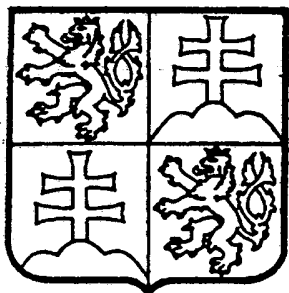


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 1529-92

(13) A3

(51) C 09 C 1/36
C 09 B 67/08

(22) 21.05.92

(32) 28.05.91

(31) 91/4117502

(33) DE

(40) 16.12.92

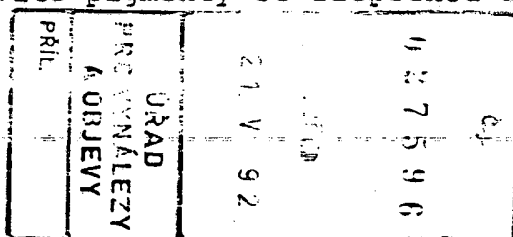
(71). MERCK PATENT GMBH, Darmstadt, DE;

(72) Herget Gerhard dr., Darmstadt, DE;
Delp Tanja, Darmstadt, DE;

(54) Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty
se zlepšenou dispergovatelností

(57) Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty se zlepšenou dispergovatelností jsou pro zlepšení dispergovatelnosti opatřeny povlakem modifikačního činidla sestávajícího z polyakrylátu nebo polymethakrylátu nebo jejich vodorozpustné soli. Tyto pigmenty, které je možno získat tak, že se výchozí šupinkovitý pigment smísí s modifikačním činidlem, je možno použít v takových formulacích, jako jsou barvy, laky, tiskové barvy a kosmetické přípravky.

Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty se zlepšenou dispergovatelností



Oblast techniky

Vynález se týká povrchově modifikovaných šupinkovitých pigmentů se zlepšenou dispergovatelností, způsobu jejich výroby a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Manipulace s barvami, tiskovými barvami atd., které obsahují šupinkovité pigmenty, je problematická v případě, že se pigmenty vlivem velikosti svých částic a rozdílnosti své hustoty od prostředí, v němž jsou dispergovány, lehce usazují a poté se mohou spékat ve velmi pevný sedimentační koláč. Tomu se v praxi nedá zcela zabránit, leda že se tiskové barvy udržují v trvalém pohybu, například promícháváním nebo přečerpáváním.

Proto byly mimo jiné vyvinuty mnohé metody řešící problém manipulace s šupinkovitými pigmenty v barvách a tiskových barvách.

Zpětnou dispergaci je možno ulehčit tak, že se k povlakové hmotě, jako jsou barvy, tiskové barvy atd. přidají aditiva, která způsobí buď cílenou flokulaci (efekt domečku z karet), strukturně viskózní a/nebo thixotropní chování, sterické a/nebo elektrostatické odpuzování pigmentu.

Přídavek zahušťovadel (thixotropních činidel), která obvykle zabraňují sedimentaci zvýšením viskozity média (EP-0 198 519, DE-OS 18 05 693) se může u tiskových barev používat jen v omezeném rozsahu, protože aby byly tiskové barvy aplikovatelné, je nutno jejich viskozitu udržovat v určitém úzkém rozmezí.

Vytvoření strukturní viskozity na povrchu pigmentu přidávkem silikagelu nebo bentonitu ve formě jemných částic pomáhá rovněž jen omezeně, protože lesk pigmentovaného nánosu tím může trpět a na druhé straně strukturní viskozita u tiskových barev není zpravidla žádoucí.

Všechny tyto přísady mohou kromě toho vykazovat negativní vliv na kvalitu povlaku. Může se zejména zhoršit brilance pigmentů s perleťovým leskem a rovnoměrnost povlaku. Tato újma je obecně tím větší, čím vyšší je použitá koncentrace přísady.

Z toho důvodu existuje potřeba vyvinout šupinkovité pigmenty, které by při zapracování do barvy nebo tiskové barvy, nevykazovaly nevýhody, které byly pozorovány u běžných pigmentovaných povlakových hmot, nebo které by je vykazovaly jen v nízkém rozsahu.

