

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09C 3/10
C08J 3/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98106429.9

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1166742C

[22] 申请日 1998.2.10 [21] 申请号 98106429.9
[30] 优先权
[32] 1997.2.10 [33] DE [31] 19704943.5
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 联邦德国莱沃库森
[72] 发明人 G·林德 K·布特杰 M·艾特尔
审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈剑华

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 用于使塑料、漆和建筑材料着色的
无机颜料颗粒和其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及用于使建筑材料、漆和塑料着色的
无机颜料颗粒和其生产方法以及其使用，尤其用于
涂料，悬浮液，和分散涂料的生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种无机颜料颗粒, 它含有至少一种无机颜料和至少一种水可溶的、亲水或疏水/亲水助剂, 其特征在于, 所述助剂选自在 25℃为液体的聚乙二醇和聚丙二醇、熔点低于 35℃、沸点为 150—300℃的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类、
5 在 25℃为液体的聚乙二醇的混合物或在 25℃为液体的聚丙二醇的混合物、在 25℃为液体的聚乙二醇或聚丙二醇与熔点高于 35℃的聚乙二醇化合物或在 25℃可溶于聚乙二醇或聚丙二醇液体的多羟基化合物的液体混合物, 但熔点在 25℃或以上且低于 35℃、沸点为 150—300℃的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类除外, 所述助剂的用量相对于颜料是 0.1—10%重量, 颜料颗粒的平均颗粒尺寸为
10 50—1500μm, 体积密度为 0.3—1.8g/cm³, 相对于颜料, 水含量≤2%重量。

2. 按照权利要求 1 的颗粒, 其特征在于, 至少一种无机颜料选自氧化铁、二氧化钛、氧化锌、氧化铬、耐光颜料、钒酸铋、碳黑和它们的混合物。

3. 按照权利要求 1 的颗粒, 其特征在于, 颗粒另外含有防腐剂、消泡剂、抗沉淀剂、润湿剂或乳化剂。

15 4. 一种生产权利要求 1 的无机颜料颗粒的方法, 它包括下列步骤: 将至少一种无机颜料粉末和至少一种水可溶的、亲水或疏水/亲水助剂混合, 所述助剂选自在 25℃为液体的聚乙二醇的混合物和在 25℃为液体的聚丙二醇的混合物、熔点低于 25℃、沸点为 150—300℃的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类、在 25℃为液体的聚乙二醇或聚丙二醇的混合物、在 25℃为液体的聚乙二醇或聚丙二醇
20 与熔点高于 35℃的聚乙二醇化合物或在 25℃可溶于聚乙二醇或聚丙二醇液体的多羟基化合物的液体混合物, 但熔点在 25℃或以上且低于 35℃、沸点为 150—300℃的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类除外, 所述助剂的用量相对于颜料粉末是 0.1—10%重量, 将产品混合物直接造粒或以含水悬浮液的形式造粒。

5. 按照权利要求 4 的方法, 其特征在于, 造粒步骤包括利用单个或两流喷嘴
25 或用雾化干燥器使用共-或对流喷雾方法, 生产的颗粒具有颗粒平均尺寸 50—500μm。

6. 按照权利要求 4 的方法, 其特征在于, 造粒步骤包括用转动盘、转动鼓、混合器或流化床方法进行附聚作用, 生产的颗粒具有平均颗粒尺寸 50—1500μm。

30 7. 按照权利要求 4 的方法, 其特征在于, 它还包括后处理无机颜料颗粒的步骤。

8. 按照权利要求 7 的方法，其特征在于，后处理步骤包括使用醇类、酯类、硅氧烷化合物、胺类、酰胺类、多元醇类、聚醚类、纤维素衍生物类、聚丙烯酸酯类或聚磷酸酯类，其量相对于颜料颗粒是 0.01—3% 重量。

用于使塑料、漆和建筑材料着色
的无机颜料颗粒和其生产方法

5

本发明涉及用于使建筑材料、漆和塑料着色的无机颜料颗粒和其生产方法以及其使用,尤其用于涂料,悬浮液,和分散涂料的生产。

为了得到最佳的感觉颜色,在加工过程中,必须将颜料研磨成初级粒子(单粒)。由于粉尘的细微,产品粉末产生大量的粉尘,粉尘具有堵塞和附着在测量
10 (metering)装置中的可能性。就危险物品的毒性而论,在加工过程中必须对其测量,以消除由产品粉尘引起的对人和对环境的任何危害。此外,对避免粉尘损害甚至无害的惰性材料(如氧化铁颜料或二氧化钛颜料)的市场需求正在增加。

