

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782407 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **782407**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **04.08.1978**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.08.1978**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.02.1979**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.08.1977 DE 2738538

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Linden, Heinrich, SAKSA, (DE)

2 •Rutzen, Rutzen, SAKSA, (DE)

3 •Horst, Wegemund, SAKSA, (DE)

4 •Bernd, Bernd, SAKSA, (DE)

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Pigmentin dispergointi

Dispergering av pigment

25
Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf
Länsi-Saksa

DISPERGOITAVISSA OLEVAT EPÄORGAANISET PIGMENTIT TAI TÄYTEAINEET
SEKÄ MENETELMÄ NIIDEN VALMISTAMISEKSI - DISPERGERBARA OORGANISKA
PIGMENT ELLER FYLLMEDEL SAMT FÖRFARANDE FÖR DESS FRAMSTÄLLNING

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat dispergoitavissa olevat epä-
orgaaniset pigmentit tai täyteaineet sekä menetelmä niiden val-
mistamiseksi.

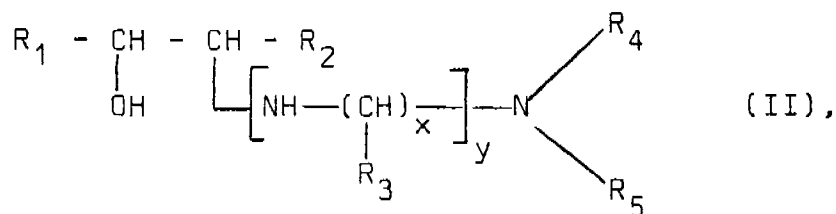
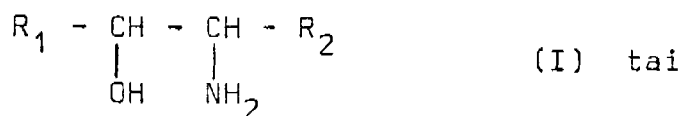
Pigmenttien ja täyteaineiden dispergointi orgaanisiin ja vesipi-
toisiin väliaineisiin, so. pigmenttiprimäärihiukkasista syntynei-
den agglomeraattien hajottaminen, on välttämätön työvaihe valmis-
tettaessa siveltäviä tms. pigmentoituja päällyksaineita, ja tähän
kuluva aika ja energia muodostavat huomattavan kustannustekijän.
Dispergointityövaihe suoritetaan mekaanisesti käyttämällä erilai-
sia koneita kuten vaivauskonetta, valssituolia ja kuulamylllyä.
Jotta tämä työvaihe saataisiin lyhenemään, käsitellään pigmentte-
jä tai täyteaineita orgaanisilla yhdisteillä, jotka pienentävät

Henkel

pintajännitystä pigmenttihiukkasen ja orgaanisen tai vesipitoisen väliaineen kesken, millä tavoin saadaan pigmentin dispergoituminen helpommaksi. Sen vaikutus tulee tällöin mahdollisuuksien mukaan rajoittumaan ainoastaan paremmaksi saatuun dispergoitumiseen ilman haitallisia sivuvaikutuksia.

US-patenttijulkaisusta 1 722 177 on jo aikaisemmin tunnettua, että epäorgaanisia pigmenttejä ja täyteaineita voidaan käsitellä steariinihappojen ja hartsihappojen sekä niiden ammoniumsaippuoiden kanssa, jotta niiden dispergoitumiskykyä saataisiin parannetuksi. Samaa tarkoitusta palvelevat ranskalaisen patenttijulkaisun 1 276 739 mukaan trietanoliamiini tai sen suolat. Lisäksi on tähän saakka ehdotettu alifaattisia amiineja käytettäväksi aineina dispergoituvuuden parantamiseksi. Valittaessa lisättäviä aineita tulee ottaa huomioon, että monet lisäaineista ovat lakalle vieraita tuotteita, jotka halutun dispergoitumisvaikutuksen ohella omaavat myös monia haitallisia ominaisuuksia kuten veteen liukenevuus ja emulgoitumiskyky. Monet niistä aiheuttavat haitallisia sivuvaikutuksia kuten kiillon häviäminen valmiissa päällysteessä sekä kuivumisen hidastuminen valmistettaessa kalvoja.

Nyt on tehty se havainto, että epäorgaanisten pigmenttien tai täyteaineiden dispergoituvuutta orgaanisissa ja vesipitoisissa väliaineissa voidaan parantaa huomattavassa määrin käsittelemällä pigmentit tai täyteaineet 0,1-5 painoprosentilla, sopivimin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanoliseosta, jonka yleinen kaava on



jossa kaavassa R_1 ja R_2 tarkoittavat alkyyliryhmää, jossa on 1-21 hiiliatomia, jolloin hiiliatomien summa ryhmissä R_1 ja R_2 on 6-22, R_3 on vety tai metyyliryhmä, jolloin yhtä alkyleeniryhmää kohti voi olla enintään yksi metyyliryhmä, R_4 ja R_5 , jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, tarkoittavat vetyä, alkyyliryh-

800112

mää, jossa on 1-4 hiiliatomia, tai oksialkyyli-ryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, x on kokonaisluku 2-6 ja y on kokonaisluku 1, 2 tai 3, valmistuksessa syntyvän seoksen muodossa, jossa molekyylin ketjun pituus vaihtelee rajoissa 8-24 hiiliatomia ja jossa visinaaliset substituentit ovat statistisesti kautta ketjun jae-
tut, tai aminoalkanoliseoksen suoloja, varsinkin orgaanisten happojen muodostamia suoloja, oksialkylointituotetta, varsinkin etyleenioksidilla ja/tai propyleenioksidilla saatua oksialkylointituotetta, tai kvaternisointituotetta.