Takové pigmenty by kromě toho měly zachovat širokou kompatibilitu s nejrůznějšími pojivovými systémy.

Podstata
Předmět vynálezu

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že šupinkovité pigmenty, které jsou povlečeny polyakrylátem nebo polymethakrylátem, popřípadě jejich solemi a popřípadě rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel, vykazují podstatně zlepšenou redispergovatelnost bez toho, že by byly negativně ovlivněny jejich jiné vlastnosti, jako je lesk a chování při tisku. Povrchově upravené pigmenty podle vynálezu nepráší a mají povahu sypkého materiálu. Tyto pigmenty kromě toho vykazují širokou snášenlivost nejen s vodnými, ale také s rozpouštědlovými systémy tiskových barev.

Předmětem vynálezu jsou tedy povrchově modifikované šupinkovité pigmenty, vyznačující se tím, že jsou za účelem zlepšení redispergovatelnosti povlečeny modifikačním činidlem sestávajícím z polyakrylátu nebo polymethakrylátu nebo jejich vodorozpustných solí.

Povlékání pigmentů akryláty je známé; například podle DE 22 15 191 se šupinky slídy povlečené oxidem titaničitým upravují methakrylátem a trichloridem chromitým. V JP-OS 61/686 310 jsou popsány pigmenty pro kosmetické přípravky, které jsou povlečeny směsí sestávající z alginátu vápenatého, polyakrylátu vápenatého a polyakrylátu hořečnatého. Povlékání šupinkovitých substrátů samotnými polyakryláty nebo polymethakryláty nebo jejich vodorozpustnými solemi a popřípadě rozpouštědly nebo jejich směsmi však až dosud známe není.

Předmětem vynálezu je tedy také způsob výroby povrchově modifikovaných šupinkovitých pigmentů, který se vyznačuje tím, že se šupinkovité pigmenty v mísící nádobě za míchání povléknou polyakrylátem nebo polymethakrylátem nebo jejich vodorozpustnými solemi a popřípadě rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel.

Všechny známé šupinkovité pigmenty na bázi kovů, oxidů kovů, slídy a jiných šupinkovitých substrátů se mohou povlékat způsobem podle vynálezu. Jako příklady takových substrátů je možno uvést slídu, mastek, kaolin a další srovnatelné minerály, jakož i šupinkovitý oxid železa a oxychlorid vizmutu.

Vzhledem k tomu, že při způsobu podle vynálezu není třeba používat vysokých smykových sil, hodí se také výborně pro povlékání perleťových pigmentů. Může se použít všech obvyklých perleťových pigmentů, jako například slídy s povlakem barevných nebo bezbarvých oxidů kovů, jako je oxid titaničitý, oxid železitý, oxid cíničitý, oxid chromitý, oxid zinečnatý a jiné oxidy kovů, kterých se použije samotných nebo ve směsi v jediné vrstvě nebo v několika následných vrstvách. Tyto pigmenty jsou například známy z německých patentů a patentových přihlášek č. 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602 a 32 35 017 a jsou na trhu dostupné například pod označením Iriodin^(R) (E. Merck Darmstadt, SRN).

Podstatnou součástí modifikačního činidla jsou polyakryláty nebo polymethakryláty nebo jejich vodorozpustné soli, zejména s kationty sodíku, draslíku, amonia nebo organicky substituovaného amonia. Jejich molekulová hmotnost leží v rozmezí od 100 do 100 000, přednostně od 400 do 50 000, zvláště od 800 do 20 000. Polyakryláty nebo polymethakryláty mohou obsahovat různé skupiny mající afinitu vůči pigmentům, jako jsou například aminoskupiny, hydroxyskupiny, karbonylové skupiny, karboxyskupiny, skupiny esterů karboxylových kyselin, sulfonové skupiny, sulfonmethylové skupiny, etherové skupiny, fenylskupiny, fenoxyskupiny, fosforečnanové skupiny a amidoskupiny a nanášejí se na pigment ve množství přibližně v rozmezí 0,1 až 20 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 10 % hmotnostních.