当处理颜料时,为了在有机介质中的使用中获得一贯地良好感觉颜色,目的是由良好的流动性避免粉尘和改进的测量。通过对颜料实施造粒加工以得到较
15 高或较低颗粒度来达到这些目的。所使用的方法例如附聚(agglomeration)或喷雾干燥。由于产品颗粒的有限分散性,一般不适用于压制(compaction)加工。

将两个基本上对立的要求放在颜料颗粒上:在所用介质中将颗粒的机械稳定性与良好分散性同时结合起来。机械稳定性决定着在制造商和使用者之间运输过程中的良好的运输特性,在使用颜料过程中良好的测量性和流动性。机械稳
20 定性由增加的粘合力而产生并且是依赖性的,例如,尤其依赖于粘合剂的质量或成形过程中所施加的压力。另一方面,在造粒前用良好的碾压方法(湿或干碾压),通过在掺混过程中施加机械能(剪切力)和分散助剂(降低干燥颗粒掺入介质的粘合力)改进分散性。但是,使用相对大量的分散助剂受到辅助品和颜料相对成本的限制。此外,相应增加的助剂的含量降低颜色强度或散射能。由于颜色强度
25 变化通常小于 $\pm 5\%$,即使添加剂同时充当偶联剂和分散助剂,添加剂的使用也受到限制。添加剂必须不损害要着色介质的使用特性,例如强度或塑料的切口冲击强度,弹性体(聚合物)的弹性和刚度以及涂料和漆的流变性。

已知的颜料颗粒的生产方法是,例如喷雾成粒(使用盘或喷雾器进行喷雾干燥)和附聚造粒(混合器,流化床造粒机,板或鼓)或压制方法。

30 因此 EP-A 0257423 和 DE-A 3841848 描述了使用聚有机硅氧烷作为疏水,

亲油添加剂的喷雾造粒方法。所陈述的雾化干燥机通常得到具有高度细粉比例的小尺寸颗粒。这意味着从干燥机获得的大部分物质不能直接作为可用的颗粒,而是作为细粉,该细粉保留在过滤器中,然后将其送回到工艺中。在喷雾的干燥产品中,颗粒状的疏水后处理产物具有很好的流动性,但产生大量的粉尘。

- 5 EP-A 0424 896 公开了在已知的转筒混合机中以一步法生产低粉尘细颗粒。该方法是通过使用含水分散剂将低含量石蜡与乳化剂和润湿剂混合。通常用该方法所获得的水含量为20-约50%。必须干燥这些颗粒并且将其从超过尺寸的和尺寸不足的粒径颗粒中分离出来。

DE-A 3132303 描述了低粉尘、可流动无机颜料颗粒,该颗粒与粘合剂(在热(40-60°C)作用下溶化)混合,并且用筛滤器(压力)通过筛滤方法造粒。

- 10 EP-A 0144940 公开了在约50°C从过滤渣(通过加入水)开始生产低粉尘颜料颗粒,并且在50-200°C加入0.5%-10%的表面活性材料和另外的矿物油或溶化石蜡,直到达到浊点(smearing point)。在滚筒混合器中进行该操作,并且可以选择地进行继续造粒和干燥的操作。成品含水10-15%,这对掺入塑料不利。

