer ist als der gemäß der Formel $a = 6/A_{\text{BET}} \cdot d$ rechnerisch erhältliche Durchmesser der Primärpartikel, wobei A_{BET} die mittels Stickstoffadsorption gemäß DIN 66131 gemessene spezifische BET-Oberfläche der hydrophilen Ausgangskieselsäure und d die Dichte der Primärpartikel ist.

[0087] Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß sie gegebenenfalls Fungizide oder Bakterizide, wie Methylisothiazolone oder Benzisothiazolone enthalten.

[0088] Die erfindungsgemäßen Metalloxide und deren erfindungsgemäße wäßrige Dispersionen sind im weiteren dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Herstellung von Papierbeschichtungen, wie sie z.B. für Hochglanzphotopapiere eingesetzt werden, geeignet sind.

[0089] Die erfindungsgemäßen Metalloxide sind im weiteren dadurch gekennzeichnet, daß sie in pulverförmigen Systemen Verbackungen oder Verklumpungen, z.B. unter Feuchteinfluß, verhindern, aber auch nicht zur Reagglomeration neigen, und damit zur unerwünschten Separierung, sondern Pulver fließfähig erhalten und somit belastungsstabile und lagerstabile Mischungen ergeben. Dies gilt im besonderen für den Einsatz in nicht-magnetischen und magnetischen Tonern und Entwicklern und Ladungssteuerungshilfsmitteln, z.B. in kontaktlosen oder elektrofotografischen Druck-/Reproduktionsverfahren die 1- und 2-Komponenten Systeme sein können. Dies gilt auch in pulverförmigen Harzen, die als Anstrichsysteme verwendet werden.

[0090] Die Erfindung betrifft ferner den Einsatz der erfindungsgemäßen Metalloxide in Systemen von niedriger bis hoher Polarität als viskositätsgebende Komponente. Dies betrifft alle lösemittelfreien, lösemittelhaltigen, filmbildenden Anstrichmittel, gummiartigen bis harten Beschichtungen, Klebstoffe, Versiegelungs- und Vergußmassen sowie andere vergleichbare Systeme.

[0091] Die erfindungsgemäßen Metalloxide können eingesetzt werden in Systemen, wie:

- Epoxidsysteme
- Polyurethansysteme (PUR)
- Vinylesterharze
- Ungesättigte Polyesterharze
- Lösemittelarme Harzsysteme, sogenannte „high solids“.
- Lösemittelfreie Harze, die in Pulverform z.B. als Beschichtungsstoffe appliziert werden.

[0092] Die erfindungsgemäßen Metalloxide liefern als rheologisches Additiv in diesen Systemen die erforderliche notwendige Viskosität, Strukturviskosität, Thixotropie und eine für das Standvermögen an senkrechten Flächen ausreichende Fließgrenze.

[0093] Die erfindungsgemäßen Metalloxide können speziell eingesetzt werden als rheologisches Additiv und Verstärkerfüllstoff in unvernetzten und vernetzten Siliconsystemen, wie Siliconelastomere, die aus Siliconpolymeren, wie Polydimethylsiloxanen, Füllstoffen, und weiteren Additiven zusammengesetzt sind, bestehen. Diese können z.B. mit Peroxiden vernetzt werden, oder über Additions-Reaktionen, die sogenannte Hydrosilylierungsreaktion, zwischen olefinischen Gruppen und Si-H Gruppen vernetzt werden, oder über Kondensationsreaktionen zwischen Silanolgruppen, z.B. solche, die unter Wassereinwirkung entstehen.

[0094] Die erfindungsgemäßen Metalloxide können ferner speziell eingesetzt werden als Verstärkerfüllstoff in wasserbasierenden Beschichtungen, Klebstoffen, Versiegelungs- und Vergußmassen sowie anderen vergleichbaren Systemen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Systems. Dabei lassen sich aufgrund der speziellen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Metalloxide hohe Füllgrade an

Metalloxiden in den ungehärteten Systemen realisieren, ohne daß die Viskosität übermäßig ansteigt.

[0095] Die erfindungsgemäßen Metalloxide bzw. ihre erfindungsgemäßen Dispersionen können ferner zur Stabilisierung partikelstabilisierter Emulsionen, sogenannter Pickering-Emulsionen, eingesetzt werden.