Keksinnön mukaan lisättävien aminoalkanoliseosten valmistus tapahtuu olefiiniseoksista, joissa on 8-24 hiiliatomia ja statis-
tisesti jakautuneita sisäisiä kaksoissidoksia. Tällaiset olefiiniseokset ovat sinänsä tunnettuja. Niitä voidaan valmistaa esimerkiksi suorittamalla katalyyttinen dehydraus tai klooraus/de-
hydroklooraus sellaisiin yhdisteisiin, jotka ovat C_8-C_{24} -parafiinejä, ja suorittamalla tämän jälkeen sisäisten mono-olefiinien selektiivinen ekstraktio. Kuitenkin voidaan käyttää myös tämänkaltaisten olefiinien seoksia tyydyttyneiden hiilivetyjen kanssa, joita syntyy valmistettaessa näitä olefiineja.

Sisäisiä mono-olefiinien fraktioita, joissa on suuri pitoisuus lineaarisia $C_{11}-C_{14}$ - tai $C_{15}-C_{18}$ -olefiinejä, ja varsinkin sellaisia, joissa on seuraavassa esitetty ketjunpituuden jakautuma, voidaan käyttää tässä yhteydessä edullisesti.

a) Fraktio $C_{11}-C_{14}$ (Jakautuma painoprosentteina)

C_{11} -olefiinia	n. 22
C_{12} "	n. 30
C_{13} "	n. 26
C_{14} "	n. 22

b) Fraktio $C_{15}-C_{18}$

C_{15} -olefiinia	n. 26
C_{16} "	n. 35
C_{17} "	n. 31
C_{18} "	n. 6

Ketjun pituuden suhteellinen jakautuma voi kuitenkin myös poiketa edellä esitetystä.

K. D. 1002

Keksinnön mukaisten tuotteiden valmistamiseksi käytetään olefiiniseoksia lähinnä sinänsä tunnetuilla menetelmillä, esimerkiksi peretikkahapolla, epoksidoituina.

Keksinnön mukaan lisättävien, kaavan (I) mukaisten tuotteiden valmistamiseksi saatetaan saadut epoksidiseokset reagoimaan ammoniakin kanssa veden läsnäollessa korotetuissa lämpötiloissa ja korotetussa autoklaavipaineessa.

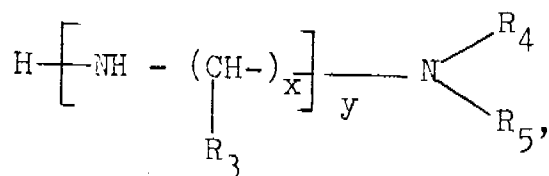
Ammoniakkia käytetään 5-20-kertaisena ja sopivimmin 10-15-kertaisena molaarisena ylimääränä laskettuna lisätyn epoksidiseoksen painosta, kun taas vettä lisätään 1-20-kertaisena ja sopivimmin 5-15-kertaisena molaarisena ylimääränä, tällöinkin laskettuna epoksidiseoksen määrästä.

Reaktio toteutetaan sekoittamalla varustetussa autoklaavissa lämpötiloissa 160°-220°C, sopivimmin 190°-210°C, jolloin paine saavuttaa arvot n. 40-150 baaria.

Ajan tarve reaktion toteuttamiseksi voi olla 0,25-10 tuntia ja sopivimmin 0,5-1 tuntia.

Reaktioseoksen jatkokäsittely tapahtuu jakamalla seos tuotefaasiksi ja ammoniakki/vesifaasiksi ja ottamalla tuotefaasi talteen ja puhdistamalla se tunnetuilla menetelmillä, esimerkiksi tislamalla.

Keksinnön mukaan lisättävien aminoalkanoli-seosten, joiden kaava on (II), valmistamiseksi saatetaan saadut epoksidiseokset reagoimaan di-, tri- tai tetramiiniin kanssa, joiden yleinen kaava on



jossa R_3 , R_4 , R_5 , x ja y tarkoittavat samaa kuin edellä.