Způsob podle vynálezu je jednoduchý a lze ho snadno provádět. Různé polyakryláty a polymethakryláty nebo jejich soli je možno připravovat o sobě známými způsoby, které jsou popsány v literatuře (například W. R. Sorenson, T. W. Campbell, *Präparative Methoden der Polymerchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1962; J. A. Moore, *Macromolecular Syntheses*, Coll. Vol 1, Wiley and Sons, N. Y., Chichester, Brisbane, Toronto 1978; J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Akademie Verlag, Berlin 1978), a to za reakčních podmínek, které jsou pro uvedené reakce známé a vhodné. Přitom se také může používat o sobě známých, zde blíže neuvedených variant. Karboxylové kyseliny uvedené v literatuře mohou být popřípadě kopolymerovány s jinými ethylenicky nenasyčenými monomery. Vhodnými komonomery jsou například estery kyseliny akrylové a methakrylové, dikarboxylové kyseliny, jako je kyselina fumarová nebo maleinová, poloestery nebo diestery těchto dikarboxylových kyselin, akrylonitril, methakrylonitril, akrylamid a methakrylamid. Modifikační činidlo může navíc obsahovat rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Výroba takového modifikačního činidla spočívá ve smísení polymeru s rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel. V závislosti na druhu použitého modifikačního činidla jsou jako rozpouštědla vhodná voda, jakož i všechna organická rozpouštědla, například

estery, acetáty, alkoholy, jako ethanol, propanol, isopropylalkohol, 1-methoxy-2-propanol, terc.butanol a aromatická rozpouštědla, například benzen, xylen a toluen.

Modifikační činidlo může navíc obsahovat také změkčovaadlo. Vhodná jsou zejména změkčovaadla, která jsou při teplotě místnosti kapalná, poněvadž mohou popřípadě v modifikačním činidle zastoupit rozpouštědlo. Lze použít všech obvyklých změkčovaadel, jako například ftalátů, adipátů a polymerních změkčovaadel v množství 1 až 100, přednostně 1 až 70 a zejména 3 až 20 % hmotnostních, vztaženo na modifikační činidlo. Jako změkčovaadla jsou použitelné například estery kyseliny ftalové s lineárními rozvětvenými nebo cyklickými alkoholy s 1 až 12 atomy uhlíku, estery kyseliny adipové, kyseliny sebakové nebo kyseliny azelainové, estery mastných kyselin, epoxidované mastné kyseliny, estery kyseliny citronové, jakož i změkčovaadla na bázi kyseliny fosforečné.

Koncentrace polymerů v rozpouštědle bývá zpravidla 5 až 80, přednostně 10 až 50 % hmotnostních.

Výrobu pigmentů podle vynálezu je možno popsat následujícím způsobem: Uvedené výchozí pigmenty se předloží do směšovací nádoby, například do míchačky bubnového typu, turbínové míchačky, míchačky s lopatkovým míchadlem nebo fluidní míchačky a za míchání smísí s modifikačním činidlem. Nakonec je popřípadě možno odstranit rozpouštědlo. Rozpouštědlo se však také může v produktu ponechat, v případě, že má být získaný produkt neprášivý.

Pigmenty podle vynálezu jsou kompatibilní s velkým množstvím systémů barev, přednostně z oblasti laků, barev a tiskových barev.

Předmětem vynálezu je také použití povlečených pigmentů v takových formulacích, jako jsou barvy, tiskové barvy, laky a kosmetické přípravky.

Vynález se blíže popsán v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

I. Výroba modifikačního činidla

Pokus 1a

V jednolitrové baňce s kulatým dnem se v průběhu 6 hodin nechá reagovat 340 g kyseliny akrylové ve 226 g demineralizované vody s 35 g peroxidu vodíku (o koncentraci 30 % hmotnostních) ve 30 g demineralizované vody a 28 g thioglykolové kyseliny (o koncentraci 80 % hmotnostních) ve 30 g demineralizované vody při teplotě zpětného toku. Po přidání všech složek se směs zahřívá ještě další hodinu za míchání a potom se ochladí. Pevná látka se odfiltruje a filtrační koláč se rozpustí ve směsi butylacetátu a 2-butanolu (5 : 1). Koncentrace roztoku se upraví přidavkem 1-methoxy-2-propanolu na 25 % hmotnostních.

