



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4302/87

(22) Indleveringsdag: 18 aug 1987

(41) Alm. tilgængelig: 20 feb 1988

(44) Fremlagt: 05 aug 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 aug 1986 DE 3628123

(51) Int.Cl.⁵

C 09 B 67/46

B 01 F 17/52

C 09 C 3/10

(71) Ansøger: *Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung; Christbusch 25; D-W-5600 Wuppertal 2, DE

(72) Opfinder: Klaus *Bederke; DE, Thomas *Brock; DE, Hermann *Kerber; DE, Paul *Rupleper; DE

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Pigmentdispersion og dens anvendelse

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4302-87

En pigmentdispersion og dens anvendelse til fremstilling af overtræksmidler beskrives. Dispersionen indeholder et pigment, opløsningsmiddel og pigmentdispergeringsmiddel. Pigmentdispergeringsmidlet er en OH-gruppeholdig blandspolymer, som kan opnås ved omsætning af

A) 80 til 95 vægt% af et copolymerisat af

- a) 0,5 til 40 vægt% N,N-di-C₁ til 4-alkylamino-C₁ til 8-alkyl(meth)acrylamider og/eller en blanding af N,N-di-C₁ til 4-alkylamino-C₁ til 8-alkyl(meth)acrylater og N-substituerede (meth)acrylamider og/eller (meth)acrylamid, hvor forholdet mellem amino(meth)acrylaterne og amido(meth)acrylaterne er 1:2 til 2:1,
- b) 10 til 40 vægt% hydroxy-C₂-8-alkyl(meth)acrylater, og
- c) 20 til 89,5 vægt% copolymeriserbare, α, β-olefinisk umættede forbindelser, og

B) 5 til 20 vægt% af et polyisocyanat med ublokerede og eventuelt også blokerede isocyanatgrupper, hvilket indeholder biuret-, urethan-, eller isocyanuratgrupper.

Den foreliggende opfindelse angår en pigmentdispersion, som egner sig til fremstilling af overtræksmidler, og som indeholder mindst et opløsningsmiddel og et pigmentdispergeringsmiddel, hvor pigmentdispergeringsmidlet består af en OH-gruppeholdig blandingspolymer, som indpolymeriseret indeholder ethylenisk umættede monomerer. Opfindelsen angår også anvendelsen af et sådant pigmentdispergeringsmiddel til fremstilling af overtræksmidler, navnlig lakker.

Overtræksmidler såsom lakker, maling, fyldmaterialer og grundingsmidler indeholder som væsentlige bestanddele filmdannende bindemidler og pigmenter samt sædvanlige additiver. Et stort problem ved fremstillingen af sådanne overtræksmidler ligger i at dispergere pigmenterne tilstrækkeligt, idet det herved må undgås, at en opnået optimal dispergeringstilstand ikke går tabt ved lagringen af mellemprodukter til fremstilling af lakkerne, selve lakkerne eller under forarbejdningen. Ved mellemprodukter forstås i det væsentlige pigmentpastaer og udrøringspastaer. Pigmentpastaer, som i opløsningsmidler indeholder de ønskede pigmenter og pigmentdispergeringsmidler samt eventuelt yderligere additiver, kan fås i handelen. Udrøringspastaer indeholder hyppigt yderligere bindemidler af den art, som skal anvendes i overtræksmidlet, hvortil udrøringspastaen skal forarbejdes. Disse problemer er særligt store ved autoreparationslakker, da disse sælges i forholdsvis små mængder og ofte lagres meget længe på autoværkstederne, før de anvendes.

En god pigmentdispergering afhænger også af arten af bindemidlet i overtræksmidlet og af pigmentets art. Overtræksmidler, der f.eks. indeholder alkydharpikser som bindemiddel, er i almindelighed mindre tilbøjelige til at give problemer med hensyn til pigmentdispersionsstabilitet end f.eks. acrylharpikser. På den anden side findes der pigmenter, som lader sig dispergere særdeles godt og stabilt, og andre pigmenter, der i fagkredse benævnes "kritiske", idet de giver betydelige problemer. De er meget vanskelige at dispergere stabilt og giver overtræksmidlet en dårlig lagerdygtighed.

En dårlig dispergering fører ved enkelte pigmenter og således også ved de i det følgende beskrevne eksempler til en mere eller mindre stærk flokkulering eller til, at pigmenterne og eventuelt også andre tilstedeværende pigmenter flyder ovenpå. En forøgelse af kornstørrelsen og det, at pigmenterne flyder ovenpå, har hyppigt også en indvirkning på farvestyrken, glansen og farveplaceringen (forskydning af den færdige belæg-

nings optiske refleksion til andre bølgelængder).

Ved fremstillingen af overtræksmidler kan der ved anvendelse af de kendte dispergeringsmidler optræde problemer med hensyn til de rheologiske forhold f.eks. i den retning, at der i formalingsanlæggene (f.eks. lukkede røreværskuglemøller) foreligger utilstrækkelige flydeforhold. Dette virker ugunstigt på energiforbruget og gennemløbet.