Amiinyhdisteinä, jotka ovat soveliaita reaktiota varten, tulevat kysymykseen esimerkiksi etyleenidiamiini, 1,3-propyleenidi-

702617

amiini, heksametyleenidiamiini, N-metyyli-1,2-propyleenidiamiini, N, N-dietyleenidiamiini, N, N-dimetyyli-1,3-propyleenidiamiini, N-propyyliheksametyleenidiamiini, N-etanoli-etyleenidiamiini, N, N-dietanolietyleenidiamiini, dietyleenitiramiini, di-1,3-propyleenitriamiini, di-1,2-propyleenitriamiini, di-heksametyleenitriamiini, N, N-dimetyylidietyleenitriamiini ja N-etyyli-di-1,3-propyleenitriamiini sekä trietyleenitetramiini.

Amiineja lisätään 1.0-15-kertaisina molaarisina määrinä laskettuna epoksidiseoksen määrästä, ja niitä voidaan käyttää, sikäli kun ne ovat huoneen lämpötilassa nestemäisiä, samanaikaisesti myös liuottimina. Mahdollisesti voidaan käyttää lisäksi myös jotakin muuta katalyyttisesti vaikuttavaa liuotinta, kuten esimerkiksi vettä, etanolia tai glyserolia.

Reaktio suoritetaan lämpötila-alueella 100°-230°C, esimerkiksi siinä lämpötilassa, jossa käytetty amiini tai liuotin kiehuu pystyjähdyttimen alla. Mikäli di- tai triamiinin kiehumispiste on pienempi kuin vaadittava reaktiolämpötila tai mikäli pienemmässä lämpötilassa kiehuva katalyyttiä täytyy lisätä, voidaan reaktio suorittaa myös autoklaavissa lämpötiloissa 150°-230°C paineen alaisena.

Keksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan tapahtuu reaktio amiinien kanssa, joissa ryhmät R_4 ja R_5 eivät ole vetyjä, myös ilman paineen käyttöä, mikäli niiden kiehumispisteet ovat pienempiä kuin haluttu reaktiolämpötila. Epoksidiseokseen lisätään tällöin 0,1-0,5 moolia glyseriiniä tai glykolia laskettuna epoksidiseoksen määrästä, jolloin reaktiolämpötila on 150°-220°C, ja pienemmässä lämpötilassa kiehuva diamiinia lisätään hitaasti 1,0-1,5-suuruusina molaarisina määrinä laskettuna lisätyn epoksidiseoksen määrästä siten, että lämpötila ei pienene enempää kuin 10-20°C verrattuna alunperin säädettyyn reaktiolämpötilaan. Tämän jälkeen annetaan seoksen kiehua vielä 1-2 tuntia pystyjähdytinkiehumislämpötilassa. Reaktion päätyttyä poistetaan katalyytti pesemällä se vedellä tai tislaamalla se pois.

Ajan tarve reaktion toteuttamiseksi voi vaihdella laajoissa rajoissa ja se on n. 1-50 tuntia sekä sopivimmin 1-5 tuntia.

782407

Reaktioseoksen jatkokäsittely voidaan suorittaa tunnetuilla tavoilla, esimerkiksi tislamalla.

Keksinnön mukaan lisättävät aminoalkanoliseoksen suolat alifaattisten karbonihappojen kanssa, joissa on 2-24 hiiliatomia, kuten esimerkiksi etikkahappo, voihapo, kapronihappo, lauriinihappo, palmitiinihappo, beheenihapo, myristoleiinihappo, öljyhappo, soijaöljyrasvahappo, linolihapo ja maitohappo, voidaan valmistaa käyttämällä jotakin soveliaista menetelmää. Tällöin ovat edullisia voihaapon, kapronihaapon ja soijaöljyrasvahaapon suolat.

Keksinnön mukaan lisättäviä aminoalkanoliseoksen oksalkylointituotteita valmistetaan tunnetuilla menetelmillä saattamalla alkyleenioksidit liittymisreaktioon alkalisten katalyyttien läsnäollessa. Tällöin on kysymyksessä ennen kaikkea etyleenioksidin ja/tai 1,2-propyleenioksidin liittymisreaktio, sopivimmin kuitenkin etyleenioksidin. Oksalkyloitumisaste voi vaihdella laajoissa rajoissa ja se on kysymyksen ollessa esimerkiksi etyleenioksidista rajoissa 2-50, sopivimmin kuitenkin 5-35 moolia etyleenioksidia kutakin moolia kohti aminoalkanolia.

Keksinnön mukaan lisättäviä aminoalkanoliseosten kvaternisointituotteita voidaan valmistaa tunnetuilla tavoilla saattamalla višinaaliset hydroksiamiinit reagoimaan esimerkiksi bentsyylikloridin, etyleenibromidin, metyylikloridin ja dimetyylisulfaatin kanssa.

Suorittehtaessa keksinnön mukaisesti epäorgaanisten pigmenttien ja täyteaineiden käsittelyä dispergoitavuuden parantamiseksi orgaanisissa tai vesipitoisissa väliaineissa lisätään aminoalkanoliseoksia, niiden suoloja, oksalkylointituotteita tai kvaternisointituotteita määrissä 0,1-5 painoprosenttia ja sopivimmin 0,2-2 painoprosenttia laskettuna päällystettävän pigmentin tai päällystettävän täyteaineen määrästä. Päällystämisen toteuttamista varten on tämä määrä myös se määrä, joka on levitettävä pigmentille tai täyteaineelle.