[0096] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Toner, Entwickler und Ladungssteuerungshilfsmittel, die die erfindungsgemäßen Metalloxide enthalten. Derartige Entwickler und Toner sind z.B. magnetische 1-Komponenten und 2-Komponenten Toner, aber auch nichtmagnetische Toner. Diese Toner können aus Harzen, wie Styrol- und Acrylharze bestehen, und bevorzugt zu Partikelverteilungen von 1–100 µm vermahlen sein, oder können Harze sein, die in Polymerisationsverfahren in Dispersion oder Emulsion oder Lösung oder in Masse zu Partikelverteilungen von bevorzugt 1–100 µm hergestellt wurden. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren werden bevorzugt eingesetzt zur Verbesserung und Steuerung des Pulver-Fließverhaltens, und/oder zur Regulierung und Steuerung der triboelektrischen Ladungseigenschaften des Toners oder Entwicklers. Derartige Toner und Entwickler können eingesetzt werden bevorzugt bei elektrophotografischen Print- und Druckverfahren, auch sind sie einsetzbar bei direkten Bildübertragungsverfahren.

[0097] Ein Toner hat typischerweise folgende Zusammensetzung

- Fest-Harz als Binder, das ausreichend hart ist, um ein Pulver hieraus herzustellen, bevorzugt mit einem Molekulargewicht über 10000, bevorzugt mit einem Anteil an Polymeren von einem Molekulargewicht unter 10000 von weniger als 10%, z.B. ein Polyesterharz, das ein Co-Kondensat aus Diol und Carbonsäure, -ester, oder -anhydrid sein kann, z.B. mit einer Säurezahl von 1–1000, bevorzugt 5–200, oder ein Polyacrylat oder ein Polystyrol, oder Mischungen, oder Co-Polymerisate hieraus sein kann, und mit einem mittleren Partikeldurchmesser kleiner 20 µm, bevorzugt kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm. Das Tonerharz kann Alkohole, Carbonsäuren und Polycarbonsäure enthalten.
- Technisch übliche Farbstoffe, wie schwarzer Ruß, Farb-Ruß, Cyan-Farbstoffe, Magenta-Farbstoffe, Gelbe Farbstoffe.
- Typischerweise positive Ladungssteuerungsmittel:
Ladungssteuernde Additive z.B. vom Typ Nigrosin-Farbstoff, oder Triphenylmethan Farbstoffe substituiert mit tertiären Aminen, oder quaternäre Amoniumsalze wie CTAB (cetyltrimethylammonium bromide = hexadecyltrimethylammonium bromide), oder Polyamine, typischerweise kleiner 5 Gew. %.
- Wahlweise negative Ladungssteuerungsmittel: Ladungssteuernde Additive wie Metall-haltige Azo-Farbstoffe, oder Kupfer-Phthalocyanin Farbstoffe, oder Metall-Komplexe zum Beispiel von alkylierten Salicylsäure-Derivaten oder Benzoesäure, insbesondere mit Bor oder Aluminium, in den erforderlichen Mengen, typischerweise kleiner 5 Gew. %.
- Gegebenenfalls können, zur Herstellung magnetischer Toner, magnetische Pulver zugesetzt werden, wie z.B. Pulver, die in einem magnetischen Feld magnetisiert werden können, wie ferromagnetische Substanzen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Legierungen, oder Verbindungen wie Magnetit, Hermatit oder Ferrit.
- Wahlweise können auch Entwickler zugesetzt werden, wie Eisenpulver, Glaspulver, Nickelpulver, Ferritpulver.
- Erfindungsgemäße Metalloxide in Gehalten, bezogen auf ein Fest-Harz als Binder mit 20 µm mittlerem Partikeldurchmesser, von größer 0,01 Gew. %, bevorzugt größer 0,1 Gew. %. Mit abnehmendem mittlerem Partikeldurchmesser des Binders werden i.a. höhere Gehalte an Metalloxid erforderlich, wobei die notwendige Menge an Metalloxid umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser des Binders zunimmt. Der Gehalt an Metalloxid ist vorzugsweise jedoch in jedem Fall kleiner 5 Gew. % bezogen auf Binder-Harz.
- Weitere anorganische Zusätze, wie feinteilige und grobteilige Siliciumdioxide, darunter auch solche mit 100 bis 1000 nm mittlere Durchmesser, Aluminiumoxide, wie pyrogene Aluminiumoxide, Titandioxide, wie pyrogene oder Anastas oder Rutile, Zirconoxide.
- Wachse, wie paraffinische Wachse mit 10–500 C-Atomen, Siliconwachse, olefinische Wachse, Wachse mit einer Jodzahl < 50, bevorzugt < 25, und einer Verseifungszahl von 10–1000, bevorzugt 25–300.