Disse problemer kunne delvis løses i mere eller mindre tilfredsstillende omfang ved anvendelse af såkaldte pigmentdispergeringsmidler, f.eks. som beskrevet i DE-C-22 18 613, EP-A-52 224, EP-A-154 678 og J. Toole, Developments in Hyperdispersants Technology for Paints; Paint & Resin - februar 1985. Forsøg har vist, at det i EP-A-52 224, eksempel 1 beskrevne pigmentdispergeringsmiddel ved anvendelse af finkornede kvalitetspigmenter til automobildæklakker fører til en meget dårlig viskositetsopførsel, som praktisk taget umuliggør anvendelse af en røreværskuglemølle. Det i det nævnte eksempel 1 i EP-A-52 224 omtalte bensod hører ikke til de finkornede kvalitetspigmenter. De i EP-A-52 224 angivne malefinheder tyder ligeledes på en ikke fuldstændig dispergering eller på anvendelse af ikke-kvalitetspigmenter, til hvis dispergering en forholdsmæssig ringe mængde dispergeringsmiddel er tilstrækkelig.

De i DE-C-22 18 613 i eksemplerne beskrevne pigmentdispersioner indeholder meget store mængder dispergeringsmiddel i forhold til pigmentmængden. En sådan stor mængde dispergeringsmiddel begrænser den universelle anvendelighed af sådanne pigmentdispersioner.

Med de i EP-A-154 678 beskrevne dispergeringsmidler kan der i mange tilfælde opnås udmærkede resultater. Ved enkelte særligt kritiske pigmenter kan de ovenfor beskrevne problemer imidlertid også optræde. Sådanne særligt kritiske pigmenter er f.eks.

	Chinacridon	C.I.	pigmentrød	122
30	Rødt azopigment	C.I.	pigmentrød.	170
	Tetrachlorthioindigo	C.I.	pigmentrød	88
	Perylen	C.I.	pigmentrød	179
	Tetrachlorisoindolinon	C.I.	pigmentgul	110
	Højoxideret kønrøg	C.I.	pigmentsort	7
35	Phthalocyaninblåt	C.I.	pigmentblå	15:4
	Chlorerede og bromerede phthalocyaniner	C.I.	pigmentgrøn	7 og pigmentgrøn 36

Opfindelsen har som formål at undgå de kendte dispergeringsmidlers ulemper og navnlig ved anvendelse af såkaldte "kritiske" pigmenter opnå en god dispersion af pigmenterne, så der opnås overtræksmidler, som i lange tidsrum er i besiddelse af tilstrækkelig stabilitet, således at de
5 opnåede overtræk, navnlig lakker, er tilfredsstillende.

Det har vist sig, at denne opgavestilling kan løses i overraskende stort omfang ved anvendelse af de i det efterfølgende definerede pigmentdispergeringsmidler.

Opfindelsen angår således en pigmentdispersion, som er egnet til
10 fremstilling af overtræksmidler, og som indeholder mindst et pigment og mindst et opløsningsmiddel og et pigmentdispergeringsmiddel, hvor pigmentdispergeringsmidlet består af en OH-gruppeholdig blandingspolymer, som indpolymeriseret indeholder ethylenisk umættede monomerer, hvilken pigmentdispersion er ejendommelig ved, at blandingspolymeren kan opnås
15 ved omsætning af

A) 80 til 95 vægt% af et copolymerisat af

- 20 a) 0,5 til 40 vægt% N,N-di- C_1 til 4-alkylamino- C_1 til 8-alkyl(meth)acrylamider og/eller en blanding af N,N-di- C_1 til 4-alkylamino- C_1 til 8-alkyl(meth)acrylater og N-substituerede (meth)acrylamider og/eller (meth)acrylamid, hvor forholdet mellem amino(meth)acrylaterne og amido(meth)acrylaterne skal være 1:2 til 2:1,
25 b) 10 til 40 vægt% hydroxy- C_{2-8} -alkyl(meth)acrylater, fortrinsvis hydroxy- C_{2-4} -alkyl(meth)acrylater,
c) 20 til 89,5 vægt% copolymeriserbare, α,β -olefinisk umættede
30 forbindelser, og

B) 5 til 20 vægt% af et polyisocyanat med ublokerede og eventuelt også blokerede isocyanatgrupper, hvilket indeholder biuret-, urethan-, eller isocyanuratgrupper.

35

Opfindelsen angår desuden anvendelsen af det ovenfor definerede pigmentdispergeringsmiddel til fremstilling af overtræksmidler på orga-

nisk og/eller vandig basis.

Som de senere beskrevne sammenligningsforsøg viser, opnås der med de ifølge opfindelsen anvendte pigmentdispergeringsmidler en overraskende god dispersion af pigmenter i almindelighed og navnlig også af "kri-
5 tiske" pigmenter. I almindelighed frembringes der en særdeles god dispersion af pigmenter, hvor der i pigmentpastaerne og pigmentudrøringspastaerne kan foreligge et meget højt pigmentindhold. Et højere indhold af pigment i malegodset, som i enkelte tilfælde kan nå den tredobbelte mængde i sammenligning med teknikens standpunkt, bevirker en forhøjet
10 produktivitet, da viskositeten og dispergeringsomkostningerne til trods herfor forbliver i normale områder. I alt muliggøres en bedre kvalitet af dispergeringen med ringere omkostninger.

I kraft af den gode og hurtige udmaling og stabilisering mod flokkulering udnyttes de anvendte pigmenter optimalt.