Alusaineiksi soveltuvat useimmat epäorgaaniset pigmentit ja täyteaineet. Erityisen hyviä tuloksia on saavutettu käyttämällä titaanidioksidipigmenttejä ja rautaoksidipigmenttejä keksinnön

762417

mukaisella käsittelyllä. Päällystäminen keksinnön mukaan käytettävillä aminoalkanoliseoksilla, niiden suoloilla, oksalkylointituotteilla sekä myös kvaternisointituotteilla voidaan toteuttaa sekä pigmentinvalmistuksen puitteissa, esimerkiksi suoritettaessa jauhatusprosessia kuulamyllyllä, tankomyllyllä, höyraysuihkumyllyllä nestemäisessä pigmenttisuspensiossa, käsittelemällä kosteaa pigmenttisuodatuskakkua, että myös käsittelemällä jo valmiita pigmenttiä tai täyteainetta. Tällöin on merkityksetöntä, onko pigmenteille jo aikaisemmin suoritettu epäorgaaninen jälkikäsittely, kuten on laita usein käsiteltäessä titaanidioksidia saostettaessa sitä aluminiumoksidista ja/tai piidioksidista.

Keksinnön mukaisessa käytössä epäorgaanisten pigmenttien ja täyteaineiden käsittelemiseksi voidaan käyttää aminoalkanoliseoksia, niiden suoloja tai oksalkylointituotteita ja kvaternisointituotteita joko sellaisinaan, vesisuspensioina, mahdollisesti sopivien tensidien läsnäollessa tai myös liuotettuina orgaanisiin liuottimiin.

Käytettäessä myös tensidejä keksinnön mukaan käytettävien aminoalkanoliseosten sekä niiden johdannaisten vesipitoisten suspensioiden valmistamiseksi on erityisesti pidettävä huolta siitä, että lisättävillä tensideillä ei ole mitään haitallisia vaikutuksia sivelyaineiden ominaisuuksiin ja niistä valmistettujen kalvojen ominaisuuksiin.

Keksintöä havainnollistetaan lähemmin seuraavissa esimerkeissä, joiden tarkoituksena ei kuitenkaan ole rajoittaa keksinnön suoja-
piiriä.

Esimerkki 1

Päällystettävänä pigmenttinä käytettiin erästä sulfaattimenetelmällä valmistettua, aluminiumoksidilla epäorgaanisesti jälkikäsiteltyä titaanidioksidia, joka oli rutiilimuodossa (kaupallinen tuote "Bayertitan R-U-2"). Orgaaniseen päällystykseen käytettiin seosta, jossa oli sellaisia visinaalisia olefiineja, joissa oli statistisesti jakautuneista sisäisistä kaksoissidoksista johdettuja hydroksiamiineja, joiden alkyyliketjun pituus oli C_{15} - C_{18} , jolloin valmistustapa oli seuraava:

200007

Autoklaaviin pantiin 14,9 kg (0,828 kmol) vettä, 14,1 kg (0,829 kmol) nestemäistä ammoniakkia ja 16,2 kg (0,0552 kmol) i-C_{15/18}-epoksidia. Tämä seos lämmitettiin sekoittamalla 200°C ja sitä pidettiin kaksi tuntia tässä lämpötilassa. Tällöin syntyi 90 baarin paine. Kun seos oli jäähdytetty lämpötilaan 50°C, poistettiin vesipitoinen faasi ja siirrettiin sivuun, minkä jälkeen amiinifaasi kuivattiin 1 torrin paineessa ja lämpötilassa 150°C. Saanti oli 14,9 kg eli 87,1 % teoreettisesta, AZ 200; OHZ 406; EpOZ 0,1.

Titaanidioksidin päällystäminen tapahtui käyttämällä liuosta, jossa oli 0,7 g saatua hydroksi-amiiniseosta sekoitettuna 20 g:aan etanolia ja 180 g:aan kevytbensiiniä, jonka kiehumisalue oli 60-95°C.

100 g titaanidioksidia sekoitettiin 200 g:an kanssa tätä liuosta puoli tuntia tehokkaasti, minkä jälkeen liuotin tislattiin pois noin 80°C lämpötilassa käyttämällä tyhjää (vesisuihkupumpulla aikaansaattua).

Tällä tavoin päällystettyä pigmenttiä testattiin seuraavassa esitettävällä menetelmällä, jolloin vertailun vuoksi käytettiin myös käsittelemätöntä titaanidioksidia.

Dispergointi toteutettiin 250 ml:n vetoisessa laajakaulapullossa, johon oli pantu 75 g lasiheleä, joiden halkaisija oli 3 mm, jolloin käsittelyaika oli 60 min ravistelukoneessa (ns. Paint Conditioner, tyyppi 5100, firma Red Devil/USA), jolloin dispergointiseokset olivat seuraavat.