- DE-A 2844710 描述了在具有造粒辅助材料的流化床中将颜料造粒的方法,其中用水雾化干的颜料粉末。

DE-C 2819004 描述了用于生产具有辅助多羟基化合物粘合剂的碱金属铝酸盐的造粒方法。

GB-A 2158084 描述了在40-150°C熔点范围生产具有固体聚乙二醇的颜料颗粒的方法,颗粒具有石蜡含量为33-66%(相对于颜料)。

- 20 US 4952617 描述了使用三羧甲基丙烷或三羟甲基醚类改进颜料在含水体系中的分散。这种改进包括改进涂料的粘度,从而延长储存期限。

DE-C 4336612 公开了按照改进的压制方法用特殊粘度的油生产疏水颜料颗粒。

US3843380 描述了用增稠剂或与分散剂共同使用的增稠剂生产颜料颗粒。

- 本发明的目的是提供一种无机颜料颗粒,该颗粒容易分散在介质中并同时显示良好的
25 稳定性(例如在储存和运输过程中)并且生产方法简单。

- 本发明提供这样一种无机颜料颗粒,它含有至少一种无机颜料和至少一种水可溶的、亲水或疏水/亲水助剂,其特征在于,所述助剂选自在25°C为液体的聚乙二醇和聚丙二醇、熔点低于25°C、沸点为150-300°C的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类、在25°C为液体的聚乙二醇的混合物或在25°C为液体的聚丙二醇的混合物、在25°C为液体的聚乙二醇或
30 聚丙二醇与熔点高于35°C的聚乙二醇化合物或在25°C可溶于聚乙二醇或聚丙二醇液体的多羟基化合物的液体混合物,但熔点在25°C或以上且低于35°C、沸点为150-300°C的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类除外,所述助剂的用量相对于颜料是0.1-10%重量,颜料颗粒的平均颗粒尺寸为50-1500 μm ,体积密度为0.3-1.8g/cm³,相对于颜料,水含量 $\leq$ 2%重量。

- 35 所述至少一种无机颜料最好选自氧化铁、二氧化钛、氧化锌、氧化铬、耐光颜料、钒酸铋、碳黑和它们的混合物。

颗粒最好另外含有防腐剂、消泡剂、抗沉淀剂、润湿剂或乳化剂。

本发明还提供一种生产上述无机颜料颗粒的方法,它包括下列步骤:将至少一种无机颜料粉末和至少一种水可溶的、亲水或疏水/亲水助剂混合,所述助剂选自在 25℃为液体的聚乙二醇的混合物和在 25℃为液体的聚丙二醇的混合物、熔点低于 25℃、沸点为 150—300℃的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类、在 25℃为液体的聚乙二醇或聚丙二醇的混合物、在 25℃为液体的聚乙二醇或聚丙二醇与熔点高于 35℃的聚乙二醇化合物或在 25℃可溶于聚乙二醇或聚丙二醇液体的多羟基化合物的液体混合物,但熔点在 25℃或以上且低于 35℃、沸点为 150—300℃的聚乙二醇类和脂肪醇聚乙二醇醚类除外,所述助剂的用量相对于颜料粉末是 0.1—10%重量,将产品混合物直接造粒或以含水悬浮液的形式造粒。

- 10 造粒步骤最好包括利用单个或两流喷嘴或用雾化干燥器使用共-或对流喷雾方法,生产的颗粒具有颗粒平均尺寸 50—500 μm 。

或者,造粒步骤最好包括用转动盘、转动鼓、混合器或流化床方法进行附聚作用,生产的颗粒具有平均颗粒尺寸 50—1500 μm 。

上述生产无机颜料颗粒的方法最好还包括后处理无机颜料颗粒的步骤。

- 15 后处理步骤最好包括使用醇类、酯类、硅氧烷化合物、胺类、酰胺类、多元醇类、聚醚类、纤维素衍生物类、聚丙烯酸酯类或聚磷酸酯类,其量相对于颜料颗粒是 0.01—3%重量。

- 20 可以用各种方法生产颜料颗粒,例如用喷雾干燥,附聚造粒和压制方法。用辅助粘合剂(在应用上具有分散促进活性)特别有利于从含水颜料悬浮液中生产颜料颗粒。颗粒具有平均颗粒尺寸为 50-500 μm 。为了改进分散性,可以在悬浮液中对原料进行湿碾压。按照另一方法,在转动盘熵,在转动鼓中,在混合器中或在流化床方法中使用水、含水分散剂或液体粘合剂将干燥的颜料粉末转化成平均颗粒尺寸为 80-1500 μm 的颗粒。

- 还可以用平缓的压制方法从干燥的颜料,例如成品来生产颗粒,压制方法包括连续步骤如筛碾压法(screen grinding),过筛和重复循环粗和/或细粉产品或进一步在板上或在转动鼓中附聚造粒。在压制造粒中用于压制的线性力为 0.1-50 kN/cm,其中颜料颗粒之间粘合效果比例是液体粘合剂通过液体桥连(liquid bridging)得到的。可以考虑用少量的水,例如水的量为小于 3%(相对于颜料)作为液体粘合剂。在转动盘或混合器上的常规附聚造粒方法中,通常在使用相对大量的水,例如是 6-25%后进行干燥步骤。干燥还有可能损害分散性。水含量 $\geq 1\%$ 经常导致形成团块和饼。在压制方法中优选使用具有低蒸汽压和/或高沸点($>180^\circ\text{C}$)的液体。剩余的水分或原始的和剩余液体的量还参与喷雾干燥和附聚造粒。因此,通常干燥产品的含水量 $\leq 1\%$,永远不超过 2%。在运输和储存中,可以通过常规的包装,例如纸等等蒸发掉少量的水。特别优选的喷雾颗粒具有带来改进的分散性和同时改进粘合性的粘合剂。在该方面可以考虑使用具有低蒸汽压或提高了沸点的粘合剂,如多羟基醇或缩合的多元醇类。在乳液涂料,打底,着色涂料中对于同时改进颜料颗粒分散性适用的粘合剂是多羟基醇类,如二醇类,甘油,山梨醇,三羟甲基丙烷,聚丙二醇和脂肪醇聚乙二醇醚类。后面的两种在室温是液体。在熔点不大于 35℃的条件下,特别适用的是单独的聚乙二醇或聚乙二醇与其它液体化合物的混合物。熔点在 35℃和约 100℃之间时,在造粒过

程中由于粘合剂软化通常导致颗粒粘附或结块。因此具有低蒸汽压,提高的沸点和固化点不高于 35°C 的液体粘合剂特别适于喷雾造粒和通过压制造粒。

在该方面可以考虑将亲水或亲水/疏水体系用在分散涂料,多用途着色涂料或漆体系(例如水可溶的漆)中。多羟基醇类,糖类,纤维素和纤维素衍生物类,磷酸酯,聚丙烯酸酯类,磷酸酯类,聚醚类,聚酯类,多天门冬酸(polyaspartic acid),多羟基化合物,也可以醚和酯的形式用作亲水粘合剂和分散剂。疏水基可以是脂肪醇,脂肪酸,长链烷基或芳基和硅氧烷化合物的衍生物。

下面的实施例将较详细地说明本发明。

实施例

10 实施例 1

将以 25%重量固含量的氧化铁黄悬浮液 (Bayferrox 3920;Bayer AG 的商业产品) 与相对固体为 4%重量的聚乙二醇 400(MW 400) 加入到喷雾干燥器中,干燥器具有 1mm 的喷嘴,并在 10-13 巴下雾化并干燥。残留的含水量是 0.6%重量,平均颗粒尺寸为 146 μm 。在压制器(压制器具有 200mm 的辊直径)上以 0.7kN/cm 的线性压力将相同的氧化铁黄与上述的聚乙二醇一起压制,通过 1.5mm 网目尺寸的筛降低尺寸并后-辊压。成品具有平均颗粒尺寸为 755 μm 。重复试验,其中在后辊压后将产品另外通过 500 μm 网目尺寸的筛,并对包含 40—50 重量%的细粉部分进行了研究。

下面表 1 说明数据

产品	方法	PEG* 400 [重量%]	残留水 [重量%]	排空时间从 6mm 杯 [秒]; 粉尘性质	平均 PS** [μm]	快速试验 (150 μm) 1000/2000/4 500[rpm]	相对颜色 强度*** [%]
粉末	--	--	--	不流动; 严重粉尘	--	3/1/1	100
颗粒	喷雾干燥	4	0.6	19;轻度 粉尘	146	1/1/1	99
颗粒	压制	5	--	33; 低度粉尘	755	4/1/1	98
颗粒	筛: 500 μm ;	5	--	--; 轻度粉	453	2/1/1	--

	细粉			尘		
--	----	--	--	---	--	--

* PEG-聚乙二醇,分子量 400

** PS-颗粒尺寸

*** 用 TiO₂ Bayertitan®R-KB-2 以 1:5 的比例增亮。

快速试验: 以每分钟 1000,2000 和 4500 转的分散能(dispersion energy)进行 10 分钟(150 μm 湿膜厚度)。参见可分散性测试/评估。

实施例 2

将以 50%重量固含量的 Bayferrox 130M 悬浮液(氧化铁红;Bayer AG 的商业产品) 与相对固体为 4%重量的聚乙二醇 400(MW 400) 喷入到喷雾干燥器中,干燥器具有 1.2mm 的喷嘴,输入温度 300℃。平均颗粒尺寸为 149 μm。与粉末相比较,颗粒具有非常好的流动性、分散性和颜色强度。

将相同的氧化铁红与 3%重量的聚乙二醇 400 混合并在 Bepex 压制器(型号 200/100)上以 0.8kN/cm 的线性力一起压制,通过 1.5mm 网目尺寸的筛降低尺寸并后-辊压。颗粒具有平均颗粒尺寸为 776 μm。重复试验,另外用 500 μm 网目尺寸筛对产品进行筛选;颗粒分散性适当,颜色强度与粉末一样;粉尘和流动性较好。表 2 表示结果。

表 2

产品	方法	PEG* 400 [重量%]	排空时间从 6mm 杯 [秒]; 粉尘性质	平均 PS** [μm]	快速试验 (150 μm) 1000/2000 [rpm]	相对颜色 强度*** [%]
粉末	--	--	不流动; 严重粉尘	--	1/1	100
颗粒	喷雾干燥 ***	4	21	149	1/1	99
颗粒	压制	3	37; 低度粉尘	776	2/1	99
颗粒	压制 筛: 500 μm; 细粉	3	39	396	2/1	99

* PEG-聚乙二醇,分子量 400

** PS-颗粒尺寸

*** 残余含水 0.3%重量

**** 用 TiO_2 Bayertitan®R-KB-2 以 1:5 的比例增亮。

用高速搅拌器测试无机着色颜料在分散涂料中的分散性。

- 5 测试介质: 基于 PVA 乳液(乙酸乙烯酯, 支链脂肪酸乙烯酯) 的分散涂料,p.v.c*55%
(颜料/增量剂比为 40/60)

* p.v.c=颜料体积浓度

- 方法: 首先将 180 g 白色分散涂料加入到容器中,然后边搅拌边喷洒 6.0g 要
10 测试的无机着色颜料(Bayertitan R-KB-2/无机着色颜料重量比=5/1)。

测试条件: 使用高速搅拌盘(直径 4cm)设定下面的分散条件:

20min 2000rpm($4.3 \cdot \text{m sec}^{-1}$)

10min 4500rpm($9.4 \cdot \text{m sec}^{-1}$)

- 在达到各个分散时间后,将涂料涂成 $90 \mu\text{m}$ 和 $150 \mu\text{m}$ (涂布缝隙浇
15 口)(coating knife gap)厚的湿膜,并在室温干燥。

一旦干燥,用锐缘工具刮掉涂料(膜),从而使未分散的颜料颗粒以斑点或条斑显现在表面上。

就容易分散的颗粒来讲,通过用 10min,以 1000rpm 搅拌另外进行评估,可以改进分异作用(differentiation)。

- 20 评估: 评估施加到颗粒上的分散能,划分成 1-5 级:

1 级:无斑点

2 级:少数斑点

3 级:中度的斑点

4 级:许多斑点

- 25 5 级:非常多的斑点

只有 1 级和 2 级显示良好的分散性;从 3 级开始不适于施加分散能。

按照 DIN 53234 测试无机着色颜料在乳液涂料中的相对颜色强度

按照所描述的分散性制备分散涂料。以下面的方法评估干燥的涂层:

- 用比色计测量干燥的涂层(Dataflash 2000,测量几何结构:D/8°,具有光泽的标
30 准光源 C/2°)。以这种方式测定样品颜料(P)和标准颜料(B)的标准 X,Y,Z 颜色

值。

通过下面的方程式以%计算相对颜色强度 F:

$$\text{相对颜色强度}\% = \frac{(K/S)_{\text{样品}}}{(K/S)_{\text{标准}}} \times 100$$

按照 DIN 53234 进行计算。

按照 DIN 55992 测量细粉尘:

- 10 使用 Heubach “Dustmeter”测量粉末或颗粒的粉尘性。在玻璃纤维过滤器上用重量分析(法)测定用一定流速的空气从转动鼓上卸掉的细粉尘。在不同的曝光时间后进行测量,粉尘产生的分布可以以机械负载的函数进行绘图。

与粉末相比按照重量评估粉尘值。也使用比较的方法主观肉眼观察容器间转移过程中的粉尘。

按照 DIN 53211 测试排空试验的流动性:

- 15 用限定孔(通常 6mm)以秒测量从圆筒形容器(体积 100ml) 的排空时间来测定流动性。

平均颗粒尺寸

按照在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol.B2(1998), p.2-23 所描述的,用筛分析测定平均颗粒尺寸。

- 20 分别按照 DIN 4188 和 DIN ISO 3310/1 将 1000(100,0)g 样品放置在装有不锈钢测试筛的 Retsch®Vibrotronic Type VE 1 筛分机上。根据颗粒尺寸分布,选择具有 1000,800,600,500,250,180,125,80 和 40 μm 孔径的 6-8 个筛。用振幅 1mm 筛 2 分钟,生产相应的组分。计算每个组分的平均颗粒尺寸(MPS)成为限定组分的测试筛孔径的平均值,例如组分 40-80 μm 的平均颗粒尺寸是 60 μm。然后用下式计算样品的平均颗粒尺寸:

- 25
$$\frac{(\text{重量}\% \text{ 组分 A} \times \text{MPS 组分 A}) + (\text{重量}\% \text{ 组分 B} \times \text{MPS 组分 B}) + \dots}{100}$$

100