

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 075

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 2560

(22) Přihlášeno: 02.09.1996

(40) Zveřejněno: 18.03.1998
(Věstník č. 3/1998)

(47) Uděleno: 26.06.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.08.2000
(Věstník č. 8/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 09 C 3/08

C 09 C 1/22

C 09 C 1/36

C 09 C 3/00

C 09 D 17/00

(73) Majitel patentu:

PRECHEZA A. S., Přerov, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Křížala Josef Ing. CSc., Napajedla, CZ;

Mastný Libor Ing. CSc., Praha, CZ;

Šrank Zlatko Ing. CSc., Praha, CZ;

Goebel Adolf Ing., Přerov, CZ;

Štěpničková Alice Ing., Bystřice pod Hostýnem, CZ;

Vychodil Hynek Ing., Přerov, CZ;

Paleta Oldřich Prof. Ing. CSc., Praha, CZ;

Novák Jan Ing. CSc., Benátky nad Jizerou, CZ;

Mlčoch Antonín Ing. CSc., Praha, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Anorganický pigment se zlepšenou
dispergovatelností**

(57) Anotace:

Anorganický pigment se zlepšenou dispergovatelností zejména ve vodou ředitelných systémech, který obsahuje 0,05 až 2,0 hmotn. % alkoxylovaného polyolu a/nebo produktů jeho pyrohydrolyzy a/nebo 0,01 až 1,0 hmotn. % arylsulfonátu, vztaženo na hmotnost pigmentu. Jako alkoxylovaný polyol lze použít ethoxylovaný trimethylolpropan nebo pentaerytritol a jako arylsulfonát naftalensulfonan sodný nebo jeho alkylderiváty či hydroxyalkylderiváty. Lze ji použít nejen pro přípravu vodou ředitelných nátěrů, ale i pro další aplikace, např. do papíru. Řešení je možno využít pro zlepšení dispergovatelnosti i u jiných pigmentů, např. železitých.

CZ 287075 B6

Anorganický pigment se zlepšenou dispergovatelností

Oblast techniky

Vynález se týká anorganického pigmentu se zlepšenou dispergovatelností zejména ve vodou ředitelných systémech, který je povrchově upraven arylsulfonáty, alkoxylovanými polyoly a produkty jejich pyrohydrolyzy.

Dosavadní stav techniky

V současné době je známa celá řada organických látek používaných k povrchovým úpravám anorganických pigmentů za účelem zlepšení jejich pigmentových i zpracovatelských vlastností. Volba organické látky k provedení povrchové úpravy do značné míry závisí na tom, pro jakou aplikaci je anorganický pigment určen.

Pro použití do vodou ředitelných nátěrových hmot se provádějí tzv. hydrofilní povrchové úpravy pigmentů. K tomuto účelu se nejčastěji používají organické látky, pro které je charakteristický větší počet funkčních skupin, jako jsou vícefunkční alkoholy, běžně označované jako polyoly.

Mezi první v praxi použité polyoly patří trimethylolpropan (GB 1366422, DE 1767289) a trimethylolethan (CA 067303). Ačkoliv jejich aplikace má na zlepšení pigmentových charakteristik jen málo výrazný vliv, zlepšení zpracovatelských vlastností takto upravených pigmentů je zřetelné. Tak např. FR 2045426 popisuje vliv trimethylolpropanu na zlepšení dispergovatelnosti titanové běloby v alkydových pryskyřicích a JP 8236157 dokumentuje příznivý vliv této látky na dispergovatelnost v polyethyleny.

Někteří výrobci titanové běloby dodnes používají uvedené jednoduché polyoly patrně také proto, že zlepšují jemnost mletí při mikronizaci pigmentu. Tyto látky totiž působí jako účinné intenzifikátory mletí v parních tryskových mlýnech (GB 1022821).

Nevýhodou trimethylolpropanu a trimethylolethanu je skutečnost, že jde o krystalické látky, z nichž je nutno před jejich nanášením na pigmenty připravovat roztoky. Tuto nevýhodu odstranilo zavedení alkoxylovaných derivátů polyolů, stejně účinných, které jsou již za pokojové teploty tekuté a lze je tedy dávkovat přímo neředěné. Další předností alkoxylovaných derivátů je jejich vyšší tepelná stabilita ve srovnání s původními látkami, takže je lze aplikovat při vyšších teplotách bez nebezpečí rozkladu a následného barevného tónu anorganického pigmentu. Po chemické stránce jde o adiční produkty polyolů, nejčastěji trimethylolpropanu a pentaerytritolu, s ethylenoxidem v různém molárním poměru, přičemž vznikají produkty s různým počtem ethoxylovaných jednotek a s různou viskozitou.