Dispergointilisäys tai lakka a) b) (sokea koe)

Titaanidioksidia	13,125 g	13,000 g
Päällystysaineen määrä prosentteina pigmenttiä kohti laskettuna	0,7	ei lainkaan
Ilmakuiva alkydihartsia, jossa on 48 % öljyä, 55 prosenttina k yleeni-testibensiini-seoksessa (=kaupallinen tuote Alkydial F 48, firma Bayer)	24,0 g	24,0 g
Testibensiiniä	10,0 g	10,0 g
Ksyleeniä	1,4 g	1,4 g

2007467

Kaikki nämä seokset lakattiin 80 g:lla seuraavaa seosta samalla sekoittaen valmiiksi väriksi.

72,0	g	alkydihartsia (kuten yllä)
2,0	g	testibensiiniä
1,4	g	ksyleeniä
1,0	g	silikoniöljyä (1 % ksyleenissä - tyyppi AK 35, toiminimi Wacker)
1,46	g	lyijyoktoattia (24 % Pb)
0,46	g	kobolttioktoattia (6 % Co)
0,28	g	mangaanioktoattia (6 % Mn)
1,4	g	metyyli-etyyliketoksiinia (55 % testibensiinissä)
80,0	g	

Tällä tavoin saatuihin lakkoihin lisättiin 14,2 g seuraavia dispergoituja mustatahnoja, minkä jälkeen suoritettiin homogenointi.

18	g	nokea (lampun nokea 101, Degussa - ns. Lamp Black)
180	g	alkydihartsia (kuten edellä)
60	g	testibensiiniä
26	g	ksyleeniä

Sävytettyjä lakkoja levitettiin vetoviivaimella 100 µm:n vahvuiseksi kerrokseksi lasilevyille ja kuivauksen jälkeen määritettiin remissioarvo käyttämällä värimittauslaitetta PM Q II, toiminimi C. ZEISS, jolloin aallonpituus oli 420 nm. Suurempi remissioarvo on yhdentekevä suuremman vaalennuskyvyn kanssa, mikä johtuu valkopigmentin paremmasta dispergoitumisesta. Vertailukoetta varten käytettiin titaanidioksidia, jossa oli 0,7 % kookosamiinia (AZ=285) päällysteenä, jolla tuotteella testi suoritettiin (viite: c).

Saatiin seuraavat remissioarvot:

Lakka	Päällyste	Remissioarvo, 420 nm
a)	0,7 hydroksiamiinia	31,4
b)	ei lainkaan (sokea koe)	30,8
c)	0,7 kookosamiinia (vertailukoe)	31,0

202402

Saaduista arvoista on todettavissa, että käytettäessä päällystettä, jossa oli 0,7 % keksinnön mukaista hydroksiamiinia, saavutettiin vaaleuden huomattava parantuminen ja myös dispergoituvuuden lisääntyminen. Vertailukokeessa käytetyllä kookosamiinilla on sitä vastoin ainoastaan vain vähäinen tehokkuus.

Esimerkki 2

21,8 kg (0,207 kmol) teknillistä dietanoliamiinia lisättiin tyypivirrassa käyttämällä 200°C lämpötilaa 37,4 kg:aan (0,173 kmol) i-C_{11/14}-epoksidia 30 min kuluessa. Seosta pidettiin 4 tuntia sitä tehokkaasti sekoittaen lämpötilassa 200°C, minkä jälkeen suoritettiin tislauksen siten, että saatiin 8,1 kg esitislattua 2 torrin paineessa, jolloin tislattavan seoksen lämpötila oli 180°C. Saanti oli 49,5 kg eli 89 % teoreettisesta; AZ 197.

Esimerkissä 1 esitetyn mukaisesti päällystettiin rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia 0,7 painoprosentilla saatua hydroksiaminiseosta, minkä jälkeen suoritettiin testaus.

Remissioarvo, 420 µm, oli 32,4 (sokean kokeen arvo 30,8)

Esimerkki 3

750 g (2,8 mol) i-C_{15/18}-epoksidia kuumennettiin tyypivirrassa ja sekoittaen lämpötilaan 220°C, minkä jälkeen siihen lisättiin pisaroittain 29 g (0,25 mol) heksametyleenidiamiinia 30 minuutin kuluessa. 17 tunnin pituisen reaktioajan kuluttua tislattiin ylimäärä epoksidia pois, jolloin nesteen lämpötila oli 212°C ja paine 0,5 mbaaria. Saanti oli 153 g eli 93,9 % teoreettisesta, AZ 191.

Esimerkissä 1 selostetulla tavalla päällystettiin rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia 0,8 painoprosentilla saatua hydroksiaminiseosta, minkä jälkeen suoritettiin testaus.

Remissioarvo, 420 µm, oli 31,5 (sokea koe 30,8).