Pokus 1b

Podobně jako v pokusu 1a se 340 g kyseliny akrylové nechá zreagovat na vodnou polyakrylátovou suspenzi. Přídavkem hydroxidu sodného (o koncentraci 30 % hmotnostních) se polymer úplně neutralizuje a stane se rozpustným ve vodě. Získá se čirý roztok, jehož koncentrace se demineralizovanou vodou nastaví na 13 % hmotnostních.

II. Pigmentové přípravky

P ř í k l a d 1

Pigmentový přípravek s polyakrylátem

95 g pigmentu Iriodin^(R) 300 Goldperl (což je šupinkovitý pigment na bázi slídy povlečené oxidem titaničitým a oxidem železa, výrobek firmy E. Merck Darmstadt, SRN, jehož velikost částic je od 10 do 60 μ m) se předloží do nádoby s lopatkovým kolem a za míchání smísí s 10 g roztoku polyakrylátu z pokusu 1a ve směsi 1-methoxy-2-propanol : butylát : 2-butanol (5 : 2,1 : 0,4) o koncentraci 25 % hmotnostních, který se přikape v průběhu 15 minut. Získá se homogenně rozdělený neprášivý přípravek.

P ř í k l a d 2

Pigmentový přípravek se sodnou solí polyakrylátu

Předloží se 96 g pigmentu Iriodin 123 Bright Lustre Satin (což je šupinkovitý pigment na bázi slídy povlečené oxidem titaničitým, výrobek firmy E. Merck Darmstadt, SRN, jehož velikost částic je od 5 do 20 μ m). Na pigment se za míchání pomocí lopatkového kola přikape 10 g 13% roztoku (hmotnostně) polyakrylátu sodného z pokusu 1b ve vodě. Po 15 minutách se vlhký pigment z nádoby vyjme a v této neprášivé formě použije na pokusy popsané v části III.

P ř í k l a d 3

10 dílů 25% (hmotnostně) roztoku polyakrylátu z pokusu 1a se smísí s 10 díly dioktyftalátu a vzniklá směs se za míchání přikape k 80 dílům pigmentu Iriodin 123 Bright Lustre Satin. Získá se homogenně rozdělený neprášivý přípravek.

P ř í k l a d 4

Podobně jako v příkladu 3 se 5 dílů 25% (hmotnostně) roztoku polyakrylátu z pokusu 1a smísí s 5 díly dioktylfthalátu a vzniklá směs se za míchání přikape k 90 dílům pigmentu Iriodin Bright Lustre Satin.

III. Zkoušení sedimentačních a redispergačních vlastností pigmentů v lacích a tiskových barvách

a) Test s trnem

Pigmentovanou tiskovou barvou nebo dispersním lakem se naplní 50ml odměrný válec. Po dobu 30 dnů se zjišťuje objem sedimentu. 30. den se pomocí speciálního měřicího trnu stanoví hloubka průniku v poměru k celkové výšce sedimentu. Objem sedimentu a hloubka průniku představují měřítko pevnosti sedimentu a jsou vzájemně nepřímo úměrné.

b) Zkouška se špachtlí

Redispergovatelnost usazeniny na dně v pigmentované tiskové barvě nebo dispersním laku se zkouší pomocí testu se špachtlí. Pro dispergovatelnost se používá těchto stupňů: velmi dobrá, dobrá, střední, těžká a velmi těžká. Pevnost usazeniny na dně se charakterizuje těmito stupni: velmi pevná, pevná, střední, měkká a velmi měkká.

Povlečené pigmentové přípravky se zapracují do velkého počtu systémů médií známých výrobců tiskových barev jakož i do několika dispersních laků, s nimiž jsou tyto přípravky výjimečně kompatibilní.

