(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149944 B**

(21) Patentansøgning nr.: **0857/80**

(22) Indleveringsdag: **28 feb 1980**

(41) Alm. tilgængelig: **29 aug 1981**

(44) Fremlagt: **03 nov 1986**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: –

(51) Int.Cl.[4]: **B 01 F 17/52**
C 09 D 17/00

(71) Ansøger: ***SADOLIN & HOLMBLAD A/S; København, DK.**

(72) Opfinder: **Niels Oscar *Gulev; DK, Giuseppe *Canestri; DK.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree**

(54) **Polymert dispergeringsmiddel og fremgangsmåder til fremstilling af samme**

(57) Sammendrag:

857-80

Et polymert dispergeringsmiddel indeholder oligo- eller polyamidkæder, hvori samtlige nitrogenatomer indgår i amidbindinger. Hver oligo- eller polyamidkæde er forbundet med mindst én polymerkæde, idet hver polymerkæde har en molekylvægt på mindst 1000 og fortrinsvis er en polyesterkæde med en molekylvægt på mindst 1500. Dispergeringsmidlet har stor affinitet over for partikler af "sur" karakter, såsom pigmenter, og er derved i stand til effektivt at dispergere sådanne i organiske væsker.

Dispergeringsmidlet fremstilles ved (1) omsætning af en diamin med en aminosyre, hvorpå det dannede reaktionsprodukt eventuelt omsættes med en dicarboxylsyre til dannelse af et reaktionsprodukt, der omsættes med en polyesterdannende hydroxycarboxylsyre, eller (2) ved omsætning af en diamin med en dicarboxylsyre til dannelse af et oligo- eller polyamid, der omsættes med en polyesterdannende hydroxycarboxylsyre.

En dispersion af faste partikler i en organisk væske og det polymere dispergeringsmiddel indeholder fra 1 til 20 vægtprocent dispergeringsmiddel i forhold til vægten af faste partikler.

DK 149944 B

Opfindelsen angår et polymert dispergeringsmiddel indeholdende nitrogenholdige grupper og til brug ved dispergering af faste partikler i en organisk væske og navnlig et dispergeringsmiddel til brug ved dispergering af pigmenter, i organiske væsker til dannelse af trykfarver, herunder trykfarvekoncentrater.

I dansk patentansøgning nr. 6257/71 er der beskrevet pigmentholdige dispersioner, der som dispergeringsmiddel indeholder en eller flere polyestere eller polyestersalte, herunder nitrogenholdige salte, hvor polyesteren er afledt af en hydroxycarboxylsyre med en carbonhydridgruppe indeholdende mindst 8 carbonatomer, og hvori der er mindst 4 carbonatomer mellem hydroxy- og carboxylsyregrupperne, eller er afledt af en blanding af en sådan hydroxycarboxylsyre og en carboxylsyre, der er fri for hydroxygrupper.

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.830.860 beskriver et polymert dispergeringsmiddel bestående af reaktionsproduktet af en polyalkylenimin og en polyester indeholdende en fri carboxylsyregruppe, idet der er bundet mindst to polyesterkæder til hver polyalkyleniminkæde.

Pigmenter til fremstilling af trykfarver kan opdeles i "sure", "basiske", "amfotere" og "neutrale" pigmenter (Palle Sørensen: "Application of the Acid/ Base Concept", Journal of Paint Technology, bind 47, No. 602, marts 1975, side 31-38).

De ovenfor omtalte kendte dispergeringsmidler er velegnede til fremstilling af dispersioner indeholdende særligt sammensatte, navnlig diazoterede og koblede pigmenter og heriblandt røde pigmenter men er ikke i stand til at danne tilfredsstillende lavviskose dispersioner med et stort pigmentindhold og dispersioner af visse "sure" pigmenter, herunder specielle sorte og blå pigmenter. Herudover er det sidstnævnte kendte dispergeringsmiddel som følge af dets stærke polære og overfladeaktive karakter kun egnet til fremstilling af dispersioner, som skal anvendes i trykfarver til rotationstryk og bogtryk, hvorimod det er uegnet til brug i litografiske trykfarver, som under trykkeprocessen bringes i kontakt med vand.