Esimerkki 4

20.11.17

285,1 g (1 mol) esimerkin 2. mukaan valmistettua hydroksiamiiniseosta sekoitettiin 2,4 g:aan 30-prosenttista metanolista natrium-metylaattiliuosta, seos kuumennettiin lämpötilaan 100°C ja sitä evakuoitiin lyhyen aikaa metnanolin poistamiseksi. Tämän jälkeen lisättiin 220 g (5 mol) etyliseenioksidia, ja seosta pidettiin 3 tuntia lämpötilassa 158°C, jolloin lopullinen paine saavutti arvon 5 baaria ylipainetta. Ssaanti oli 505 g, AZ 118.

Esimerkissä 1 selostetulla tavalla päällystettiin rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia 0,5 painoprosentilla saatua hydroksiamiiniseoksen oksietylointituotetta, minkä jälkeen suoritettiin testaus.

Remissioarvo oli aallonpituudella 420 μm 31,5 (sokean kokeen arvo 30,8).

Esimerkki 5

208,5 g (1 mol) esimerkin 1. mukaan valmistettua hydroksiamiiniseosta neutraloitiin 278 g:lla (1 mol) soijaöljystä valmistettua rasvahappoa (SZ=202, JZ=140).

Esimerkissä 1 selostetulla tavalla päällystettiin rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia 0,1 painoprosentilla näin saatua hydroksiamiiniseoksen rasvahappoisista suolaa, minkä jälkeen suoritettiin testaus.

Päällystetyllä pigmentillä saatiin aallonpituudella 420 μm remissioarvo 31,5 (sokea koe 30,8).

Esimerkki 6

Esimerkin 4 mukaan valmistettua hydroksiamiiniseoksen oksietylointituotetta levitettiin esimerkissä 1 selostetulla tavalla 1 painoprosentti kaupallisesti saatavan, sinertävän rautaoksidipunan (tyyppi 120 F, firma Bayer AG) pinnalle.

Dispergoitavuuden testaus suoritettiin seuraavassa esitettävällä tavalla:

782407

a) Kirjavan tahnan valmistus

Dekantterilasiin, jonka vetoisuus oli 250 ml ja halkaisija 6 cm ja korkeus 11 cm, pantiin 100 g vesiliuosta, jossa oli 1 % hydroksietyyliiselluloosaa (Natrosol 250 HR, firma HERCULES), 60 g päällystettävää pigmenttiä, minkä jälkeen seosta sekoitettiin käsin lasisauvalla.

Dispergointia varten käytettiin sekoitinta, jonka sekoitus-akselissa oli hammastettu levy, jonka halkaisija oli 4 cm. Tämä sijoitettiin noin 1 cm korkeudelle dekantterilasin pohjasta keskeisesti pigmenttipastaan. Dispergointia suoritettiin 5 min kierrosluvun ollessa 1200 kierrosta minuutissa.

b) Dispersiovärin valmistus

45 g vettä

45 g metyylihydroksipropyyliselluloosaa, 2 % vedessä (tyyppi Culminal PK 82, Henkel)

8 g natriumheksametafosfaattia, 10 % vedessä

140 g titaanidioksidia (tyyppi RN 56, Kronos Titangesellschaft, Leverkusen)

12 g kalsiittia (tyyppi BLP2, Omya, Köln)

18 g mikrotalkkia (tyyppi AT extra, Norwegian Talc)

320 g raskassälpää (tyyppi EWO 423, normaali, R. Alberti, Bad Lauterberg)

1 g säilöntäainetta (Dehygant B. Henkel)

3 g vaahtoamisen estoaainetta (Dehydran C, Henkel)

12 g etyyli glykolia setaattia

dispergoitiin käyttämällä pikasekoitinta (tyyppi Dissolver) 20 minuuttia kierrosluvun ollessa 5000 kierrosta minuutissa, minkä jälkeen sekoituksen alaisena olevaan seokseen lisättiin

350 g vesipitoista tekoainedispersiota (53 prosenttinen dispersio, jossa oli vinyylisetaatin kopolymeeriä, Mowilith DM 5, Hoechst)

45 g metyylihydroksipropyyliselluloosa-liuosta (kuten edellä).

70007

c) Sävytys

100 g dispersioväriä b) ja 10 g kirjavaa tahnaa a) sekoitettiin tehokkaasti keskenään 250-ml-tekoainedekanttterilassissa käsin käyttämällä lasisauvaa. Sävytettyä väriainetta levitettiin käyttämällä levityslaatikkoa 150 µm:n vahvuiseksi kerrokseksi ja 6 cm:n levyiseksi liuskaksi lasilevyille.

Samalla tavoin meneteltiin käyttämällä käsittelemätöntä rautaoksidipunaa.