Koncentrace pigmentu je přitom vždy 30 % hmotnostních, v případě tiskových barev a 20 % hmotnostních v případě dispersních laků, vždy před zředěním (17 s pohárek DIN 4 u tiskových barev, 35 s pohárek DIN 4 u dispersních laků).

Pigment Iriodin v tiskových barvách

Pokus	Pigment	Ředidlo	Médium	Výška sedimentu Objem sedimentu ml			Pevnost (trn) Hloubka průniku (mm) po 32 dnech	Zkouška se špachtlí po 22 dnech usazenina	Rediaper- govatelnost
Kontrolní zkouška bez modifikačního činnidla	Iriodin 300 (30 %)	1-methoxy- -2-propanol	Fa Aarberg Tiefdruck	48,9	13,6	36,5	28,5	pevná	těžká
Pigmentový přípravek s polyakrylátem	Iriodin 300 (30 %)	1-methoxy- -2-propanol	Fa Aarberg Tiefdruck	48,5	19,3	52,0	∞	měkká	lehká
Kontrolní zkouška bez modifikačního činnidla	Iriodin 300 (30 %)	1-methoxy- -2-propanol	Fa Siegwerke Spezial Tiefdruck	49,0	19,9	56,0	∞	měkká	lehká
Pigmentový přípravek s polyakrylátem	Iriodin 300 (30 %)	1-methoxy- -2-propanol	Fa Siegwerke Spezial Tiefdruck	49,1	22,7	59,5	∞	velmi měkká	velmi lehká
Kontrolní zkouška bez modifikačního činnidla	Iriodin 100 (20 %)	voda	Fa Siegwerke Dispersionslack	50,0	18,3	49,0	∞	měkká	lehká
Pigmentový přípravek s Na-polyakrylátem	Iriodin 100 (20 %)	voda	Fa Siegwerke Dispersionslack	50,0	24,8	65,0	∞	velmi měkká	velmi lehká
Kontrolní zkouška bez modifikačního činnidla	Iriodin 123 (20 %)	voda	Fa Siegwerke Dispersionslack	50,0	19,2	51,0	∞	měkká	střední
Pigmentový přípravek s Na-polyakrylátem	Iriodin 123 (20 %)	voda	Fa Siegwerke Dispersionslack	49,9	24,2	64,1	∞	velmi měkká	velmi lehká
Kontrolní zkouška bez modifikačního činnidla	Iriodin 123 (30 %)	ethanol	Fa Hoechst AG Synthacryl	48,4	16,2	42,2	∞	pevná	těžká
Pigmentový přípravek s Na-polyakrylátem	Iriodin 123 (30 %)	ethanol	Fa Hoechst AG Synthacryl	48,4	30,9	82,2	∞	velmi měkká	velmi lehká

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že jsou pro zlepšení dispergovatelnosti opatřeny povlakem modifikačního činidla sestávajícího z polyakrylátu nebo polymethakrylátu nebo jejich vodorozpustné soli.

2. Způsob výroby povrchově modifikovaných šupinkovitých pigmentů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se v mísící nádobě šupinkovitý pigment smísí s modifikačním činidlem sestávajícím z polyakrylátu nebo polymethakrylátu nebo jejich vodorozpustných solí.

3. Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že modifikační činidlo obsahuje přídatně rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel.

4. Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že rozpouštědlem je aromatické rozpouštědlo, alkohol, ester, alkylacetát, voda a nebo jejich směs.

5. Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že modifikační činidlo přídatně obsahuje změkčovaadlo.

6. Povrchově modifikované šupinkovité pigmenty podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyakrylát nebo polymethakrylát nebo jejich vodorozpustné soli mají molekulovou hmotnost v rozmezí od 100 do 100 000.

7. Použití pigmentů podle nároku 1 ve formulacích, jako jsou barvy, laky, tiskové barvy a kosmetické přípravky.

8. Formulace obsahující pigmenty podle nároku 1.

MP-370-92-Ho

h