Použití ethoxylovaných a propoxylovaných derivátů trimethylolpropanu různé molekulové hmotnosti ke zlepšení dispergovatelnosti titanové běloby a dalších pigmentů popisuje např. DE 1467442. Novější DE 4312035 z roku 1994 ale dokládá, že povrchová úprava ethoxylovaným trimethylolpropanem není univerzálně použitelná pro všechny aplikace (např. není vhodná do papíru), protože takto upravená titanová běloba při dispergaci silněji pění. Povrchové úpravy jednoduchými polyoly a jejich alkoxylovanými deriváty rovněž podstatně neovlivňují skladovatelnost a neodstraňují problémy s mostěním při pneumatické dopravě pigmentů. Potlačení sklonu k aglomeraci částic je u těchto úprav sice zřetelné, ale pro zásadní zlepšení zpracovatelských vlastností ne zcela dostatečné.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je anorganický pigment se zlepšenou dispergovatelností zejména ve vodou ředitelných systémech, vyznačený tím, že obsahuje 0,05 až 2,0 hmotn. % alkoxylovaného polyolu a/nebo produktů jeho pyrohydrolyzy a/nebo 0,01 až 1,0 hmotn. % arylsulfonátu,

vztaženo na hmotnost pigmentu. Jako alkoxylovaný polyol lze použít ethoxylovaný trimethylolpropan nebo pentaerytritol a jako arylsulfonát lze použít naftalensulfonan sodný nebo jeho alkylderiváty, které navíc mohou být hydroxylované.

- 5 U titanové běloby povrchově upravené organickými látkami podle vynálezu jsou odstraněny výše uvedené nevýhody. Velmi dobře se disperguje bez tvorby pěny, má zlepšenou skladovatel-
nost a potlačen sklon k mostění. Lze ji použít nejen pro přípravu vodou ředitelných nátěrů, ale i pro další aplikace, např. do papíru.

- 10 Při přípravě organicky povrchově upravených anorganických pigmentů podle vynálezu se postupuje způsobem popsaným ve zveřejněné PV 2562-96. Nejprve se připraví vodný roztok naftalensulfonanu sodného, přidá se k němu ethoxylovaný trimethylolpropan a tato směs se
vnáší do parního tryskového mlýnu ve formě aerosolu vytvořeného za aerobních podmínek přehřátou vodní parou za tlaku 0,2 až 2,0 MPa a při teplotě 250 až 350 °C. Za těchto podmínek
15 dojde k částečné pyrohydrolyze ethoxylovaného trimethylolpropanu s následným navázáním všech přítomných organických látek na povrch částic pigmentu. U arylsulfonátu k pyrohydro-
lytické transformaci za daných podmínek nedochází, avšak jeho vazba na povrch částic je velmi pevná. Přítomná sulfoskupina zajišťuje hydrofilní charakter částic a udílí jim souhlasný záporný
náboj, čímž omezuje sklon k aglomeraci. Popsaným způsobem povrchově upravená titanová
běloba má zlepšenou dispergovatelnost, což je podmíněno dvěma faktory: jednak vyšší
hydrofilností, a jednak potlačením aglomerace částic.

- 20 Z velké palety vyráběných typů alkoxylovaných polyolů jsou nejběžnější ethoxylovaný trimethylolpropan a pentaerytritol, které však ještě mohou obsahovat různý počet ethoxylových
jednotek. Pro úpravu pigmentů pro použití do vodou ředitelných nátěrových hmot a do papíru jsou nejvhodnější typy s menším počtem ethoxylových jednotek. Deriváty s větším počtem
ethoxylových jednotek mají při dispergaci sklon k pěnovosti.
- 25 Řešení podle vynálezu je možno využít pro zlepšení dispergovatelnosti ve vodou ředitelných systémech u titanové běloby a u dalších anorganických pigmentů, např. železitých. Popsané
příklady provedení osvětlují, ale nijak neomezuji rozsah předmětu vynálezu.

Příklady provedení

Příklad 1

- 30 Nejprve byl připraven vodný roztok obsahující 15 hmotn. % naftalensulfonanu sodného a 50 hmotn. % ethoxylovaného trimethylolpropanu o molekulové hmotnosti 270. Tento roztok byl
speciální tryskou dávkován v množství 12 kg/h do proudu přehřáté vodní páry (tlak 1,8 MPa, teplota 290 °C) a vytvořený aerosol byl veden do mikronizéru spolu s vysušenou titanovou
bělobou, která byla dávkována v množství 1800 kg/h. Získaný produkt měl vlhkost 0,34
35 hmotn. % a obsahoval 0,21 hmotn. % uhlíku.

Příklad 2

Pro srovnání byla postupem podle příkladu 1 připravena titanová běloba organicky upravená roztokem naftalensulfonanu sodného, který byl dávkován v množství 12 kg/h. Získaný produkt
měl vlhkost 0,36 hmotn. % a obsahoval 0,11 hmotn. % uhlíku.

40 Příklad 3

Pro srovnání byla postupem podle příkladu 1 připravená titanová běloba organicky upravená neředěným ethoxylovaným trimethylolpropanem (M.h. 270), který byl dávkován v množství
12 kg/h. Získaný produkt měl vlhkost 0,31 hmotn. % a obsahoval 0,38 hmotn. % uhlíku.