[0098] Der Toner kann in verschiedenen Entwicklungsverfahren eingesetzt werden, wie zur elektrophotografischen Bilderzeugung und Reproduktion, wie z.B. magnetische Bürsten-Verfahren, Kaskaden Verfahren, Einsatz von leitfähigen und nicht leitfähigen magnetischen Systemen, Pulverwolkenverfahren, Entwicklung in Abdruck, und andere.

[0099] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0100] Bei einer Temperatur von 25 °C unter Inertgas N₂ werden zu 100 g an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte < 1% und einem HCl Gehalt < 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK T30 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 5 bar), 11,5 g einer 50%igen methanolischen Lösung des Silans der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe -CH₃, R² eine Gruppe -CH₂-CH₂-CH₂-, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl und n = 2 bedeuten, und 0,5 g NEt₃ gelöst in 5 ml MeOH, zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 25 °C weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend bei 120 °C in einem 100 l Trockenschrank unter N₂ bei einer Verweilzeit von 4 h zur Reaktion gebracht.

[0101] Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0102] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

[0103] Bei einer Temperatur von 25 °C unter Inertgas N₂ werden zu 100 g an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte < 1% und einem HCl Gehalt < 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK T30 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 5 bar), 46 g einer 50%igen methanolischen Lösung des Silans der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe -CH₃, R² eine Gruppe -CH₂-CH₂-CH₂-, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl und n = 2 bedeuten, und 0,5 g NEt₃ gelöst in 5 ml MeOH, zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 25 °C weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend bei 120 °C in einem 100 l Trockenschrank unter N₂ bei einer Verweilzeit von 4 h zur Reaktion gebracht.

[0104] Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0105] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3

[0106] Bei einer Temperatur von 25 °C unter Inertgas N₂ werden zu 100 g an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte < 1% und einem HCl Gehalt < 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK V15 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 5 bar), 5,75 g einer 50%igen methanolischen Lösung des Silans der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe -CH₃, R² eine Gruppe -CH₂-CH₂-CH₂-, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl und n = 2 bedeuten, und 0,25 g NEt₃ gelöst in 5 ml MeOH, zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 25 °C weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend bei 120 °C in einem 100 l Trockenschrank unter N₂ bei einer Verweilzeit von 4 h zur Reaktion gebracht.

[0107] Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0108] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4

[0109] Bei einer Temperatur von 25 °C unter Inertgas N₂ werden zu 100 g an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte < 1% und einem HCl Gehalt < 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK T30 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 5 bar), 23,0 g einer 50%igen methanolischen Lösung des Silans der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe -CH₃, R² eine Gruppe -CH₂-CH₂-CH₂-, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl und n = 2 bedeuten, und 0,5 g NEt₃ gelöst in 5 ml MeOH, zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 25 °C weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend bei 120 °C in einem 100 l Trockenschrank

unter N₂ bei einer Verweilzeit von 4 h zur Reaktion gebracht.