Kalvon kuivauksen jälkeen määritettiin sen remissioarvo käyttämällä värimittauslaitetta PM Q II (firma C. ZEISS) aallonpituuden ollessa 420 nm. Pienempi remissioarvo on yhdentekevä verrattuna kirjavan tahnan suurempaan värjäyskykyyn. Saatiin seuraavat remissioarvot:

päällystetty rautaoksidipuna	= 22,4
päällystämätön rautaoksidipuna	= 23,8

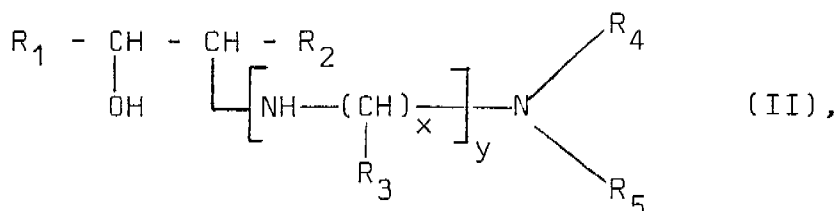
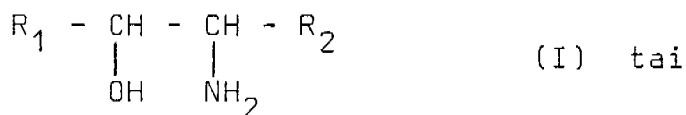
Esimerkki 7

Esimerkin 2 mukaisella tavalla valmistettiin ensin teknillisestä monoetanoliamiinista ja i-C_{11/14}-epoksidista vastaavaa hydroksiamiiniseosta. Tämä hydroksiamiiniseos saatettiin tämän jälkeen reagoimaan esimerkissä 4 selostettujen ohjeiden mukaan 35 moolin kanssa etyleenioksidia yhtä moolia kohti hydroksiamiinia. Näin saatu hydroksiamiiniseoksen oksietylointituote levitettiin esimerkissä 1 selostetulla tavalla 1,2 painoprosentin suuruisena määränä kaupasta saatavan, sinertävän rautaoksidipunan (tyyppi 120, firma Baer AG) pinnalle. Dispergoitavuuden testaus tapahtui käyttämällä dispersioväriä, kuten esimerkissä 6 on selostettu. Kalvon kuivauksen jälkeen oli remissioarvo aallonpituudella 420 µm päällystetylle rautaoksidipunalle 21,9 sekä päällystämättömälle 23,8.

PATENTTIVAATIMUKSET

2b

1. Dispergoitavissa olevat epäorgaaniset pigmentit tai täyteaineet, t u n n e t t u siitä, että pigmentit tai täyteaineet on käsitelty 0,1-5 painoprosentilla, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanoliseosta, jonka yleinen kaava on



jossa kaavassa R_1 ja R_2 tarkoittavat alkyyliryhmää, jossa on 1-21 hiiliatomia, jolloin hiiliatomien summa ryhmissä R_1 ja R_2 on 6-22, R_3 on vety tai metyyli-ryhmä, jolloin yhtä alkyleeni-ryhmää kohti voi olla enintään yksi metyyli-ryhmä, R_4 ja R_5 , jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, tarkoittavat vetyä, alkyyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, tai oksialkyyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, x on kokonaisluku 2-6 ja y on kokonaisluku 1, 2 tai 3, valmistuksessa syntyvän seoksen muodossa, jossa molekyylin ketjun pituus vaihtelee rajoissa 8-24 hiiliatomia ja jossa visinaaliset substituentit ovat statistisesti kautta ketjun jaetut, tai aminoalkanoliseoksen suoloja, varsinkin orgaanisten happojen muodostamia suoloja, oksialkylointituotetta, varsinkin etyleenioksidilla ja/tai propyleenioksidilla saatua oksialkylointituotetta, tai kvaternisointituotetta.

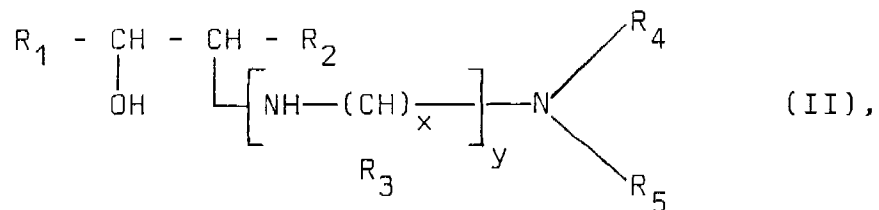
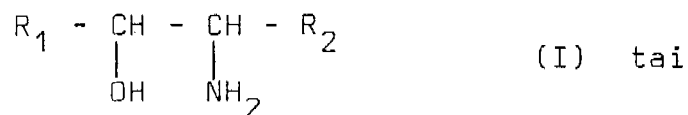
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen epäorgaaninen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että pigmentti on titaanidioksidi, joka on käsitelty 0,1-5 paino-prosentilla, sopivimmin 0,2-2 paino-prosentilla aminoalkanoliseosta tai sen suoloja, oksialkylointi-tuotetta tai kvaternisointituotetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen epäorgaaninen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että pigmentti on rautaoksidipigmentti,

700000

joka on käsitelty 0,1-5 painoprosentilla, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanoliseosta tai sen suoloja, oksialkylointituotetta tai kvaternisointituotetta.