15 Til fremstilling af det ifølge opfindelsen anvendte pigmentdispergeringsmiddel anvendes som komponent A det ovenfor beskrevne copolymerisat. Dette omsættes med det ovenfor beskrevne, som komponent B betegnede polyisocyanat. Mængden af komponent A andrager mindst ca. 80 vægt%, og mængden af komponent B udgør tilsvarende højst 20 vægt%. Summen af komponent A og B er 100. Mængdeforholdene må under hensyntagen til de i det
20 pågældende tilfælde anvendte specielle forbindelser udvælges således, at omsætningsproduktet af A og B har et tilstrækkeligt indhold af OH-grupper, f.eks. et OH-tal på mindst 60. OH-tallet ligger fortrinsvis på mindst 80. Den øvre grænse ligger hensigtsmæssigt på ca. 150, fortrinsvis på ca. 120.
25

Komponent A er et copolymerisat af de ovenfor nævnte monomerer. Forbindelserne i komponent a) kan i molekylet indeholde såvel en tertiær aminogruppe som en N-substitueret amidgruppe, f.eks. N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid. Sådanne forbindelser kan anvendes alene til
30 fremstilling af copolymerisatet ifølge opfindelsen eller i kombination med (meth)acrylater med tertiære aminogrupeer og/eller N-substituerede (meth)acrylamider og/eller (meth)acrylamid. Der kan imidlertid også anvendes blandinger af (meth)acrylater indeholdende tertiære aminogrupeer og N-substituerede (meth)acrylamider eller (meth)acrylamid.

35 Det anvendte kombinationsforhold mellem forbindelserne, som indeholder tertiære aminogrupeer og forbindelserne, som indeholder N-substituerede eller usubstituerede amidgrupper udgør fortrinsvis 1:1,1 til

1,1:1.

Som monomerkomponent a) kommer fortrinsvis følgende forbindelser på tale:

Eksempler på N,N-di-C₁ til 4-alkylamino-C₁ til 8-alkyl(meth)acrylamider er N,N-diethylaminopropylmethacrylamid, den tilsvarende di-n-butylforbindelse, N,N-dimethylaminoneopentylmethacrylamid samt de tilsvarende aminomethyl- og aminooctylforbindelser. Særligt foretrukket er N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid.

I stedet for eller udover N,N-di-C₁ til 4-amino-C₁ til 8-alkyl(meth)acrylamiderne kan en blanding af N,N-di-C₁ til 4-alkylamino-C₁ til 8-alkyl(meth)acrylater og N-C₁ til 12-alkyl(meth)acrylamider eller N-C₁ til 12-cycloalkyl(meth)acrylamider eller N-C₁ til 12-aralkyl(meth)acrylamider og/eller (meth)acrylamid anvendes.

Eksempler på N,N-di-C₁ til 4-alkylamino-C₁ til 8-alkyl(meth)acrylater er:

N,N-dimethylaminoethylacrylat, N,N-dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-diethylaminoethylacrylat og N,N-dimethylaminoneopentylacrylat. Alkyldelen af de til nitrogenatomet bundne alkylgrupper indeholder fortrinsvis et eller to C-atomer. Alkylgruppen mellem nitrogenatomet og estergruppen indeholder hensigtsmæssigt 2 til 8 C-atomer.

Eksempler på N-substituerede (meth)acrylamider er: N-methyl-, N-ethyl-, N-n-propyl-, N-isopropyl-, N-n-butylacrylamid, N-methylmethacrylamid, N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamid, N-tert.-butylmethacrylamid, N-decylacrylamid, N-cyclohexylmethacrylamid, N-benzylmethacrylamid og N-alkoxymethyl(meth)acrylamider, som f.eks. N-n-butoxymethylacrylamid og N-n-butoxymethylmethacrylamid.

Som N-substituent for (meth)acrylamiderne kommer alifatiske, cycloalifatiske eller aromatiske grupper på tale, således som de foreligger i kendte (meth)acrylamider, der anvendes til fremstilling af acrylatharpikser. Disse grupper kan også indeholde heteroatomer, og i denne forstand kan der f.eks. også foreligge ketogrupper som N-substituent.

Som komponent b) kan de indenfor acrylharpiksområdet sædvanlige hydroxyacrylater anvendes. Dette er fortrinsvis hydroxyethylacrylat, hydroxyethylmethacrylat, 2-hydroxypropylacrylat, 2-hydroxypropylmethacrylat, 4-hydroxybutylacrylat og 4-hydroxybutylmethacrylat.

Som komponent c) anvendes de til fremstilling af acrylater

sædvanligvis anvendte copolymeriserbare, α , β -olefinisk umættede forbindelser. Eksempler herpå er: Vinylaromater, såsom styren, α -methylstyren, o,m,p-methylstyren, p-tert.-butylstyren, hvoraf styren foretrækkes; alkylestre af (meth)acrylsyre, såsom methyl-, ethyl-, propyl-, n-butyl-, iso-butyl-, tert.-butyl-, hexyl-, octyl-, decyl-, dodecyl-, hexadecyl-, octadecyl-acrylat eller -methacrylat, hvoraf n-butyl-, iso-butyl-, tert.-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat og methyl-, n-butylmethacrylat foretrækkes; vinylestre, såsom vinylacetat, vinylpropionat, vinylversat; alkylestre af umættede polycarboxylsyrer, f.eks. malein-, fumar-, croton-, itacon- og citraconsyre.

Vægtforholdet mellem komponenterne a) : b) : c) andrager fortrinsvis 12 - 30 : 30 - 40 : 30 - 60.