[0110] Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0111] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5

[0112] In einer kontinuierlichen Apparatur werden bei einer Temperatur von 30 °C unter Inertgas N₂ zu einem Massestrom von 500 g/h an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte kleiner 1% und einem HCl Gehalt kleiner 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK T30 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), 115 g/h einer 50%igen methanolischen Lösung des Silans der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe -CH₃, R² eine Gruppe -CH₂-CH₂-CH₂-, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl und n = 2 bedeuten, die 2,2 g NEt₃/100 ml Lösung enthält, in flüssiger, feinstverteilter Form durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 10 bar) zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 1 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C zur Reaktion gebracht und dabei weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend in einem Trockner bei 120 °C und 1 Stunde Verweilzeit gereinigt. Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0113] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6

[0114] Bei einer Temperatur von 25 °C unter Inertgas N₂ werden zu 100 g an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte < 1% und einem HCl Gehalt < 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK T30 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 5 bar), eine Lösung von 18 g des Silans der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe -CH₃, R² eine Gruppe -CH₂-, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl und n = 2 bedeuten, in 20 ml MeOH zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 25 °C weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend bei 120 °C in einem 100 l Trockenschrank unter N₂ bei einer Verweilzeit von 4 h zur Reaktion gebracht.

[0115] Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0116] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 7

[0117] Bei einer Temperatur von 25 °C unter Inertgas N₂ werden zu 100 g an hydrophiler KIESELSÄURE, mit einer Feuchte < 1% und einem HCl Gehalt < 100 ppm und mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g (gemessen nach der BET Methode nach DIN 66131 und 66132) (erhältlich unter dem Namen WACKER HDK N20 bei Wacker-Chemie GmbH, München, D), durch Verdüsen über eine Einstoffdüse (Druck 5 bar), eine Lösung von 12 g eines Silans der allgemeinen Formel IIa, in der R¹ eine Gruppe -CH₃, R³ eine Gruppe -CH₃, X Cl, A = O; x = 2 und n = 0 bedeuten, und 0,25 g NEt₃ in 20 ml MeOH zugefügt. Die so beladene KIESELSÄURE wird bei einer Verweilzeit von 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 25 °C weiter mittels Rühren fluidisiert, und anschließend bei 120 °C in einem 100 l Trockenschrank unter N₂ bei einer Verweilzeit von 4 h zur Reaktion gebracht.

[0118] Erhalten wird ein hydrophobes weißes KIESELSÄURE-Pulver mit homogener Silyliermittelschicht.

[0119] Die Analysedaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Analysedaten der KIESELSÄURE der Beispiele 1 bis 7

Beispiel	%C	Rest-SiOH %	Ladung C/g	ξ -Potential mV (pH = 4,0)	IEP (pH)
1	2,0	78	+12,6	+22	7,3
2	5,7	27	+50,3	+25	8,7
3	1,1	72	+6,1	+21	7,1
4	3,4	58	+23,2	+21	8,3
5	3,5	76	+10,7	+22	7,1
6	3,9	61	+11,3	+24	8,0
7	4,5	33	+31,5	+22	8,4

Beschreibung der Analysenmethoden

1. Kohlenstoffgehalt (%C)

Elementaranalyse auf Kohlenstoff; Verbrennen der Probe bei >1000 °C im O₂-Strom, Detektion und Quantifizierung des entstehenden CO₂ mit IR; Gerät LECO 244

2. Restgehalt an nicht silylierten KIESELSÄURE-Silanolgruppen

Methode: Säure-Base-Titration der in Wasser/Methanol = 50:50 suspendierten Kieselsäure; Titration im Bereich oberhalb des pH-Bereichs des isoelektrischen Punktes und unterhalb des pH-Bereichs der Auflösung der Kieselsäure unbehandelte Kieselsäure mit 100 SiOH (KIESELSÄURE-Oberflächensilanolgruppen): SiOH-phil = 2 SiOH/nm²

silylierte Kieselsäure: SiOH-silyl

Kiesel-Rest-Silanolgehalt: %SiOH = SiOH-silyl/SiOH-phil*100% (analog G.W. Sears Anal. Chem, 28 (12), (1950), 1981)

3. Ladungsdichte

Ladungstitration an einem Mütek PCD 03 pH (Fa. Mütek) in Kombination mit einem Titroprozessor Titrino 702 SM (Fa. Metrohm) und 0,001n PES-Na (Polyethensulfonsaures Natrium) – Lösung als Titrationslösung

4. ZETA-Potential

Gemessen mittel Zetasizer Nano ZS im pH-Wertbereich von 3–9; Einstellen des pH-Wert mittels 1 M wässriger HCl bzw. NaOH-Lösung

Beispiel 8

Herstellen einer wässrigen Dispersion

[0120] In einem Hochleistungsmischer Unimix LM6 der Fa. Ekato mit einem Fassungsvermögen von 6 l, wurden 4.0 l vollentsalztes (VE) Wasser vorgelegt. Unter Rühren und bei laufendem Rotor-Stator-Aggregat wurden über einen Zeitraum von 30 min 1000 g einer Kieselsäure entsprechend Beispiel 5 zudosiert.