Příklad 4

Vlastnosti titanových bělob organicky upravených podle příkladů 1 až 3 byly porovnány s neupravenou výchozí bělobou. Byly provedeny následující zkoušky:

Latexová zkouška

- 5 Touto zkouškou se vizuálně hodnotí množství nerozdispergovaných shluků ve vodou ředitelném systému, a to hodnocením pomocí subjektivní stupnice 1 až 5. Dispergace se provádí v dispergační nádobce o průměru 80 mm pomocí laboratorní míchačky s průměrem míchadla 40 mm rychlostí 5200 ot/min. Směs 52 g pigmentu s 30 g destilované vody a 24 g vhodného standardního smáčedla se disperguje po dobu 30 sekund, přidá se 74 g polyvinylacetátu a disperguje
10 dalších 15 sekund. Směs se nanese nanášecím pravítkem se štěrbinou 0,12 mm na kladívkový papír a nechá zaschnout. Hodnocení se provádí vizuálně. Stupeň 1 představuje prakticky hladký nátěr bez nerozdispergovaného pigmentu, stupně 2 a 3 malé množství a stupně 4 a 5 velké množství nerozdispergovaných hrudek.

Bod smočení a bod tečení

- 15 Tyto veličiny charakterizují stav systému pigment-voda, kdy množství přidané vody právě stačí smočit částice pigmentu a udržet je pohromadě (bod smočení). Bod tečení je dán nejmenším množstvím vody, které vytvoří s pigmentem tekutou směs. Rozhodující pro hodnotu těchto veličin (mimo tvaru a velikosti částic) je právě stav povrchu pigmentu a především jeho hydrofilita. Vlastní test se provádí v porcelánové misce s 5 gramy pigmentu smočeného přídavkem 0,4 ml 5% vodného roztoku hexametafosfátu sodného. K této směsi se po kapkách za
20 stálého smíchávání pomocí tloučku přidává destilovaná voda. Bod smočení se dosáhne tehdy, když se vytvoří hmota, která se nabalí na tlouček, nedrobí se ani nerozmazává. Dalším přídavkem vody se dosáhne tekutosti, kdy pasta při shrnutí paletovacím nožem do středu misky a naklonění misky na 60° teče. Tento stav charakterizuje bod tečení. Výsledky zkoušek se
25 vyjadřují jako hodnoty hmotností přídavku vody (včetně hmotnosti přídavku hexametafosfátu sodného) přepočtené na 100 g pigmentu.

Dispergace metodou VÚSCH (Výzkumný ústav spotřební chemie)

- Při této zkoušce se 15 g titanové běloby převrství 45 g destilované vody předem ohřáté na 30 °C a míchá se mechanickým míchadlem až do úplného dispergování. Měří se čas (v minutách)
30 potřebný na dispergaci.

Dále byl subjektivně posuzován sklon k pěivosti během dispergace ve vodě a vzájemně porovnává rychlost sedimentace titanové běloby z vodní suspenze v odměrném válci. Nejvyšší rychlost sedimentace je označena číslem 1, nejnižší číslem 4.

- 35 Pro posouzení tendence k mostění materiálu byl standardní metodou podle ČSN změřen vnější synpý úhel (v úhlových stupních) u všech porovnávaných titanových bělob. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce:

Typ TB	Latexová zkouška	Bod smočení	Bod tečení	Dispergovatelnost	Pěna	Sedimentace	Synpý úhel
Neuprav.	4	25,99	28,47	12	malá	1	28,4
Příklad 1	1	23,90	26,61	1	žádná	4	26,1
Příklad 2	2	24,78	27,42	2	žádná	3	27,0
Příklad 3	2	24,10	26,97	4	zřetelná	2	27,9

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Anorganický pigment se zlepšenou dispergovatelností zejména ve vodou ředitelných systémech, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje 0,05 až 2,0 hmotn. % alkoxylovaného polyolu a/nebo produktů jeho pyrohydrolyzy a/nebo 0,01 až 1,0 hmotn. % arylsulfonátu, vztaženo na hmotnost pigmentu.
2. Anorganický pigment podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že jde o titanovou bělobu anatasového nebo rutilového typu s nebo bez anorganické povrchové úpravy.
3. Anorganický pigment podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že jde o železitý a/nebo železnatý pigment na bázi oxo- a/nebo hydroxo- sloučenin s nebo bez anorganické povrchové úpravy.
4. Anorganický pigment podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že jako alkoxylovaný polyol se použije ethoxylovaný trimethylolpropan nebo pentaerytritol.
5. Anorganický pigment podle nároků 1 až 4, **v y z n a ě n ý t í m**, že jako arylsulfonát se použije naftalensulfonan sodný nebo jeho alkylderiváty, resp. hydroxyalkylderiváty.

Konec dokumentu