Fremstillingen af copolymerisatet ifølge opfindelsen kan gennemføres ved polymerisation efter sædvanlige fremgangsmåder f.eks. ved masse-, opløsnings- eller suspensionspolymerisation. De forskellige polymerisationsmetoder er velkendte og beskrives i: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. udgave, bind 14/1, side 24-255 (1961).

Opløsningspolymerisationsmetoden foretrækkes til fremstillingen af copolymerisatet ifølge opfindelsen, da omsætningen af det hydroxyfunktionelle polymerisat med delvis blokerede eller ublokerede polyisocyanater lettere kan gennemføres, og pigmentdispergeringsmidlet kommer til anvendelse i opløst form.

Polymerisationen gennemføres ved temperaturer mellem 60°C og 160°C, fortrinsvis ved 80°C til 140°C. Polymerisationsreaktionen startes med kendte polymerisationsinitiatorer. Per- og azoforbindelser er egnede initiatorer. Sidstnævnte anvendes fortrinsvis, da perforbindelser kan bevirke en gulfarvning af pigmentdispergeringsmidlet ved anvendelse af comonomererne ifølge opfindelsen, der indeholder tertiære aminogrupper og N-substituerede eller usubstituerede syreamidgrupper.

Polymerisationsinitiatorerne, navnlig alifatiske azoforbindelser, f.eks. azo-bis-isobutyronitril (AIBN) tilsættes hensigtsmæssigt i mængder på 0,1 til 4 vægt% beregnet i forhold til den indvejede monomermængde.

Til regulering af molekylvægten kan kædeoverføringsmidler anvendes. Eksempler er mercaptaner, thioglykolsyreestre og chlorcarbonhydrider.

Polymerisationsbetingelserne (reaktionstemperatur, tilsætningstid

for monomerblandingen og opløsningskoncentrationen) vælges således, at antalsmiddelmolmassen (bestemt ved gelpermeeringschromatografi under anvendelse af polystyren som standard) ligger mellem 3000 og 100.000.

De ifølge opfindelsen fremstillede copolymerisater ligger i et
5 glasovergangstemperaturområde fra -20°C til $+75^{\circ}\text{C}$ beregnet ud fra de i litteraturen angivne glasovergangstemperaturer for homopolymerisater af de enkelte monomerer (Fox-ligning).

Et væsentligt kendetegn ved pigmentdispergeringsmidlet ifølge opfindelsen er, at de tidligere beskrevne copolymerisater omsættes med
10 polyisocyanater. De polyisosyanater, som ifølge opfindelsen anvendes hertil, skal i det mindste indeholde delvis ublokerede isocyanatgrupper, som reagerer med OH-grupperne i komponent A. Polyisocyanaterne kan desuden også indeholde blokerede isocyanatgrupper. Delvis blokerede polyisocyanater foretrækkes.

15 Som blokeringsmiddel anvendes CH-, NH- eller OH-acide forbindelser, såsom malonsyredialkylestre, eddikesyrealkylestre, acetylacetone, ϵ -caprolactam, hydroxybenzosyreester, tert.-butanol og oximer, såsom methylethylketoxim og dimethylketoxim. Aceteddikesyreethylester, methylethylketoxim og ϵ -caprolactam foretrækkes specielt.

20 Forholdet polyisocyanat : blokeringsmiddel vælges således, at der efter blokeringsreaktionen rent regnemæssigt står mindst en NCO-gruppe til rådighed pr. molekyle anvendt polyisocyanat for omsætning af det delvist blokerede polyisocyanat med det OH-holdige copolymerisat (komponent A).

25 Forholdene mellem de to harpikskomponenter, copolymerisat A og delvis eller ublokeret polyisocyanat B, som ifølge opfindelsen skal bringes til reaktion beregnes hensigtsmæssigt således, at ækvivalentforholdet mellem de reaktionsdygtige hydroxylgrupper i copolymerisat A og isocyanatgrupperne i det delvis eller ublokerede polyisocyanat B forholder
30 sig som 99 : 1 til 70 : 30, fortrinsvis 95 : 5 til 85 : 15.

De ifølge opfindelsen anvendte polyisocyanater indeholder i molekylet biuret-, urethan- eller isocyanuratgrupper, og dette skyldes i det væsentlige, at der ifølge opfindelsen som polycyanater kan anvendes handelsprodukter som udgangsmaterialer, og disse indeholder sådanne grup-
35 per.

Da det ifølge opfindelsen er hensigtsmæssigt, at de til omsætningen med komponent A anvendte polyisocyanater kun indeholder en fri iso-

cyanatgruppe pr. molekyle kan disse også fremstilles ud fra handelsprodukter derved, at de omsættes med en sådan mængde blokeringsmiddel, at der i midlet fortsat er en fri isocyanatgruppe til stede pr. molekyle polyisocyanat. Eksempler på sådanne polyisocyanater er et biuretholdigt omsætningsprodukt af hexamethylendiisocyanat og vand, f.eks. 3 mol hexamethylendiisocyanat og 1 mol vand med et NCO-indhold på ca. 22% (svarende til handelsproduktet Desmodur N® BAYER), et isocyanatgruppeholdigt polyisocyanat, som f.eks. fremstilles ved trimerisering af hexamethylendiisocyanat med et NCO-indhold på ca. 21,5% (svarende til handelsproduktet Desmodur 3390® BAYER) eller urethangruppeholdige polyisocyanater, f.eks. reaktionsprodukter af 3 mol diisocyanat og et mol triol, f.eks. toluylendiisocyanat og trimethylolpropan (NCO-indhold ca. 17,5% svarende til handelsproduktet Desmodur L® BAYER).