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe et dispergeringsmiddel, som er egnet til fremstilling af lavviskose dispersioner af faststofpartikler med en relativt stor partikelkoncentration og navnlig dispersioner af partikler af "sur" karakter, såsom pigmenter, og herunder sådanne, som indgår i litografiske trykfarver.

Dette formål opnås med dispergeringsmidlet ifølge opfindel-

sen, hvilket dispergeringsmiddel er ejendommeligt ved, at det udgøres af en blokcopolymer, der i det væsentlige består af én oligo- eller polyamidblok, hvori samtlige nitrogenatomer indgår i amidbindinger, og mindst én yderligere polymerblok, hvis middelmolekylvægt efter antal er mindst 1000, og hvori eventuelle frie efter polymerisationsprocessen resterende carboxylsyregrupper eventuelt er omdannet til amidgrupper eller estergrupper.

Ved anvendelse af dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen er der blevet fremstillet letflydende dispersioner af sure pigmentpartikler, f.eks. carbonblack, i en koncentration på 40-60 vægtprocent i forskellige organiske væsker, f.eks. mineralolie. Baggrunden for de omhandlede midlers overraskende gode dispergeringsevne formodes at være, at de gennem oligo- eller polyamidkæden bindes kraftigt til overfladerne af faststofpartiklerne, og at den eller de øvrige polymerkæder ved en form for fysisk hindring forhindrer faststofpartiklerne i at agglomerere.

Dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen frembyder den yderligere fordel, at det er varmestabilt, hvilket medfører, at dispersioner omfattende dispergeringsmidlet kan behandles i moderne dispergeringsapparater, hvori der kan opstå temperaturer på over $90^{o}C$, uden at der sker en termisk nedbrydning af dispersionerne.

Dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen udgøres som nævnt af en blokcopolymer, der i det væsentlige består af én oligo- eller polyamidblok og en eller flere yderligere polymerblokke.

Oligo- eller polyamidkæden omfatter fortrinsvis i gennemsnit mellem 2 og 36 amidbindinger pr. molekyle.

Den eller de yderligere polymerkæder er fortrinsvis polyesterkæder med en middelmolekylvægt efter antal på mindst 1500. Eksempler på andre anvendelige slags polymerkæder er homopolymere af butadien og styren-butadiencopolymerer. Polymerer af ovennævnte art og med endestillede hydroxylgrupper findes i handelen under varebetegnelsen "poly bd resins". (ARCO Chemical Company).

En anden anvendelig type polymer er carboxyl-terminerede polybutadiener, der findes i handelen under varebetegnelsen "Hycar CT" (B.F. Goodrich Chemical Company, U.S.A.).

Andre anvendelige typer er polymerkæder afledt af 1-buten, isobutylen eller isopren og copolymerer af disse og styren og/eller acrylsyrenitril samt polyetherkæder.

Som antydet kan dispergeringsmidlet også indeholde mindre

mængder af andre forbindelser end den ovenfor omtalte polymere. Disse forbindelser kan, som det er forklaret nedenfor, hidrøre fra "urenheder" i ved til fremstillingen af det polymere dispergeringsmiddel anvendte udgangsmaterialer.

Dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen kan fremstilles på flere måder, hvis trin er i og for sig kendte.

Således kan dispergeringsmidlet fremstilles ved, at en amin indeholdende mindst to aminogrupper omsættes med en aminosyre, at det herved dannede reaktionsprodukt eventuelt omsættes med en dicarboxylsyre, og at det herved dannede produkt omsættes med en til polyesterdannelse egnet hydroxycarboxylsyre på en sådan måde, at polyesterkædens middelmolekylvægt efter antal bliver mindst 1000, hvorefter eventuelle frie carboxylsyregrupper omdannes til amidgrupper eller til estergrupper.

Den anvendte amin er fortrinsvis en diamin med formlen

$$R^1HN\text{-}R\text{-}NHR^2,$$

hvori R betegner en divalent carbonhydridgruppe indeholdende mellem 1 og 20 carbonatomer, og hvor R^1 og R^2 hver betegner et hydrogenatom eller en mættet eller umættet carbonhydridgruppe med fra 1 til 20 carbonatomer. Eksempler på sådanne diaminer er ethylendiamin, 1,2-propandiamin, 1,6-hexandiamin, 1,8-octandiamin, 1,12-dodecandiamin, 1,4-diaminocyclohexan og 1,4-phenylendiamin.

Den anvendte aminosyre er fortrinsvis en aminosyre med formlen

$$R^4HNR^5COOH,$$

hvor R^4 betegner et hydrogenatom eller en carbonhydridgruppe med 1-20 carbonatomer og R^5 betegner en eventuelt substitueret carbonhydridgruppe indeholdende fra 1 til 20 carbonatomer. Eksempler på sådanne aminosyrer er glycin, α-alanin, glutaminsyre og arginin.

Dicarboxylsyren, som eventuelt anvendes ved ovennævnte fremgangsmåde, er f.eks. ravsyre, adipinsyre, azelainsyre, sebacinsyre, 1,12-dodecandisyre, 1,2-cyclohexandicarboxylsyre, 1,4-cyclohexandicarboxylsyre og terephthalsyre.

Eksempler på hydroxycarboxylsyrer til brug ved ovennævnte fremgangsmåde er 12-hydroxystearinsyre og ricinolsyre. Andre eksempler på anvendelige hydroxylcarboxylsyrer er omtalt i DK patentansøgning nr. 6257/71.

De i handelen værende hydroxycarboxylsyrer indeholder ofte en mindre mængde carboxylsyre, hvori der ikke indgår hydroxygrupper, og det fremkomne produkt kan derfor indeholde "urenheder". Sådanne "urenheder" har normalt ingen væsentlig skadelig virkning på produktets dispergeringsevne, hvis de forekommer i ringe mængder. Hvis de findes i større mængder, må der træffes foranstaltninger til at fjerne dem eller omdanne dem til amider eller estere.

Omsætningen af de nævnte forbindelser gennemføres fortrinsvis under omrøring og tilledning af en inaktiv gas og ved en temperatur på over 100°C i et aromatisk opløsningsmiddel, f.eks. xylen, og det ved reaktionen dannede vand fjernes ved azeotropisk destillation.

Ved omdannelsen af eventuelle frie carboxylsyregrupper i polyesterkæden eller -kæderne samt carboxylsyrer hidrørende fra ovennævnte "urenheder" til amider anvendes fortrinsvis en diamin af ovennævnte art.

Ved en anden fremgangsmåde til fremstilling af dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen omsættes en amin indeholdende mindst to aminogrupper med en dicarboxylsyre, og det herved dannede oligo-eller polyamid omsættes derpå med en til polyesterdannelse egnet hydroxycarboxylsyre på en sådan måde, at polyesterkædens middelmolekylvægt efter antal bliver mindst 1000, hvorefter eventuelle frie carboxylsyregrupper omdannes til amidgrupper eller til estergrupper. Den anvendte amin er fortrinsvis en diamin som den i forbindelse med førstnævnte fremgangsmåde omtalte. Tilsvarende gælder dicarboxylsyren og hydroxycarboxylsyren.

Til dannelse af amidgrupper anvendes hensigtsmæssigt også en diamin af den ovenfor omtalte art.

Omsætningen gennemføres fortrinsvis under omrøring og tilledning af en inaktiv gas og ved en temperatur på over 100°C i et aromatisk opløsningsmiddel, f.eks. xylen, og det ved reaktionen dannede vand fjernes ved azeotropisk destillation.

En dispersion af faste sure partikler i en organisk væske indeholdende et dispergeringsmiddel af ovennævnte art kan fremstilles ved velkendte fremgangsmåder til fremstilling af dispersioner. De

faste partikler, f.eks. pigmentpartikler, den organiske væske og dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen kan således blandes i en vilkårlig rækkefølge, og blandingen kan derefter underkastes en mekanisk behandling for at nedbryde eventuelle agglomerater af faste partikler, f.eks. ved kugle- eller valseformaling.

Det faste stof kan også formales alene eller i blanding med enten den organiske væske eller dispergeringsmidlet, og den eller de andre bestanddele tilsættes derefter, hvorefter dispersionen dannes ved omrøring af blandingen.

Det foretrækkes, at mængden af dispergeringsmiddel i dispersioner ifølge opfindelsen udgør fra 1 til 20% og navnlig fra 5 til 15 vægtprocent i forhold til vægten af de faste partikler, og dispersionerne indeholder fortrinsvis 40-60 vægtprocent af de faste partikler i forhold til dispersionens totalvægt.

De organiske væsker, som anvendes til at fremstille nævnte dispersioner, kan være inerte, organiske væsker, hvori nævnte dispergeringsmiddel er i det mindste delvis opløseligt ved stuetemperaturer, og som er stabile under dispersionernes anvendelsesbetingelser. Der kan om ønsket anvendes blandinger af organiske væsker. Foretrukne organiske væsker er carbonhydrider og halogenerede carbonhydrider, såsom toluen, xylen, mineralsk terpentin, chlorbenzen, carbontetrachlorid og perchlorethylen. Der kan også anvendes andre organiske væsker, f.eks. estere, såsom butylacetat, alkoholer, såsom n-butanol, og hørfrøolie, hvis viskositet eventuelt er forøget ved en varmebehandling. Det foretrækkes især at anvende jordoliefraktioner. I almindelighed vil valget af de organiske væsker eller blandingerne deraf, som anvendes til fremstilling af dispersionerne, afhænge af det formål, hvortil dispersionerne skal anvendes.

De faste partikler er som nævnt fortrinsvis pigmentpartikler. Når der anvendes uorganiske pigmenter er disse fortrinsvis sådanne, som indeholder et metalatom, og som eksempler på sådanne pigmenter kan nævnes titandioxid, berlinerblåt, cadmiumsulfid, jernoxider, zinnober, ultramarin og chrompigmenter omfattende chromater af bly, zink, barium og calcium og blandinger og modifikationer deraf. Sådanne pigmenter findes i handelen som grøn-gule til røde pigmenter under navnene primrose, citrongul, middel, orange, purpur og røde chromstoffer.

Når der anvendes organiske pigmenter er disse fortrinsvis vanduopløselige metalsalte eller komplekser, især calcium- eller bari-

umsalte eller -komplekser af opløselige eller tungt opløselige organiske farvestoffer, især azofarvestoffer og phthalocyaniner.

Yderligere eksempler på anvendelige pigmenter er f.eks. omtalt i tredie udgave af Colour Index (1975).

Dispersionerne indeholdende dispergeringsmidlet ifølge opfindelsen er flydende eller halvflydende stofsammensætninger, der indeholder det faste stof i findelt og sædvanligvis deflokkuleret form, og de kan anvendes til et hvilket som helst formål, hvortil dispersioner af sådanne faste stoffer sædvanligvis anvendes. Dispersioner af pigmenter er af særlig betydning ved fremstilling af trykfarver ved en sammenblanding af dispersionerne med andre komponenter, som sædvanligvis anvendes ved fremstilling af sådanne farver. Dispersionerne er ligeledes anvendelige ved fremstilling af malinger, hvor de f.eks. sammenblandes med almindelige alkyd- og/eller andre harpikser.

Opfindelsen skal herefter beskrives nærmere under henvisning til følgende eksempler:

EKSEMPEL 1

En blanding af 400 g (2 mol) 1,12-diaminododecan og 690 g (3 mol) 1,12-dodecandisyre opvarmes under omrøring i en 10 l glaskolbe under tilledning af nitrogen til 190°C og holdes ved denne temperatur i ca. 2½ time, indtil 4 mol vand er dannet. Det dannede vand fjernes azeotropisk ved hjælp af xylen. Det herved opnåede oligoamid, som indeholder 2 frie og endestillede syregrupper, omsættes derpå med 6000 g (ca. 20 mol) 12-hydroxystearinsyre ved 220°C i 24 timer, hvorved 20 mol vand dannes. Det dannede vand fjernes azeotropisk med xylen. Syretallet måles (mellem 10 og 20), og der tilsættes 1,1 gange den ækvivalente mængde af 1,12-diaminododecan under opvarmning til 220°C, indtil vandfraspaltningen ophører.

Xylenen fjernes i vakuum ved 190°C.

Produktet er en brunlig, højviskos masse, som har syretal på 0 mg KOH/g, og som er opløseligt i aromater eller aromatholdige væsker.

EKSEMPEL 2

En blanding af 200 g (1 mol) 1,12-diaminododecan og 402 g (2 mol) 11-aminoundecansyre omsættes ved 190°C under fjernelse af 2 mol reaktionsvand. Derefter tilsættes 460 g (2 mol) 1,12-dodecandi-

syre, og temperaturen hæves til 200°C, og temperaturen opretholdes, indtil yderligere 2 mol vand er dannet og fjernet azeotropisk med xylen. Derefter tilsættes 6000 g (ca. 20 mol) af ricinolsyre, og temperaturen holdes på 200°C i 48 timer, hvorved 20 mol forestringsvand dannes og fjernes azeotropisk.

Syretallet måles, og der tilsættes den ækvivalente mængde af alkyl (fra tallolie) propylendiamin ("Duomeen® T"). Temperaturen holdes på 200°C i 2 timer eller indtil der ikke kommer mere reaktionsvand.

Xylenen afdestilleres ved 190°C i vakuum.

Produktet er en brunlig, højviskos masse, som har et syretal = 3 mg KOH/g, og som er opløselig i toluen.

EKSEMPEL 3

En reaktionskedel på 700 l og af rustfrit stål påfyldes 28,1 kg alkyl (fra tallolie) propylendiamin ("Duomeen® T") og 31,4 kg 11-aminoundecansyre. Efter tilsætning af 100 kg xylen startes omrøring og opvarmning til 143°C, ved hvilken temperatur xylenen tilbagesvaler.

Fra starten og til slutning af processen anvendes nitrogen, som gennembobler reaktionsblandingen. Efter en time ved 143°C tilsættes 46,5 kg af et produkt indeholdende 87% ricinolsyre, og temperaturen hæves til 195°C og holdes der, indtil der ikke dannes mere reaktionsvand, som fjernes azeotropisk ved hjælp af xylenen.

Derefter tilsættes 465,8 kg af ovennævnte ricinolsyreholdige produkt, og temperaturen holdes i 8 timer ved 195°C, 8 timer ved 220°C og 8 timer ved 240°C. Derefter tilsættes langsomt (30 min.) 28,1 kg "Duomeen® T" for at neutralisere de frie syregrupper gennem amiddannelse, og reaktionen fortsættes ved 240°C, indtil der ikke kommer yderligere reaktionsvand. Den samlede mængde dannede vand er 33 kg.

Efter afkøling til 195°C afdestilleres xylenen i vakuum.

Det færdige produkt er en mørkebrun, gennemsigtig, højviskos og gelagtig masse med syretal = 0 mg KOH/g.

Produktet er opløseligt i rene aromater og i aromatholdige mineralolier.

EKSEMPEL 4

8,5 dele af produktet fremstillet ifølge eksempel 3 opløses i

41,5 dele mineralolie (indeholder 22% aromater kp.: 260-290°C), og der iblandes 50 dele af kønrøg (pH = 3-5) ved hjælp af en langsomtgående sløjferører. Efter 30 minutters fordispergering rives dispersionen én gang på en 3-valsemølle.

Den fremkomne dispersion er flydende og indeholder kønrøg i en finfordelt og ikke-flokkuleret tilstand og egner sig fortrinligt til anvendelse i f.eks. malinger, lakker og trykfarver, herunder litografiske trykfarver.

EKSEMPEL 5

Fremgangsmåden ifølge eksempel 4 gentages, idet der dog i stedet for kønrøg anvendes 50 dele rødt pigment, C.I. pigment rød nr. 57 (15850).

Der opnås en flydende dispersion, hvori pigmentet er finfordelt. Dispersionen er anvendelig til samme brug som dispersionen ifølge eksempel 4.

EKSEMPEL 6

Fremgangsmåden ifølge eksempel 4 gentages, idet der dog som pigment anvendes 50 dele af et gult pigment, C.I. pigment gul nr. 13 (21100).

Der opnås en flydende dispersion, hvori pigmentet er finfordelt. Dispersionen er anvendelig til samme brug som dispersionen ifølge eksempel 4.

EKSEMPEL 7

Fremgangsmåden ifølge eksempel 4 gentages, idet der dog som pigment anvendes 50 dele af β-Cu-phthalocyanin blå, C.I. pigment blå nr. 15,4 (74160).

Der opnås et resultat svarende til det i eksempel 5 opnåede.

EKSEMPEL 8

Fremgangsmåden ifølge eksempel 4 gentages, idet der dog anvendes 10 dele af produktet fremstillet ifølge eksempel 3, 5 dele mineralolie og 85 dele titandioxid.

Den fremkomne dispersion er flydende og indeholder titandioxid i finfordelt og ikke-flokkuleret tilstand. Dispersionen er anvendelig til samme brug som dispersionen ifølge eksempel 4.

EKSEMPEL 9

En blanding af 2880 g (8 mol) alkyl (fra tallolie) propylendiamin ("Duomeen® T"), 1610 g (7 mol) 1,12-dodecandisyre og 402 g (2 mol) 11-amino-undecansyre omsættes ved 220°C under fjernelse af 16 mol forestringsvand. Det dannede polyamid (gennemsnitlig 16 amidgrupper pr. molekyle) tilsættes 6600 g (ca. 22 mol) ricinolsyre, hvorefter der reageres ved 200°C i 48 timer. 400 g (ca. 22 mol) forestringsvand dannes og fjernes azeotropt med xylen. Syretal = 22 mg KOH/g. Der tilsættes 460 g (2,3 mol) 1,12-diaminododecan, og der viderereageres ved 220°C, indtil der ikke dannes mere reaktionsvand. Syretal = 0,5 mg KOH/g.

Produktet afprøves som beskrevet i eksempel 4. Resultatet er tilsvarende.

EKSEMPEL 10

a) En blanding af 360 g alkyl (fra tallolie) propylendiamin ("Duomeen® T"), 402 g 11-amino-undecansyre og 50 g xylen opvarmes under omrøring i en 1 l glaskolbe, idet reaktionsvandet fjernes azeotropt med xylenen. Temperaturen hæves gradvis til 250°C og holdes derpå på 250°C, indtil der ikke fraspaltes mere vand. Der dannes 36 ml vand. Xylenen fjernes derefter ved 180°C under vakuum.

Produktet, som er et diamid med frie aminogrupper, er hvidt og har et smp. på ca. 50°C.

b) 4800 g flydende carboxyl-termineret polybutadien ("Hycar® CTB") med en syreækvivalentvægt på 2400 og en funktionalitet på 2,01, 327 g behenylalkohol, 5 g hydroquinonmonomethylether og 5 g dibutyltinoxid omsættes ved 210°C, indtil der ikke kommer mere reaktionsvand. Forestringsproduktet er en monofunktionel forbindelse med en målt syreækvivalentvægt på 4561.

c) 1820 g af forestringsproduktet, fremstillet som angivet under b), omsættes med 145 g af diamidet, fremstillet som angivet under a), ved 220°C, indtil der ikke kommer mere reaktionsvand hidrørende fra amiddannelsen mellem aminogrupperne i diamidet og syregrupperne i forestringsproduktet.

Derefter tilsættes ved 200°C 490 g mineralolie (kp. 230-260°C, 18%'s aromatindhold).

Produktet er ved stuetemperatur en mørkebrun, højviskos,

voksagtig pasta, som er opløselig i aromater og i aromatholdige mineralolier.

10 dele af ovennævnte produkt opløses i 45 dele mineralolie (kp. 230°-260°C, 18%'s aromatindhold) og iblandes 45 dele β-Cu-phthalocyaninblå. Blandingen, som er flydende, rives 2 gange på en 3-valsemølle, hvorefter der fremkommer en blanding, der indeholder pigmentet i en finfordelt og ikke-flokkuleret tilstand.

EKSEMPEL 11

74 g (1 mol) 1,2-diamino-propan opløst i 300 g xylen opvarmes til 90°C og tilsættes gradvist 6000 g (ca. 20 mol) 12-hydroxystearinsyre. Blandingen opvarmes og holdes konstant ved 110°C i 2 timer. Derefter opvarmes gradvist (ca. 2 timer) til 200°C, og blandingen holdes konstant ved denne temperatur i 20 timer. Reaktionsvandet (20 mol) hidrørende fra amiddannelsen mellem amino- og syregrupper samt fra polyesterdannelsen afdestilleres azeotropt ved hjælp af xylen, som fjernes til sidst ved 200°C under vakuum. Produktet, som er en mørkebrun, højviskos masse, er et diamid indeholdende 2 polyesterkæder, hver med en molekylvægt > 1500.

10 dele af produktet fremstillet som ovenfor beskrevet opløses i 40 dele mineralolie (indeholdende 20% aromater, Kp.: 300-310°C), og der iblandes 50 dele af kønrøg (pH = 3-5) ved hjælp af en langsomgående sløjferører. Efter 60 minutters fordispergering rives dispersionen 1 gang på 3-valsemølle.

Den færdige dispersion indeholder pigmentet i en finfordelt og ikke-flokkuleret tilstand og er velegnet til fremstilling af litografiske trykfarver samt til maling og lakker.

EKSEMPEL 12

74 g (1 mol) 1,2-diamino-propan opløst i 500 g xylen tilsættes 283 g (1 mol) oliesyre, og blandingen opvarmes til 110°C, ved hvilken temperatur den holdes i 1 time. Derefter tilsættes gradvist 3000 g (ca. 10 mol) af ricinolsyre (se eks. 2), og blandingen opvarmes til 200°C og holdes der i 25 timer, hvorved reaktionsvandet (11 mol) hidrørende fra amiddannelsen mellem amino- og syregrupper samt fra polyesterdannelsen afdestilleres azeotropt ved hjælp af xylen, som fjernes ved 200°C ved hjælp af vakuum.

Produktet, som er en mørkebrun, højviskos masse, består overvejende af et diamid indeholdende 1 polyesterkæde med en mol-

vægt > 1500.

50 dele rødt pigment, litholrubin, C.I. pigment rød nr. 57, 9 dele af dispergeringsmidlet fremstillet som ovenfor beskrevet og 41 dele mineralolie fordispergeres på sløjferører i 1 time og færdigdispergeres på en perlemølle indeholdende stålkugler.

Den færdige pigmentdispersion er flydende, pigmentet er finfordelt og ikke-flokkuleret. Dispersionen kan anvendes til højtryks- og offsetfarver, herunder litografiske offsetfarver.

Sammenligningseksempel

6000 g 12-hydroxy-stearinsyre (teknisk kvalitet: syretal = 180 mg KOH/g, hydroxyltal = 150 mg KOH/g) opvarmes til 200°C og holdes ved denne temperatur i 40 timer under omrøring og tilledning af inert gas (kuldioxid). Forestningsvandet (290 g) opsamles. Resultatet er en lineær syretermineret polyester med et syretal på 39 mg KOH/g.

a: 2880 g (2 ækvivalenter) af ovennævnte polyester blandes med 74 g (1 mol) 1,2-diaminopropan og opvarmes til 100°C under omrøring. Reaktionsproduktet er et aminsalt.

b: 2880 g (2 ækvivalenter) af ovennævnte polyester blandes med 74 g (1 mol) 1,2-diaminopropan og opvarmes til 200°C under omrøring. Reaktionsblandingen holdes ved 200°C i 10 timer, hvorved 36 g vand (2 mol) afdestilleres.
Reaktionsproduktet er et diamid identisk med produktet ifølge eksempel 11.

50 dele kønrøg (Color Index pigment black nr. 7) blandes med 40 dele mineralolie (indeholdende 20% aromater, kp.: 300-310°C) og 10 dele af ovennævnte dispergeringsmiddel a (aminsalt) eller dispergeringsmiddel b (amid).

Blandingen fordispergeres på en langsomtgående sløjferører, hvorefter dispersionen rives 1 gang på 3-valsemølle.

Blandingen indeholdende dispergeringsmiddel a (aminsalt) er inhomogen og stiv og lader sig ikke forarbejde hverken under fordispergering eller slutdispergering. Produktet er uegnet til fremstilling af sorte pigmentpastaer.

Blandingen indeholdende dispergeringsmiddel b (amid) er

homogen, letflydende og giver en færdigdispersion, som er velegnet til fremstilling af litografiske trykfarver samt til maling og lakker.

Patentkrav

1. Polymert dispergeringsmiddel indeholdende nitrogenholdige grupper og til brug ved dispergering af faste partikler i en organisk væske, kendetegnet ved, at det udgøres af en blokcopolymer, der i det væsentlige består af én oligo- eller polyamidblok, hvori samtlige nitrogenatomer indgår i amidbindinger, og mindst én yderligere polymerblok, hvis middelmolekylvægt efter antal er mindst 1000, og hvori eventuelle frie efter polymerisationsprocessen resterende carboxylsyregrupper eventuelt er omdannet til amidgrupper eller estergrupper.

2. Polymert dispergeringsmiddel ifølge krav 1, kendetegnet ved, at oligo- eller polyamidblokken omfatter i gennemsnit mellem 2 og 36 amidbindinger pr. molekyle.

3. Polymert dispergeringsmiddel ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den eller de med oligo- eller polyamidblokken forbundne polymerblokke er polyesterkæder med en middelmolekylvægt efter antal på mindst 1500.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af et dispergeringsmiddel ifølge krav 1, hvor den yderligere polymerblok er polyesterkæder, kendetegnet ved, at en amin indeholdende mindst to aminogrupper omsættes med en aminosyre, at det herved dannede reaktionsprodukt eventuelt omsættes med en dicarboxylsyre, og at det herved dannede produkt omsættes med en til polyesterdannelse egnet hydroxycarboxylsyre på en sådan måde, at polyesterkædens middelmolekylvægt efter antal bliver mindst 1000, hvorefter eventuelle frie carboxylsyregrupper omdannes til amidgrupper eller til estergrupper.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af et dispergeringsmiddel ifølge krav 1, hvor den yderligere polymerblok er polyesterkæder, kendetegnet ved, at en amin indeholdende mindst to aminogrupper omsættes med en dicarboxylsyre og det herved dannede oligo- eller polyamid omsættes med en til polyesterdannelse egnet hydroxycarboxylsyre på en sådan måde, at polyesterkædens middelmolekylvægt efter antal bliver mindst 1000, hvorefter eventuelle frie carboxylsyregrupper omdannes til amidgrupper eller til estergrupper.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4 eller 5, kendetegnet ved, at carboxylsyregrupperne omdannes til amidgrupper med en diamin.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 4 eller 5, kendetegnet ved, at omsætningerne gennemføres under omrøring og tilled-

ning af en inaktiv gas og ved en temperatur på over 100°C i et aromatisk opløsningsmiddel.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 1120/73
DK patenter nr. 114498, 116450
DE offentliggørelsesskrifter nr. 2022394, 2215871, 2256598, 2350454, 2438414, 2541483, 2701292, 2830860
DE fremlæggelsesskrifter nr. 1719424, 2348518, 2434147
NO fremlæggelsesskrift nr. 138697
SE fremlæggelsesskrifter nr. 385380, 386834.

Langkjær København