[0121] Anschließend wurde die Mischung 1 h intensiv geschert, wobei die Temperatur auf ca. 45 °C anstieg.

[0122] Es wurde eine dünnflüssige Dispersion erhalten. Die Analysedaten der Dispersion sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Analysedaten der Dispersion Beispiel 8

	Festgehalt (%)	pH-Wert	Viskosität (10 s ⁻¹ ; 1 h); mPas	Viskosität (10 s ⁻¹ ; 28 d; 40 °C); mPas
Beispiel 8	19,8	4,8	120	130

Beispiel 9

Ladungsverhalten der KIESELSÄURE

[0123] Je 50 g eines Ferrit Carriers mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 80 µm werden mit je 0,5 g der KIESELSÄURE'en aus den Beispielen 3 und 4 bei RT durch Schütteln in einem 100 ml PE-Gefäß während 15 Min vermischt. Vor der Messung werden diese Mischungen während 5 Minuten bei 64 UpM in einem geschlossenen 100 ml PE-Gefäß auf einem Rollenbock aktiviert. Mit einer „hard-blow-off cell“ (ca. 3 g KIESELSÄURE, Kapazität 10 nF, 45 µm Sieb, Luftstrom 1 l/Min, Luftdruck 2,4 kPa, Meßzeit 90 sec) (EPPING GmbH, D-85375 Neufahrn) wird das triboelektrische Aufladungsverhalten der KIESELSÄURE gemessen als Verhältnis von KIESELSÄURE-Ladung pro KIESELSÄURE-Masse (q/m).

Tabelle 2

Beispiel	Ladungsverhalten q/m gegen Ferrit [µC/g]
Carrier + Beispiel 2	+ 138

Beispiel 10

Fließ- und Ladungsverhalten von KIESELSÄURE-enthaltendem Toner

[0124] 100 g eines KIESELSÄURE-freien magnetischen 1-Komponenten Trockentoners, Typ negativ ladend, „crushed type“, Basis Copolymer Styrol/Methacrylat, mit einer mittleren Partikelgröße von 14 µm (z.B. erhältlich bei der Firma IMEX, Japan) werden mit 0,4 g einer KIESELSÄURE nach Beispielen 3–4 in einem Taumelmischer (z.B. Turbular) während 1 Stunde bei RT gemischt. Nach einer Belastungszeit des Toners von 20 Min (entsprechend der Belastung nach 1000 Kopiervorgängen) wird die Aufladung (Ladung pro Masse) des fertigen KIESELSÄURE-haltigen Toners und das Fließverhalten (Massenfluß) des fertigen KIESELSÄURE-haltigen Toners zur Entwicklungswalze in einem „q/m-Mono“ Elektrometer/Flowtester (EPPING GmbH, D-85375 Neufahrn) bestimmt.

Tabelle 3

Beispiel	Tonerladung [µC/g]	Fließverhalten [mg]
KIESELSÄURE- freier Toner	+ 1,20	18
Toner + Beispiel 2	+ 2,0	38

Patentansprüche

1. Metalloxidpartikel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine permanente positive Oberflächenladung in einem pH-Bereich von 0 bis 10 aufweisen und an der Oberfläche permanent angebundene Gruppen der allge-

meinen Formel I oder Ia



aufweisen, wobei

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁴₂, -COOH, -COOR⁴, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁴₂ substituierten, gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten, Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, oder ein Arylrest, oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR³- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei R¹ gleich oder verschieden sein kann,

R² ein Si-C gebundener C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, oder ein Arylrest, oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR³- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

R³ ein N-C gebundener, einwertiger, gegebenenfalls zweiwertiger, C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, oder ein Arylrest, oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁴- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei R³ gleich oder verschieden sein kann,