Fremstillingen af pigmentdispersionen ifølge opfindelsen sker ved sammenblanding af bestanddelene i kendte sædvanlige blandings- eller maleagregater. Derved kan pigmentdispergeringsmidlet fremstillet som ovenfor beskrevet sammenblandes med pigmenter og sædvanlige opløsningsmidler samt evt. øvrige sædvanlige additiver. Ifølge en særligt foretrukket udførelsesform kan denne blanding også allerede tilsættes en del af bindemidlet, som forefindes i overtræksmidlet som bindemiddel, i hvilket overtræksmiddel pigmentdispersionen ifølge opfindelsen senere indarbejdes ved sin anvendelse. Dette er sædvanligt indenfor pigmentdispersionsområdet. De allerede bindemiddelholdige pigmentdispersioner er beregnet på specielle overtræksmidler, som i påkommende tilfælde indeholder det tilsvarende bindemiddel.

Når pigmentdispersionen ifølge opfindelsen ikke indeholder yderligere bindemiddel, kan dette på universiel måde anvendes af lakproducenter til fremstilling af overtræksmidler, som indeholder forskellige bindemidler, da denne pigmentdispersion ifølge opfindelsen kan anvendes til forskellige bindemiddelsystemer. Dette fører til betragteligt reducerede omkostninger ved fremstilling, lagring og transport af de nødvendige pigmentdispersionspastaer til en lakfremstilling.

Da imidlertid pigmentdispergeringsmidlerne ifølge opfindelsen er acrylat-copolymerisater, udviser de i sagens natur en særlig kompatibilitet med sædvanlige lak-acrylatharpiksbindemidler. De er derfor specielt egnede til sådanne overtræksmidler, der som bindemiddelbasis indeholder acrylatharpikser.

Som opløsningsmiddel i pigmentdispersionen og copolymerisatet er organiske opløsningsmidler specielt egnede og foretrukne. Disse kan være vandblandbare eller ikke-vandblandbare. Det er endvidere også muligt at anvende vand alene eller sammen med et med vand blandbart organisk opløsningsmiddel. Vandet kan evt. tilsættes et neutralisationsmiddel for sure eller basiske grupper. Eksempler på opløsningsmidler er glycol-ethere, såsom ethylenglycoldimethylether, glycoletherestre, såsom ethylglycolacetat, butylglycolacetat, 3-methoxy-n-butylacetat, butyldiglycolacetat, methoxypropylacetat, estre, såsom butylacetat, isobutylacetat, amylacetat, ketoner, såsom methylethylketon, methylisobutylketon, diisobutylketon, cyclohexanon, isophoron.

Aromatiske carbonhydrider såsom xylen, Solvesso 100® og alifatiske carbonhydrider kan ligeledes anvendes i blanding med de ovenfor anførte opløsningsmidler.

Til fremstilling af pigmentdispersionen ifølge opfindelsen blandes det anvendte pigment altså f.eks. med en opløsning af det ovenfor beskrevne pigmentdispergeringsmiddel i de ovenfor beskrevne opløsningsmidler evt. under tilsætning af yderligere mængder opløsningsmiddel og/eller det ovenfor nævnte overtræksmiddel-bindemiddel og dispergeres fint i sædvanlige blandeagregater.

Foretrukne dispergeringsapparater er rysteapparater, såsom Red Devil fra Firmaet Erichsen, røreværskuglemøller og sandmøller. Andre inden for lakteknologien sædvanlige hjælpestoffer, som evt. skal med-anvendes, kan allerede indarbejdes i blandingen før dispergeringen af pigmenterne. Den såkaldte "auflacken" (kompletteringen) dvs. fremstillingen af overtræksmidlet, f.eks. lakken, sker med en til den ønskede pigmentvolumenkonzentration svarende mængde af bindemiddel eller bindemiddelblanding. Lakfremstillingen sker fortrinsvis med en hurtigtgående omrører, idet omdrejningstal på ca. 2000 omdrejninger pr. minut er tilstrækkelige. Ved lakfremstillingen kan eventuelle sædvanlige lak-hjælpemidler, som skal medanvendes, også tilsættes. De resulterende lakker kan fortyndes med de sædvanlige i bindemidlet indeholdte organiske opløsningsmidler og/eller vand til den ønskede forarbejdningviskositet. Til indstilling af bestemte farvenuancer kan pigmentdispersionerne ifølge opfindelsen også blandes med hinanden i det i det givne tilfælde nødvendige mængdeforhold og derefter benyttes til lakfremstilling. Endelig er der mulighed for efterfølgende at indarbejde en lille mængde af

en pigmentpasta ifølge opfindelsen i en færdig lak til toning af denne.

Fremstillingseksempel a til c:

- 5 Fremstilling af delvis blokerede polyisocyanater:
I en trehalset 2-literkolbe med omrører, kontakttermometer og tilbagesvaler anbringes post A (opløsningsmiddel og blokeringsmiddel i de i tabel 1 angivne mængdeforhold) og opvarmes til 60°C under omrøring. Derefter tilsættes post B (polyisocyanat), og temperaturen øges til 80°C.
- 10 Reaktionsblandingen holdes på 80°C, indtil blokeringsreaktionen er afsluttet.

Tabel 1.
(indvejning i gram)

5			Fremstillingseksempel		
	Post	Bestanddel	a	b	c
	A	Diethylenglykoldimethylether	-	240	237
		Methoxypropylacetat	92	-	-
10		Xylen	150	-	-
		Caprolactam	-	177	-
		Methylethylketoxim	-	-	144
		Aceteddikeester	197	-	-
15		Zink (II)-Acetylacetonat	1	-	-
	B	DESMODUR N 3390/90 ^R	560	583	619
20	Σ		1000 ====	1000 ====	1000 ====
	Karakteristika:				
25	Faststof (%)		64,1	69,8	68.4
	Viskositet (mPa x s ved 25°C)		186	660	410
	NCO-tal		4,6	3,3	3,1

Eksempel 1 til 5:

I en trehalset 4-literkolbe med omrører, kontakttermometer, kuglekøler og to tildrypningstragte tilsættes opløsningsmiddel fra post 1
5 (mængdeangivelser fremgår af tabel 2) og opvarmes til 100°C under omrøring.

Inden for 5 timer tilsættes post II (monomerblanding) og post III (azo-bis-isobutyronitril-opløsning) samtidig kontinuert fra tildrypningstragte, idet temperaturen konstant holdes på 100°C. Efter afslutning af tilsætningstiden tilsættes post IV (azo-bis-isobutyronitril-opløsning). Tildrypningstragtene efterskylles med opløsningsmiddel fra
10 post V, og opløsningsmidlet sættes til reaktionsblandingen.

Derefter efterpolymeriseres satsen 3 timer ved 100°C, således at omsætningen andrager mere end 98%. Så fortyndes polymerisatet med opløsningsmidlet fra post VI og afkøles til 60°C.
15

Urethaniseringen sker ved tilsætning af post VII (delvist blokeret polyisocyanat, tabel 1) og en reaktionstid på 2 timer til 60°C. Det opnåede pigmentdispergeringsmiddel indeholder praktisk taget ingen frie NCO-grupper.

Tabel 2.
(indvejning i gram)

			Eksempel				
5	Post	Bestandsdel	1	2	3	4	5
	I	Diethylenglykoldimethylether	-	-	-	336	336
		Butylacetat	200	200	200	-	-
		Xylen	132	132	132	-	-
10	II	Cyclohexylmethacrylamid	-	-	145	-	-
		Dimethylaminoethylmethacrylat	-	-	137	-	-
		Dimethylaminopropylmethacryl- amid	149	200	-	200	200
15		Butylmethacrylat	93	-	-	-	-
		2-Ethylhexylacrylat	93	98	56	98	98
		2-Hydroxypropylmethacrylat	375	380	373	380	380
		Isobutylmethacrylat	-	160	-	160	160
		Methylmethacrylat	186	78	-	78	78
20		tert.-Butylacrylat	-	-	187	-	-
		Styren	167	169	166	169	169
	III	Diethylenglykoldimethylether	-	-	-	406	406
		Butylacetat	270	270	270	-	-
25		Xylen	143	143	143	-	-
		Azobisisobutyronitril	17	17	17	24	24
	IV	Diethylenglykoldimethylether	-	-	-	140	140
		Butylacetat	90	90	90	-	-
30		Xylen	48	48	48	-	-
		Azobisisobutyronitril	6	6	6	4	4
	V	Diethylenglykoldimethylether	-	-	-	20	20
35		Butylacetat	20	20	20	-	-
	VI	Diethylenglykoldimethylether	-	-	-	403	403
		Butylacetat	429	407	428	-	-
40	VII	Delvis blokeret polyisocyanat					
		Tabel 1: Eksempel a	82	82	82	-	-
		Eksempel b	-	-	-	82	-
		Eksempel c	-	-	-	-	82
45	Σ		2500 =====	2500 =====	2500 =====	2500 =====	2500 =====
Karakteristika:							
50		Faststof (%)	44,5	44,0	44,3	44,2	44,5
		Viskositet (mPa x s ved 25°C)	2680	1080	810	420	420

Eksempel 6

a) Fremstilling af en sort pigmentdispersion.

5 85,8 vægtdele af en opløsning med et faststofindhold på 74,2 vægt% af en til lakker almindeligt anvendt acrylatharpiks, som senere beskrives nærmere, 3,8 vægtdele af en af de i eksemplerne 1, 2, 3, 4 eller 5 opnåede opløsninger af pigmentdispergeringsmiddel, 5,6 vægtdele af en calciumnaphtanatopløsning med 65 vægt% faststof og 4,8 vægtdele pigment-
10 kønrøg forblandes med en dissolver og males derefter i en røreværkskuglemølle af mærket Sussemeyer. Den anvendte acrylatharpiks fremstilledes analogt med eksempel 1 i DE-C-26 03 259 som følger:

 I en med omrører, tilbagesvaler og termometer forsynet kolbe opvarmes 310 gram xylen og 186 g glycidylester af α, α -dialkylalkanmonocar-
15 boxylsyrer med følgende sumformel $C_{13}H_{24}O_3$ med en middelepoxylækvivalens på 245, i det følgende blot betegnet glycidylester af α, α -dialkylmonocarboxylsyrer, til 142°C, og en blanding bestående af 145 g methylmethacrylat, 135 g hydroxyethylmethacrylat, 6 g tert.-dodecylmercaptan, 195 g styren, 57 g acrylsyre, 15 g di-tert.-butylperoxyd tilsættes jævnt
20 over tre timer og polymeriseres og kondenseres i ca. 4 til 5 timer ved 135°C. Produktet giver et faststofindhold på 70 vægt%. Den med ethylglycolacetat til 50% faststof fortyndede opløsning giver viskositeter på 130 sekunder målt ved 25°C i et DIN-bæger med 4-mm-udløbsåbning. Hydroxylgruppeindholdet andrager 4,24% beregnet på grundlag af
25 blandingspolymerisatets faststofandel. Copolymerisatet giver efter fjernelse af opløsningsmidlet et smelteinterval på 70-72°C. Copolymerisatets syretal har værdien 10.

b) Fremstilling af en sort maling under anvendelse af pigmentdispersion a).
30

 39 vægtdele af pigmentdispersion a) blandedes under omrøring med 61 vægtdele af den i eksempel 6 a) beskrevne kendte acrylatharpiks. Den opnåede maling var en acrylautolak, som udviste fremragende stabilisering
35 af de dispergerede kønrøgparkikler. Der iagtoges således hverken ved tørring af lakken i luften eller ved blanding med forskellige andre på lignende vis opnåede lakker kornstørrelseforøgelse eller tilbøjelighed

til, at pigmentet svømmede ovenpå.

Eksempel 7:

5 Dette eksempel belyser fremstillingen af forskellige farvede pigmentdispersioner og deres anvendelse til fremstilling af malinger:

a) Pigmentdispersion med phthalocyaningrøntpigment.

10 Følgende bestanddele:

Pigmentdispergeringsmiddel fra eksempel 1	8 vægtdele
i eksempel 6 a beskrevet kendt acrylatharpiks	83,3 vægtdele
phthalocyaningrøntpigment	8,5 vægtdele
15 Solperse 5000®	0,2 vægtdele

sammenblandes i dissolveren og dispergeredes i en røreværkkuglemølle af mærket Sussmeyer.

20 Solperse 5000 er et dispergeringsadditiv fra firmaet ICI, som såvel er beskrevet i tilsvarende datablade som i artiklen: J. Toole, Developments in Hyperdispersants Technology for Paints; Paint & Resin - februar 1985.

b) Pigmentdispersion med phthalocyaninblåtpigment.

25

Følgende bestanddele:

Pigmentdispergeringsmiddel fra eksempel 1	6 vægtdele
i eksempel 6 a beskrevet kendt acrylatharpiks	88,05 vægtdele
30 phthalocyaninblåtpigment	5,9 vægtdele
Solperse 5000®	0,05 vægtdele

sammenblandes i dissolveren og dispergeredes i en røreværkkuglemølle af mærket Sussmeyer.

35

c) Pigmentdispersion med chinacridonpigment.

Følgende bestanddele:

	Pigmentdispergeringsmiddel fra eksempel 1	10,8 vægtdele
	i eksempel 6 a beskrevet kendt acrylatharpiks	82 vægtdele
5	chinacridon-magenta-pigment	7,2 vægtdele

sammenblandedes i dissolveren og dispergeredes i en røreværkkuglemølle af mærket Sussmeyer.

10 d) Grøn autolak.

47 vægtdele af den grønne pigmentdispersion fra eksempel 7 a sammenblandedes med 53 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylatharpiks.

15

e) Blå autolak.

53,8 vægtdele af den blå pigmentdispersion fra eksempel 7 b sammenblandedes med 46,2 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylatharpiks.

20

f) Rød autolak.

84 vægtdele af den røde pigmentdispersion fra eksempel 7 c sammenblandedes med 16 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylatharpiks.

25

Sådanne forekomster som flokkulering, coflokkulering, glanstab og tendens til, at pigmenterne flyder ovenpå, der som omtalt i indledningen ikke eller kun i utilstrækkeligt omfang kan undgås ved de sædvanlige dispergeringshjælpemidler, optræder praktisk taget ikke ved de beskrevne eksempler d), e) og f).

30

Eksempel 8:

Fremstilling af en blåtonepasta.

- 5 100 vægtdele af den blå pigmentdispersion fra eksempel 7 b
blandedes grundigt med 100 vægtdele af den sorte pasta fra eksempel 6 a.
Såvel den resulterende blåtonepasta som den efter tilsætning af den
tilsvarende mængde af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylatharpiks
resulterende lak udviste ingen kornstørrelseforøgelse og intet glanstab
10 i forhold til de monopigmenterede lakker, således som det er tilfældet
med analoge dispersioner, som fremstilles efter producentangivelserne
under anvendelse af i handelen tilgængelige dispergeringshjælpemidler.

- På samme måde flokkuleringsfrie lakker opnås ved blanding af samme
andele sortpasta (eksempel 6 a), blåpasta (eksempel 7 b) samt en analog,
15 af TiO_2 pigment fremstillet hvidtonepasta. Flokkulering og tendens til,
at pigmenterne flyder ovenpå, optræder ikke.

- De foranstående eksempler belyser pigmentdispersioner, der som
ovenfor nævnt yderligere indeholder et sædvanligt acrylatharpiksbinde-
middel. De efterfølgende eksempler belyser sådanne pigmentdispersioner,
20 som ikke indeholder sådanne yderligere bindemidler.

Eksempel 9:

- a) Gul pigmentdispersion med tetrachlorisoindolinon, pigmentgul 110.
25
26,7 vægtdele pigmentdispergeringsmiddel (eksempel 1)
57,3 vægtdele xylene/butylacetatopløsningsmiddelblanding (1:1)
16,0 vægtdele tetrachlorisoindolinon, pigmentgul 110
30 blandedes med dissolveren (5 minutter) og dispergeredes derefter i en
perlemølle. Den opnåede malefinhed var mindre end $10 \mu\text{m}$.
b) Gul autolak.

- 35 34,3 vægtdele gul pigmentdispersion fra eksempel 9 a
65,7 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylatharpiks

blandedes under god omrøring.

Eksempel 10:

- 5 a) Rødviolet pigmentdispersion med tetrachlorthioindigo, pigmentrød 88

45,1 vægtdele pigmentdispergeringsmiddel (eksempel 1)

27,7 vægtdele tetrachlorthioindigo, pigmentrød 88

blandedes med dissolveren (5 minutter). Derefter indrørtes 27,2 vægtdele

- 10 xylen/butylacetatopløsningsmiddelblanding (1:1), og hvorefter den dispergeredes i en perlemølle. Den opnåede malefinhed var mindre end 10 μm .

b) Rødviolet autolak.

- 15 18,0 vægtdele rødviolet pigmentdispersion fra eksempel 10 a
82,0 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne acrylatharpiks

blandedes under god omrøring.

20 Eksempel 11:

a) Sort pigmentdispersion med pigmentsort 7 (kønrøg)

31,2 vægtdele pigmentdispergeringsmiddel (eksempel 1)

- 25 9,5 vægtdele xylen/butylacetatopløsningsmiddelblanding (1:1)

13,9 vægtdele pigmentsort 7 (kønrøg)

13,9 calciumnaphthenatopløsning, 65%

blandedes med dissolveren (5 minutter). Derefter indrørtes

30

31,5 vægtdele xylen/butylacetatopløsningsmiddelblanding (1:1)

hvorefter der dispergeredes i en perlemølle. Den opnåede malefinhed var mindre end 10 μm .

35

b) Sort autolak

12,5 vægtdele sort pigmentdispersion fra eksempel 11 a
87,5 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylharpiks

sammenblandedes under god omrøring.

5

Eksempel 12:

a) Hvid pigmentdispersion

10 4,0 vægtdele pigmentdispergeringsmiddel (eksempel 1)
1,0 vægtdele Bykumen®
2,5 vægtdele thixotropimiddel
51,3 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylharpiks
41,2 vægtdele titandioxid, pigmenthvid 6

15

dispergeredes i to minutter med dissolveren. Den opnåede malefinhed var mindre end 12 μm .

b) Hvid autolak

20

61,1 vægtdele hvidt malegrundlag fra a)
38,9 vægtdele af den i eksempel 6 a beskrevne kendte acrylharpiks

sammenblandedes under god omrøring.

25

De i eksempel 9 til 12 opnåede lakker kan forarbejdes alene eller i blandinger efter ønske. Således kan den ønskede farvetone opnås ved udvælgelse af forskellige egnede lakker.

30 De i eksempel 9 til 11 opnåede pigmentdispersioner har trods højere pigmentering en meget lav restviskositet. Disse pigmentdispersioner er velegnede til røreværskuglemøller.

PATENTKRAV

1. Pigmentdispersion, som er egnet til fremstilling af overtræksmidler og som indeholder mindst et pigment og et opløsningsmiddel og et pigmentdispergeringsmiddel, hvor pigmentdispergeringsmidlet består af en OH-gruppeholdig blandingspolymer, som indpolymeriseret indeholder ethylenisk umættede monomerer, KENDETEGNET ved, AT blandingspolymeren kan opnås ved omsætning af
- 5
- 10 A) 80 til 95 vægt% af et copolymerisat af
- a) 0,5 til 40 vægt% N,N-di- C_1 til 4-alkylamino- C_1 til 8-alkyl(meth)acrylamider og/eller en blanding af N,N-di- C_1 til 4-alkylamino- C_1 til 8-alkyl(meth)acrylater og N-substituerede (meth)acrylamider og/eller (meth)acrylamid, hvor forholdet mellem amino(meth)acrylaterne og amido(meth)acrylaterne er 1:2 til 2:1,
- 15
- b) 10 til 40 vægt% hydroxy- C_2 -8-alkyl(meth)acrylater, og
- 20
- c) 20 til 89,5 vægt% copolymeriserbare, α , β -olefinisk umættede forbindelser, og
- B) 5 til 20 vægt% af et polyisocyanat med ublokerede og eventuelt også blokerede isocyanatgrupper, hvilket indeholder biuret-, urethan-, eller isocyanuratgrupper.
- 25
2. Pigmentdispersion ifølge krav 1 KENDETEGNET ved, AT den yderligere indeholder et bindemiddel.
- 30
3. Pigmentdispersion ifølge krav 1 eller 2 KENDETEGNET ved, AT opløsningsmidlet er et organisk opløsningsmiddel.
4. Anvendelse af en pigmentdispersion ifølge et af kravene 1 til 3 til fremstilling af overtræksmidler på organisk og/eller vandig basis.
- 35

5. Anvendelse ifølge krav 4 til fremstilling af grundingsmidler og lakker.