

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131077



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 09 c 1/00

(52) Kl. 22f-1/00

(21) Patentsøknad nr. 877/72

(22) Inngitt 17.3.1972

(23) Løpedag 17.3.1972

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 20.9.1972

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 23.12.1974

(30) Prioritet begjært fra: 19.3.1971 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. 2 113 297

(71)(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) August Böckmann, Buschstrasse 165, 415 Krefeld-Bockum,
Gerhard Trenczek, Franz-Stollwerck-Strasse 16, 415 Krefeld-
Uerdingen, Hans Rudolph, Scheiblerstrasse 81, 415 Krefeld-
Bockum, Wolfgang Wiegrefe, Bethelstrasse 14, 415 Krefeld og
Wolfgang Ritter, Goethestrasse 1, 4 Düsseldorf, alle:
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Lett-dispergerbare uorganiske pigmenter.

Oppfinnelsen vedrører lett-dispergerbare uorganiske pigmenter.

Det er kjent at uorganiske pigmenter kan behandles med organiske stoffer for å forbedre deres dispergerbarhet i for eksempel plast som PVC, polykarbonater, polystyren eller polyetylen eller i syntetiske harpiksbindingstoffer for lakker, plastifiserere etc.

For dette formål er stoffer inneholdende silisium spesielt effektive. Vanligvis bevirker imidlertid silisiumholdige stoffer god oppløselighet bare i ikke-vandige bindemiddelsystemer.

Følgende etterbehandlingsstoffer inneholdende silisium er blant de som er blitt anbefalt: silikonoljer (DAS 1.212.047),

131077

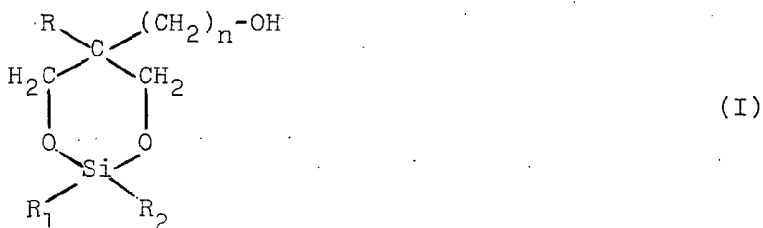
polysiloksaner (DAS 1.063.733), oktametylcyklotetrasiloksaner (US-patent nr. 2.938.009, britisk patent 959.211) eller andre organopolysiloksaner som heksametyldisiloksan, dekametyltetrasiloksan eller oktametyltrisisiloksan (britisk patent nr. 887.257) såvel som hydrolyserbare forbindelser som organohalogensilaner og organoalkoksysilaner, hvor alkoksygruppen ikke må inneholde mer enn 4 C-atomer (DAS 1.172.245 og britiske patenter 1.154.835, 785.393, 594.730).

Pigmentene etterbehandlet med disse Si-forbindelser er sterkt hydrofobe og kan derfor ikke benyttes for mange formål. De kan f.eks. ikke bli tilfredsstillende anvendt i systemer inneholdende vann som dispergerede farver. Under deres inkorporering i organiske systemer dannes uheldige støvskyer som gjør prosessen mere vanskelig. Organohalosilanene har i tillegg ulempen at de avgir HCl ved hydrolyse og at dette er vanskelig å adskille fra pigmentet og angriper etterbehandlingsanlegget. De alkoksyholdige silaner som er nevnt er for flyktige til å benyttes med pigmenter som males i de i dag vanlige jetmøller.

Det er følgelig en hensikt med oppfinnelsen å tilveiebringe uorganiske pigmenter som har den lette dispergerbarhet av pigmenter behandlet med silikonoljer uten de nevnte ulemper således at pigmentene har den spesielle fordel med universell anvendelse og muliggjør dem og anvendes i enten vandige eller organiske bindemidler.

Hensikten med oppfinnelsen, dvs. tilveiebringelse av lett dispergerbare uorganiske pigmenter oppfylles ved å behandle pigmentene med silisiumholdige forbindelser, hvori det silisiumholdige stoff er 1,3-dioksa-2-sila-cykloheksaner inneholdende hydroksylgrupper.

Oppfinnelsen vedrører lett dispergerbar uorganisk pigmenteringssammensetning omfattende et uorganisk pigmentert, særlig titandioksyd, idet sammensetningen er karakterisert ved at den inneholder 0,1 - 5 vekt%, spesielt 0,2 - 2 vekt%, referert til pigmentet av en hydroksylsubstituert 1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan med formel:



hvori

R betyr hydrogen, alkyl, cykloalkyl, alkoksyalkyl eller aryl,

R_1 og R_2 betyr uavhengig av hverandre alkyl og idet alkylradikalene R, R_1 og R_2 hver inneholder opp til 6 karbonatomer.

Fortrinnsvis er R hydrogen, fenyl, cykloheksyl eller lavere alkyl, f.eks. metyl, etyl, n-propyl-, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl og lignende, enskjønt det kan være et alkoksyalkylradikal som metoksymetyl. De foretrukkede alkylradikaler for R_1 og R_2 er de samme som for R.

Forbindelsene med formel I hvori n er 1, er hittil ikke beskrevet i litteraturen. De oppnås ved omsetning av tris-(hydroksymetyl)-alkaner med dialkyldihalosilaner med dialkoksydialkylsilaner eller med cykliske alkylsilazaner. Reaksjonen foregår ved temperaturer mellom 25 og 200°C og kan utføres enten i nærvær eller i fravær av oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel som benzen, toluen, petroleter eller xylen.

I tilfelle omsetning hvor et hydrogenhalogenid avspaltes, kan en hydrogenhalogen akseptor som trietylamin også være tilstede.

Omsetningen av glycerol med heksametylcyklotrisilazaner, dimetyldialkoksysilaner som dimetyldietoksysilaner, dimetyldimetoksysilaner, dimetyldibutoksysilaner og andre overensstemmende med US-patent nr. 2.811.542 er også kjent. Denne reaksjon som eksperimenter har vist kan også utvides til andre polyoler som tri- og tetraoler.

Eksempler på stoffer som kan anvendes overensstemmende med oppfinnelsen, er:

2,2,5-trimetyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan),

2,2-dimetyl-5-etyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan),

2,2-dimetyl-5-butyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan),

2,5-dimetyl-2-etyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan),

2,2,5-trietyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan),

2,2-dimetyl-5-hydroksy-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan).

131077

Eksempel på tri- og tetraoler som kan benyttes som utgangsmateriale er:

1,1,1-trimetyloletan; 1,1,1-trimetylolpropan, 1,1,1-trimetylolbutan, glycerol eller pentaerytritol.

Eksempler på dialkyldiklorosilaner er: dimetyldiklorosilan, dietyldiklorosilan eller etylmetyldiklorosilan.

Følgende er spesielt effektive for bruk ifølge oppfinnelsen:

2,2,5-trimetyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-silacykloheksan),

2,2-dimetyl-5-etyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-silacykloheksan) og

2,2-dimetyl-5-hydroksey-(1,3-dioksa-2-silacykloheksan).

Forbindelsene som brukes overensstemmende med oppfinnelsen, tilsettes i mengder på 5% til 0,1 vekt%, fortrinnsvis 2 til 0,2 vekt% beregnet på tørrpigmentet, hvor det enten benyttes rene stoffer eller blandinger herav.

Utmålingen av stoffene for bruk overensstemmende med oppfinnelsen i pigmentet byr ikke på vanskeligheter fordi stoffene er flytende ved værelsestemperatur.

Tilsetningen kan også utføres i nærvar av et oppløsningsmiddel eller et emulgeringsmiddel.

Det punkt i fremstillingsprosessen av pigmentet hvor stoffet som påvirker dispergerbarheten, tilsettes til pigmentet, er ikke av vesentlig betydning.

Behandlingen kan utføres ved tilsetning av det organiske stoff ufortynnet, oppløst eller emulgert til det ubehandlede eller uorganiske etterbehandlede pigment før eller under sluttmalingen, f.eks. i en tannmølle, kulemølle, oscillatormølle eller jetmølle.

En ytterligere mulighet for behandling av f.eks. titandioksyd består i å blande stoffene ifølge oppfinnelsen med pigmentet ved filterkake-stadiet etter belegning med uorganiske stoffer som TiO_2 -, SiO_2 - og Al_2O_3 -aquat i en kna-prosess, hvoretter pigmentet tørkes og males. Uttrykket "Aquat" benyttes for TiO_2 -, SiO_2 - og Al_2O_3 , inneholdende enten kjemisk eller fysisk bundet vann, f.eks. $Al(OH)_3$ eller $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Fremgangsmåten kan anvendes på alle uorganiske hvite eller fargede pigmenter. Spesielt gode resultater oppnås med titandioksyd, jernoksyd og kromoksydpigmenter. Titandioksydpigmentet kan

131077

være fremstillet ved dampfaseoksydering av $TiCl_4$ eller hydrolyse av titanylsulfat eller titan tetrakloridoppløsningene etterfulgt av kalsinering.

Prøver på dispersjonsevnen for TiO_2 pigmenter i plastiske og syntetiske harpiksbelegg-bindemidler ble utført ved såkalt oppløsningsprøver og strøprøver.

Strøprøve:

Et sort PVC-ark ble fremstillet på en blanderuller. Titandioksydpigmentet ble deretter strødd på dette sorte ark i løpet av et halvt minutt. Pigmenter som ble tilbake på valsene ble skrapet av med spatel og likeledes arbeidet inn i arket. Under hele tiden ble arket kontinuerlig vendt for hånden. Etter 1, 2, 4, 8 og 16 minutter respektiv beregnet fra slutten av strøoperasjonen ble prøver fjernet fra arket på valsen under blandinger.

Pigmentenes dispergerbarhet kan vurderes ved de ikke-dispergerete agglomereringer av pigment i form av flekker og streker. Det ble anvendt vurderingstall fra 1 til 5, hvor 1 betyr meget godt, 2 betyr godt, 3 betyr tilfredsstillende, 4 betyr måtelig og 5 betyr dårlig. Med noen praksis gir prøven høy-reproduserbare resultater.

Sammensetning av det sorte ark.

PVC-emulsjon (K-verdi 70)	50 vektdeler
dioktylfthalat	22,50 vektdeler
difenyltiurea	0,25 vektdeler
karbon sort 100 S (leverandør: Degussa)	0,15 vektdeler.

Driftsbetingelser:

Temperatur $165^{\circ}C$, 15 omdreininger pr. minutt for frontvalsen og 12 omdreininger pr. minutt for den bakre valse. Tykkelsen av arket var 180 - 200, μ .

Oppløsningsprøve:

10 g av pigmentet under prøve ble satt til en sort PVC-pasta og dispergert med en laboratorieomrører utstyrt med en oppløsningsbenk ved 2500 omdreininger pr. minutt i 5 minutter. Prøver ble tatt etter 1, 3 og 5 minutter. Disse prøver ble påført på hvitt kartong ved hjelp av en $240, \mu$ m belegger og deretter gel-dannet i løpet av 15 min. ved $120^{\circ}C$. Det er lett å vurdere dispergerbarheten ved hjelp av de klart synlige flekker av pigmenter såvel som fra de forskjellige grader av grått på prøven. Det ble anvendt vurderingstall fra 1 til 5 på prøvene, hvor 1 betyr meget godt og 2 betyr godt, 3 betyr tilfredsstillende, 4 måtelig og 5 dårlig.

131077

Fremstilling av sort PVC-pasta:

- 100 deler PVC-emulsjon (K-verdi 70)
- 42 deler dioktylfталат
- 0,5 deler difenyltiourea
- 0,2 deler karbonsort 100 S fra Degussa

ble malt to ganger på en trevalse-mølle og ble tilsatt 25 deler plastiseringsmiddel og omrørt ved hjelp av en glasstav.

Fuktbarhet i H₂O:

Et 100 ml glassbeger ble 3/4 fylt med destillert vann og 2 g av pigmentet under prøve ble plassert på overflaten av vannet med en spatel. Pigmenter som fuktet lett av vann synker umiddelbart til bunnen (vurderingsmerke 1). Pigmenter som er mere vanskelig å fukte synker bare etter noen minutter etter lett banking på glassveggen (merke 2). Ikke-fuktbare pigmenter forblir på vannoverflaten selv etter omrøring med en glasstav (merke 3). Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempel 1.

Fremstilling av 2,2-dimetyl-5-etyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan) (I): 2010 g 1,1,1-trimetylolpropan og 1000 ml benzen ble oppvarmet i 70°C og omrørt godt. Ved denne temperatur ble 1935 g dimetyldiklorosilan langsomt tilsatt dråpevis under HCl-avspaltnng. Etter at dimetyldiklorosilan hadde blitt tilsatt ble blandingen oppvarmet under tilbakeløp inntil det ikke mere avga HCl. Deretter ble reaksjonsblandingen befridd for benzen og destillert.

Utbytte: 2440 g (I) kokepunkt 0,65 mm Hg 89°C n_D^{20} 1,4604

Analyse: C₈H₁₈O₃Si (190)

Beregnet: C 50,5%, H, 9,47%, Funnet: C 50,3%, H 9,65%.

Eksempel 2.

På tilsvarende måte, idet det ble gått ut fra 1,1,1-trimetyloletan, ble det fremstillet 2,2,5-trimetyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan), kokepunkt 0,6 mm Hg 70°C n_D^{20} 1,4512.

Eksempel 3.

a) En TiO₂ ovnsklinker med en rutilstruktur som hadde blitt fremstillet ved sulfatprosessen ble malt og siktet og utsatt for en uorganisk etterbehandling bestående i utfelling fra TiO₂- og Al₂O₃-aquat.

Denne etterbehandling ble utført i en vandig suspensjon med ca. 20 vekt% TiO₂ ved 60°C under kraftig omrøring. Massen

ble deretter filtrert med et sentrifugalfilter og vasket. Sentrifugalfilterchargen ble igjen vasket med vann og ført til et neste sentrifugalfilter. Den vaskede filtercharge II ble tørket ved 140 - 170°C og inneholdt ca. 97% TiO_2 .

b) Dette pigment ble sprøytet med 0,5% (beregnet på TiO_2) av 2,2-dimetyl-5-etyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan), fremstillet ifølge eksempel 1 og redusert til mikrostørrelse i en jetmølle med overopphetet damp.

Eksempel 4.

Det samme rutilpigment som i eksempel 3a ble sprøytet, følgende etterbehandling og tørking med 2,2,5-trimetyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan) fremstillet ifølge eksempel 2 (0,5% stoff, beregnet på TiO_2) og deretter, under samme betingelser som pigmentet i eksempel 1 malt ved en dampjet.

Eksempel 5.

Det samme rutilpigment som i eksempel 3a, følgende etterbehandling og tørking ble sprøytet med 2,2-dimetyl-5-hydroksy-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan) fremstillet overensstemmende med US-patent nr. 2.811.542 (0,5% beregnet på TiO_2) og deretter malt med en dampjet som i eksempel 3a.

Eksempel 6.

Et titandioksyd-pigment med rutilstruktur som i eksempel 3a, ble sprøytet, følgende etterbehandling med TiO_2 og Al_2O_3 aquat og tørking, med en vandig dimetylpolysiloksan-emulsjon (0,5% dimetylpolysiloksan, beregnet på TiO_2) og malt i en dampjet-mølle.

Pigmenter behandlet som i eksemplene 3 - 6 ble prøvet ved de omtalte metoder på dispergerbarhet og fuktbarhet. Resultatene er angitt i følgende tabell.

131077

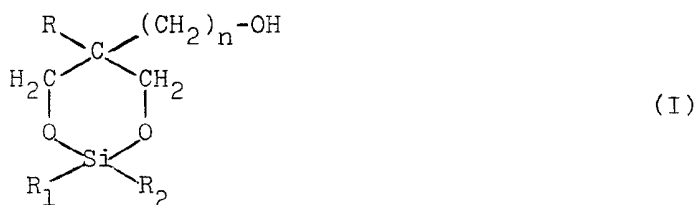
Pigment av eksempel	Organisk stoff, mengde beregnet på TiO ₂	Dispergerbarhet i PVC Oppløselighets- prøve	Strø- prøve	Fuktbarhet i vann
3b	0,5% 2,2-dimetyl-5-etyl-5-hydrokso- metyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan)	1	1	1 (lett fuktbar)
4	0,5% 2,2,5-trimetyl-5-hydrokso- metyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan)	1	1	1 (lett fuktbar)
5	0,5% 2,2-dimetyl-5-hydrokso-(1,3-dioksa- 2-sila-cykloheksan)	1	1	1 (lett fuktbar)
6	0,5% dimetylpolysiloksan (som emulsjon i H ₂ O)	1	1	3 (ikke fuktbar)
3a	intet	5	5	1 (lett fuktbar)

131077

Enskjønt oppfinnelsen er beskrevet med spesiell referanse til titandioksyd som uorganisk pigment, kan andre uorganiske pigmenter gjøres dispergerbare på samme måte, f.eks. jernoksyd og kromoksyd.

P a t e n t k r a v :

1. Lett dispergerbar uorganisk pigmentsammensetning omfattende et uorganisk pigment, særlig titandioksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder 0,1 til 5 vekt%, spesielt 0,2 til 2 vekt% referert til pigmentet av en hydroksysubstituert 1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan med formel:



hvor

R betyr hydrogen, alkyl, cykloalkyl, alkoksyalkyl eller aryl,

R₁ og R₂ betyr uavhengig av hverandre alkyl og n er 0 eller 1,

idet alkylradikalene R, R₁ og R₂ hvert inneholder opptil 6 karbonatomer.

2. Sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at cykloheksanet er 2,2,5-trimetyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan).

3. Sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at cykloheksanet er 2,2-dimetyl-5-etyl-5-hydroksymetyl-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan).

4. Sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at cykloheksanet er 2,2-dimetyl-5-hydroksy-(1,3-dioksa-2-sila-cykloheksan).

(56) Anførte publikasjoner: Ingen.