B eine kationische Gruppe -NR³⁺₃, -N(R³)(=R³)⁺, -PR³⁺₃, wobei die genannten kationischen Gruppen auch Teil eines aliphatischen oder aromatischen Heterocyclus sein können, wie z.B. eines Pyridinium-Rests, eines N-Alkyl-Imidazolium-Rests wie N-Methyl-Imidazolium-Rests, N-Alkyl-Morpholinium, wie N-Methyl-Morpholinium, sein kann,

X⁻ ein Säureanion und

R⁴ ein Wasserstoffatom oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoff-Rest oder Arylrest, wobei R⁴ gleich oder verschieden sein kann,

A Sauerstoff, Schwefel, oder eine Gruppe der Formel NR³ sein kann,

x die Werte zwischen 0 und 10 annehmen kann und

n 0, 1, 2 bedeutet,

mit einem hydrodynamischen Äquivalentdurchmesser der Aggregate von 80–800 nm.

2. Metalloxidpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxidpartikel eine Ladung von größer gleich +1 C/g aufweist.

3. Metalloxidpartikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metalloxidpartikeln um Siliciumdioxid handelt.

4. Siliciumdioxidpartikel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxidpartikel einen Restsilanolgehalt von 0,3 bis 1,7 Silanolgruppen/nm² aufweist.

5. Siliciumdioxidpartikel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxidpartikel den isoelektrischen Punkt bei einem pH-Wert größer 4 aufweist.

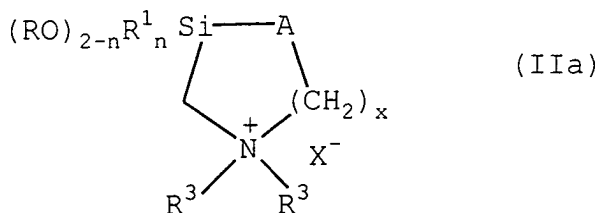
6. Siliciumdioxidpartikel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxidpartikel ein Zetapotential bei einem pH-Wert von 4 von größer +5 mV aufweist.

7. Wäßrige Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Metalloxidpartikeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 65–60 Gew.% beträgt.

8. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Dispersion kleiner 1000 mPas bei 25 °C beträgt.

9. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei 40 °C eine Fließgrenze von kleiner 100 Pa, gemessen mit der Flügelkörpermethode bei 25 °C, aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden nach einem der Ansprüche 1–2, dadurch gekennzeichnet, daß die unmodifizierten Metalloxide mit Silanen der allgemeinen Formel II oder IIa



umgesetzt werden, wobei

R ein C-O gebundener C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoff-Rest, oder ein Acetylrest bedeutet und R¹, R², R³, X⁻, A, n, und x die oben genannte Bedeutung haben.

11. Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden nach einem der Ansprüche 1–2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide, die an der Oberfläche Gruppen der allgemeinen Formel III tragen



wobei R¹, R², R³ die oben genannte Bedeutung haben, mit Stoffen der allgemeinen Formel (IV)

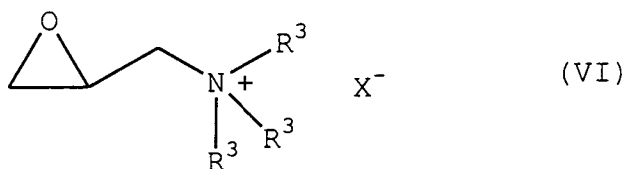


umgesetzt werden, wobei R³ die oben genannte Bedeutung hat und X der oben genannte C-gebunden Säure-anion-Rest ist.

12. Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden nach einem der Ansprüche 1–2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide, die an der Oberfläche Gruppen der allgemeinen Formel V tragen,



wobei R¹, R² die oben genannte Bedeutung haben und Y -OH, -SH oder -NR³₂ bedeutet, wobei R³ die oben genannte Bedeutung hat, mit Glycidyltrimethylalkylhalogeniden der allgemeinen Formel VI



umgesetzt werden, wobei R³ und X⁻ die oben genannte Bedeutung haben.

13. Toner, Entwickler und Ladungssteuerungshilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Metalloxide nach Anspruch 1 oder 2 enthalten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen