

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C09C 3/08
B01J 2/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98107018.3

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113942C

[22] 申请日 1998.2.21 [21] 申请号 98107018.3

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 21 [33] DE [31] 19706899.5

[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 M·艾特尔

O·施密特-帕尔克 K·布特杰

[56] 参考文献

EP - A0365046A 1990.04.25

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 何炯年

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 无机颜料颗粒及其生产方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及无机颜料颗粒，使用若干助剂通过压制而进行的无机颜料颗粒的生产方法及其在许多技术领域的应用。

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

1. 一种无机压制颜料颗粒, 该颗粒具有平均直径为 50-1000 μm , 并且相对颜料的
最大水含量为 3%重量, 松密度为 0.2-1.8g/cm³, 该颗粒由无机颜料粉末和助
5 剂组成, 助剂选自分子量<2000 并且亚烷基 =亚乙基或亚丙基的聚亚烷基二醇, 木
素磺酸盐和 20℃时 2%重量的水溶液粘度<1000mPa.s 的纤维素醚, 所选用的每种
助剂的用量相对于颜料为 0.1-4%重量, 其中助剂的总量应该不超过 0.5-5%重量,
并且其中至少两种和不超过三种的助剂选自不同的组。
2. 按照权利要求 1 的无机压制颜料颗粒, 其中无机颜料粉末选自氧化铁、二氧
10 化钛、氧化铬、钒酸铋、金红石混合相颜料和碳黑。
3. 按照权利要求 1 的无机压制颜料颗粒, 其中至少一种助剂以液体形式存
在。
4. 按照权利要求 1 的无机压制颜料颗粒, 其中聚乙二醇, 木素磺酸盐和羧甲基
纤维素一起作为助剂。
- 15 5. 按照权利要求 1 的无机压制颜料颗粒, 其中聚乙二醇与木素磺酸盐在一起
作为助剂。
6. 按照权利要求 1 的无机颜料颗粒, 其中羧甲基纤维素和聚乙二醇在一起作
为助剂。
7. 一种生产权利要求 1 的无机压制颜料颗粒的方法, 该方法包括下列步骤: 将
20 至少一种颜料粉末与助剂混合, 助剂选自分子量<2000 并且亚烷基 =亚乙基或亚
丙基的聚亚烷基二醇, 木素磺酸盐和 20℃时 2%重量的水溶液粘度<1000mPa.s 的
纤维素醚, 其中至少两种和不超过三种的助剂选自不同的组, 相对于颜料所选用的
每种助剂的用量为 0.1-4%重量, 压制或模制混合物, 碾碎压制或模制的产品, 将碾
碎的产品分离成两个或更多个部分, 排出一部分成为产品, 其中至少 85%的颗粒大
25 于 50 μm , 或在 50-100 μm 之间, 其余部分从该方法中逐出或再循环。

无机颜料颗粒及其生产方法和应用

5 本发明涉及无机颜料颗粒, 使用若干助剂通过压制而进行的无机颜料颗粒的生产方法及其在许多技术领域的应用。

甚至象无机颜料那样大批量的产品, 由于工业卫生的原因(例如无尘和毒性, 以及改进的流动和计量特性), 在过去几年中对颜料颗粒的使用有着很大的提高。已知的有喷雾颗粒和粘连颗粒。在喷雾成粒作用中, 从含水悬浮液产生喷雾, 并且
10 且在粘连成粒作用中, 在混合器中或在转盘上粘连, 例如, 紧接着干燥步骤。这些方法需要大量的能量。用于大批量产品的作为廉价造粒的压制方法仍然需要或是高压或是使用粘合剂, 因此, 由此方法获得的颗粒通常仅仅适用于特殊的应用领域, 例如建筑材料或塑料或在乳胶状漆中。

用于生产适合彩色混凝土颗粒的喷雾干燥方法基于颜料悬浮液和使用粘合
15 剂。在各种各样的工业生产中对应的方法已有描述。使用水溶性粘合剂。在 DE-A-3619363, EP-A-0268645 和 EP-A-0365046 中使用象木素磺酸盐, 甲醛缩合物, 葡糖酸和硫酸化的聚乙二醇醚类的有机物质, 而根据 DE-A-3918649 和 US-A-5215583 使用了象硅酸盐和磷酸盐类的无机盐类。在 EP-A-0507046 中描述了喷雾和粘连成粒作用的结合。DE-A-3619363 和 EP-A-0268645 因为通过使用压力得
20 到的微粒的粘附性太大甚至特别地排除压制方法, 即使微粒获得了良好的运输稳定性但同样也降低了分散性质。

EP-A-0257423 和 DE-A-3841848 描述了以聚硅氧烷添加剂作为疏水亲油添加剂的喷雾成粒作用。提到的喷雾干燥器通常产生很小的微粒尺寸, 即高细料。因此从干燥器得到的大部分材料不能直接作为颗粒但作为细料必须保留在过滤机中并且
25 且返回到流程中。就喷雾成粒产品而论疏水化(hydrophobizing)后处理产生的颗粒具有很好流动但同时产生非常大量的粉尘。

在高压下, 压制或压缩方法产生稳定的但难于分散的颗粒, 而在低压力下产生太多的粉尘使得产量不高。具有引起颜料微粒相互间改进的粘合和相互排斥, 影响加入特殊介质的稳定性的粘合剂或分散剂的作用是相反的, 稳定化作用并入
30 象混凝土, 沥青, 塑料和乳胶漆类的特殊的介质。

DE-A-4214195 公开了用无机颜料颗粒使沥青着色的方法, 其中油类用作粘合剂。用一种简单的造粒方法生产颗粒。

在 DE-A-4336613 和 DE-A-4336612 中, 通过与粘合剂混合, 压制, 碾碎并最终形成颗粒的方法由颜料生产无机颜料颗粒。通过疏水粘合剂和/或通过添加分散剂以及含水体系, 将这类颗粒优化以用在塑料中。

通过专门的生产方法和使用具有特殊性质的粘合剂生产优化的适用于上述专门领域的颗粒。

发明概述

本发明的目的是为此提供可普遍使用的无机颜料颗粒并且能够用一种简单、廉价和容易操作的造粒方法大量地从颜料中生产这些克隆, 为的是这些新产品能够成功地用在各种应用技术领域。

现在已经可以通过一定的方法用几个助剂物质的特定组合来生产本发明的颗粒从而实现本发明的目的。

发明详述

本发明提供无机压制颜料颗粒, 该颗粒平均直径为 50-1000 μm , 优选为 100-800 μm , 特别优选为 100-700 μm , 松密度为 0.2-1.8g/cm³, 优选为 0.4-1.5g/cm³, 并且相对于颜料的最高水含量为 3%重量, 该颗粒由相应的专门无机颜料粉末和选自下列 a)-c) 组的助剂组成

a) 分子量<2000 并且亚烷基 = 亚乙基或亚丙基的聚亚烷基二醇类,

b) 木素磺酸盐类和

c) 20°C 时其 2% 重量的水溶液粘度<1000mPa.s 的纤维素醚,

相对于颜料各种助剂的量可以为 0.1-4%重量, 优选为 0.1-2%重量, 其中助剂的总量应该不超过 0.5-5%重量; 优选为 2-4%重量, 并且其中至少两种和不超过三种的助剂选自不同的组。

专门无机颜料粉末优选使用氧化铁, 二氧化钛, 氧化铬, 钒酸铋, 金红石混合相颜料和碳黑。

如果至少一种助剂以液体形式存在可得到特别好的无机颜料颗粒。

特别优选 20°C 时 2% 重量的水溶液粘度<500mPa.s 的纤维素醚。

优选一起使用聚乙二醇与木素磺酸盐优选木素磺酸铵, 和羧甲基纤维素或其碱金属盐。

特别优选成双结合的木素磺酸盐和聚乙二醇和/或羧甲基纤维素和聚乙二醇作为助剂。

按照本发明的无机压制颜料颗粒可以在用于着色目的的所有应用技术领域内使用。提到的应用领域是建筑材料的着色，特别是混凝土和灰浆、漆类、塑料、
5 纸和沥青以及乳胶漆中。

本发明也提供用于生产按照本发明的无机压制颜料颗粒的方法其特征在于

a) 一种或多种颜料粉末与选自 a)-c) 组的助剂混合

a) 具有分子量<2000 并且亚烷基 = 亚乙基或亚丙基的聚二醇类，

b) 木素磺酸盐类和

10 c) 20°C 时 2% 重量的水溶液粘度<1000mPa. s 的纤维素醚，

其中至少两种和不超过三种的助剂选自不同的组。相对于颜料各种助剂的量为 0.1-4% 重量，

b) 该混合物须经压制 (compression) 或模制 (briquetting) 步骤，

c) 碾碎该压制或模制产品，

15 d) 将碾碎的产品分离为二或多个部分，

e) 其中至少 85% 的颗粒大于 50 μm ，优选大于 100 μm ，或在 50-100 μm 之间，优选在 100-1000 μm 之间的那部分作为产品取出，任选还有磨圆步骤，其余部分从该方法中逐出或返回。

按照本发明的压制方法，通过分离和/或形变碾碎和选择合适颗粒尺寸范围是
20 廉价的方法，当涉及 0.5-5 t/h 的高生产能力时，该方法特别容易适用于粉状无机颜料的成粒。用按照本发明的方法，用低至中度压力可以获得具有良好可测量能力和良好可分散性的足够可稳定运输的颗粒。另外使用特殊的粘合剂混合物对颗粒的性质(粉末的粘合力 and 粘着)具有积极的影响。此外，用相应的粘合剂混合物可以产生颗粒的再分散是非常好的掺混。

25 在特别优选的实验方案中，使用至少一种液体助剂和/或一种以液体形式的助剂。用这种措施，可以额外利用液体桥(liquid bridge)可以的粘合力。

以中等压力(例如在具有 20cm 压辊直径的压辊压制机上施加 0.1kN/cm-15 kN/cm)，用按照本发明的压制方法实际上可获得无尘颗粒。例如通过具有相应网孔宽度的筛粒机进行碾碎。还可以通过筛将颗粒分离成不同的组分。由于较好的可
30 加工性的，因此找到了具有最较窄颗粒尺寸分布的最小颗粒。

按照本发明的颜料颗粒显示良好的相对颜色强度和良好的悬浮粘度,基本上不产生筛渣(当在悬浮液中再分散时)并显示良好的放置(settling)性(用按照本发明的颗粒可生产适当稳定的悬浮液)。当将颗粒搅拌成液体或悬浮液时,可经常观察到发泡,而使用按照本发明的颗粒时就不会发生此现象。

5 用下面的实施例进一步详细描述本发明。

按照 DIN 53775, 第 7 部分:“在塑化的聚氯乙烯(PVC-P)模塑组合物中测试着色剂;用辊压机测量分散体的硬度”的说明测试在塑料中的分散性。

在混料机上,于 $160 \pm 5^\circ\text{C}$ 将测试的颜料分散在 PVC 中。将得到的轧制板材分成两半,然后在室温用轧辊对其施加提高的剪切力。就着色颜料来讲,分散性的判断
10 标准是按照 CIELAB (DIN 5033, 6174) 热和冷轧 PVC 板之间的颜色位移 ΔE , 就着白色颜料来讲,是热和冷轧 PVC 板之间的标准颜色坐标 Y (DIN 5033) 差。在低剪切力下,颜料全部分散良好,而在低温难于分散的颜料需要用轧辊提高剪切力以全部分散。因此:颜色位移 ΔE 和/或标准颜色坐标 Y 之间的差越小,颜料分散的越好。就微粒来讲分散性是非常重要的,是因为必须首先降低(然后分散在塑料中)颗粒
15 的分散性。对于粉末和成粒,为了使参数 ΔE 和/或 Y 基本上没有区别,成粒目的是与相应的颜料粉末一样好的可分散性。

$\Delta E < 1.0$ 个单位意味着良好的可分散性, ΔE 为 1-2 个单位意味着满意的可分散性。

通过测量白水泥制成的棱柱体颜色强度,在水泥砂浆中测试对于建筑材料的
20 分散性,用下面的数据:

水泥/石英砂比 1:4, 水/水泥值 0.35, 相对于水泥的颜料作用度 1.2%, RK Toni Technik, Berlin 使用混合器,用 5 升混合槽, 1551 型, 速度 140rpm, 批量:500g 水泥。

100 秒中后取三种混合样品(300g),在一定压力(300bar)下生产测试样品块($5 \times 10 \times 2.5\text{cm}$)。测试样品块放置:在 30°C 放置 24 小时,相对湿度 95%,接着在 60°C 干燥 4 小时。用 Dataflash 2000, Datacolor International, Cologne 测量颜色数据,对每块测量 4 个点,每种颜色混合物测量 12 个点。将所得到的平均值与参考样品的值进行比较。评估颜色位移 E_{ab} 和颜色强度(参考样品=100%) (DIN 5033, DIN 6174)。相对于参考样品,颜色强度差高达 5%,则判断具有良好的分散性,颜色强度
25 差高达 10%,则令人满意。
30

在沥青中测试分散性的方法如下:在可加热的实验室混合器(Rego 混合器)中,在 180℃将颜料/颜料颗粒与路面沥青 B 80(Shell AG 公司的商业产品)一起混合,并凝聚 60 分钟。用混合物生产按照 Marshall(“The Bitumen Handbook”, Shell Bitumen UK, 1990, pp. 230-232)的测试样品块。通过与颜色粉末的参考测试样块的
5 红值 a^* 比较, 评估(Minolta Chromameter II, 标准光源 C, Cielab 体系, DIN 5033, DIN174)颜色深浅差。 a^* 值差小于 0.5 个单位不能用肉眼区别开。

类似于 ASTM Test D 1200-88, 通过评估从 100ml 体积和 6mm 开口的漏斗的流出来测试流动性。当原料直接流出时, 评估为流动性非常好。如果颗粒阻一下后流出, 那么评估流动性为好, 如果阻几下才流出, 则认为流动性中等。

10 在 Rhewum LPA 200 MC 型压缩空气过筛机上, 按照 DIN 4188 在 250 μm 和 800 μm 网孔宽度的 VA 筛网上进行过筛分析。使用约 20g 样品进行测试。排出细粉 1 分钟并称量在筛上的粗原料的量。

按照如下方法测定含水氧化铁悬浮液的筛渣和粘度:

15 用实验室溶解器以 2500rpm-3000rpm(溶解器盘直径 35mm)将 600g 要测试的颜料加入 400g 水中。然后, 另外以 2500rpm-3000rpm 对悬浮体(分散)5 分钟。然后按照下面的方法测定筛渣。

将 200g 悬浮液转移到 45 μm 的筛上。然后用水(注入流速不能太快)对其洗涤, 直到流出的水不再混浊为止。将残渣在 105℃干燥 1 小时并称重。用 Brookfield 粘度计测定粘度。

20 为了测定放置性, 用实验室搅拌器(直径 40mm 的螺旋桨搅拌器)以 800rpm-1000rpm 将 200g 要测试的颜料颗粒加入到 200g 水中, 然后, 以 800rpm-1000rpm 分散 10 分钟。然后用悬浮液装满 100ml 的测量圆筒并且每天读数。记录上层溶液的体积。

实施例

25 将 50g 氧化铁颜料(Bayferrox * 130; 可买到的 Bayer AG 的产品)放到混合器中, 加入相应的添加剂并混合 15 分钟。然后使用 Bepex 制造的 L200/50 P 轧辊压制机(Leingarten), 用压力(1.3 和/或 4kN/cm)以恒定轧辊圆周速度对混合物进行压制。

为了确保恒定的加料, 在压制器中加入计量螺杆。使用由

30 Frewitt(Fribourg, Switzerland)制造的 MGI-314 型破碎机碾碎片状粉末。然后,

通过筛(300 μm 网孔宽度)对碾碎的原料过筛。用振动槽以约 40kg/hr 将料加到筛上。

所得到的颗粒具有颗粒尺寸 300–1000 μm , 平均 60–90%颗粒的尺寸在 300–800 μm 之间。

5 颗粒的性能可参见下面的表。

表 1

测试号	在每个例子中加入1%重量	颗粒>300mm [%]	筛分析 [%重量]			流动时间 [s]	液化作用 (60%固体)			在建筑材料中分散后的相对颜色强度 [%]	放置性 (50% 悬浮液 [ml])		在沥青中的分散 Da* 的分散 DE	在塑料中, 热/冷测试的分散 DE
			0-250mm	250-800mm	>800mm		粘度 [mPa·s]	筛渣 [%]	发泡		1 天	5 天		
1	粉末	—	—	—	—	不流动	970	0.0	不	100 参考	86	86	0.0 参考	0.6
2	未加	61.9	12.7	76.2	11.1	33 中度流动	390	0.0	不	95	ca. 90*	ca. 90*	0.0	0.7
3	PEG 400	58.1	4.0	84.3	11.7	29 中度流动	220	0.0	不	96	ca. 80*	ca. 90*	—	—
4	Walocel CRT 30p	47.9	10.6	86.0	3.4	不流动	350	0.2	不	98	9.5	2.6	—	—
5	PEG 400 Wanin AM Walocel CRT1000p	66.7	8.4	81.4	10.2	30 中度流动	>2000	0.0	不	100	—	—	—	—
6	PEG 400 Walocel CRT 30p	60.5	2.3	88.3	10.4	30 好	340	0.2	不	99	3	17	0.3	0.3
7	PEG 400 Walocel VPC 32104p Wanin AM	58.3	12.3	87.7	8.6	31 中度流动	600	0.0	不	101	—	—	—	—
8	PEG 400 Walocel CRT 30p Wanin AM	55.5	6.4	83.4	10.2	31 好	460	0.5	不	98	3	8.5	0.1	0.5

压力:1, 3kN/cm

Wanin AM——木质素磺酸铵, Lignotech 的商业产品

Walocel CRT 30p——羧甲基纤维素, 粘度:按照Haake(Typ Rotovisko RV 100)于20°C, 在2%含水溶液中为30mPa*s, Wolff Walsrode AG 的商业产品

- 5 PEG 400—聚乙二醇, 分子量 400, Hoechst AG 的商业产品

Walocel CRT 1000p——羧甲基纤维素, 粘度:按照Haake(Typ Rotovisko RV 100)于20°C, 在2%含水溶液中为1000mPa*s, Wolff Walsrode AG 的商业产品

Walocel VPC 32104——羧甲基纤维素, 粘度:按照Haake(Typ Rotovisko RV 100)于20°C, 在2%含水溶液中为5mPa*s, Wolff Walsrode AG 的商业产品

- 10 * 上层相极不透明, 形成沉淀

表 2

测试号	在每个例子中 加入 1%重量	颗粒 >300 μ m [%]	筛分析 [%重量]			流动时间 [s]	液化作用 (60%固体)			在建筑材料 中分散后的 相对颜色强 度[%]	在沥青中的 分散 De*	在塑料中, 热/冷检测 试的分散 DE
			0— 250 μ m	250— 800 μ m	>800 μ m		粘度 [mPa·s]	筛渣 [%]	发泡0			
1	粉末	—	—	—	—	不流动	970	0.0	不	100 参考	0.0 参考	0.6
2	未加	65.3	10.0	73.6	16.4	30 中度流动	700	0.0	不	84	—	—
3	Wanin AM	70.5	3.3	81.5	15.2	29 中度流动	360	0.5	不	84	—	—
4	PEG 400 Wanin AM	71.4	2.6	72.9	24.5	29 好	300	0.2	不	91	—	—
5	PEG 400 Walocel CRT 30p Wanin AM	69.6	4.9	77.9	17.2	28 好	520	0.0	不	93	0.4	0.2

压缩力:4kN/cm

Wainin AM-见表 1

Walocel CRT 30p-见表 1

PEG 400 见表 1