4. Menetelmä dispergoitavissa olevan epäorgaanisen pigmentin tai täyteaineen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään 0,1-5 painoprosentilla, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanoliseosta, jonka yleinen kaava on



jossa kaavassa R_1 ja R_2 tarkoittavat alkyyli ryhmää, jossa on 1-21 hiiliatomia, jolloin hiiliatomien summa ryhmissä R_1 ja R_2 on 6-22, R_3 on vety tai metyyli ryhmä, jolloin yhtä alkyleeni-ryhmää kohti voi olla enintään yksi metyyli ryhmä, R_4 ja R_5 , jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, tarkoittavat vetyä, alkyyli ryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, tai oksialkyyli ryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, x on kokonaisluku 2-6 ja y on kokonaisluku 1, 2 tai 3, valmistuksessa syntyvän seoksen muodossa, jossa molekyylin ketjun pituus vaihtelee rajoissa 8-24 hiiliatomia ja jossa visinaaliset substituentit ovat statistisesti kautta ketjun jaetut, tai aminoalkanoliseoksen suoloja, varsinkin orgaanisten happojen muodostamia suoloja, oksialkylointituotetta, varsinkin etyleenioksidilla ja/tai propyleenioksidilla saatua oksialkylointituotetta, tai kvaternisointituotetta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanoliseoksen suoloilla, jotka on saatu 2-24 hiiliatomia käsittävillä alifaattisilla karbonihapoilla.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään suoloja, jotka on saatu voihapolla, kapronihapolla tai soijaöljyrasvahapoilla.

7601162

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanoli-seoksen oksietylointituotteella, joka on etyleenioksidin liitosreaktiotuote, jonka oksialkylointiaste on 2-50, sopivimmin 5-35 moolia etyleenioksidia kutakin moolia kohti aminoalkanolia.

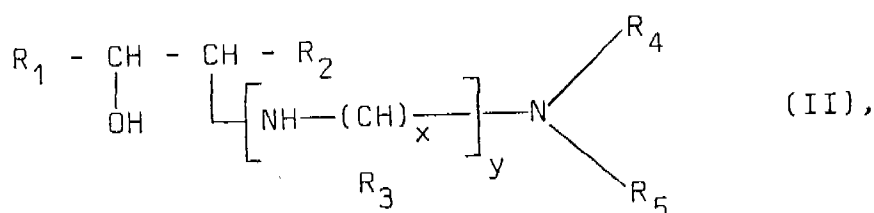
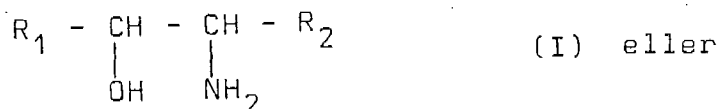
8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanoli-seoksen kvaternisointituotteella, joka on valmistettu aminoalkanoliseoksen reaktiolla bentsyylikloridin, etyylibromidin, metyylikloridin tai dimetyylisulfaatin kanssa.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 4-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmenttinä käytetään titaanidioksidia.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 4-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmenttinä käytetään rautaoksidipigmenttiä.

PATENTKRAV

1. Dispergerbara oorganiska pigment eller fyllnadsämnen, k ä n n e t e c k n a d e därav, att pigmenten eller fyllnadsämnena har behandlats med 0,1-5 viktprocent, lämpligast 0,2-2 viktprocent aminoalkaliblandning, vars allmänna formel är



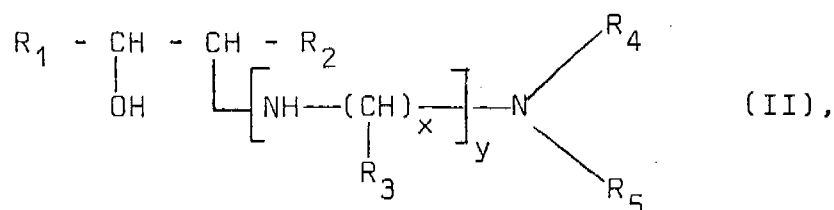
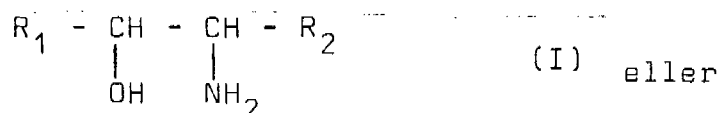
i vilken R_1 och R_2 avser en alkylgrupp, som har 1-21 kolatomer, varvid summan av kolatomerna i grupperna R_1 och R_2 är 6-22, väte eller en metylgrupp, varvid det för varje alkylengrupp kan finnas högst en metylgrupp, R_3 är väte eller en metylgrupp, varvid det för varje alkylengrupp kan finnas högst en metylgrupp, R_4 och R_5 , vilka kan vara lika eller olika, avser väte, en alkylgrupp med 1-4 kolatomer eller en oxialkylgrupp med 1-4 kolatomer, x är ett heltal 2-6 och y är ett heltal 1, 2 eller 3, i form av en vid framställningen uppkommen blandning, varvid molekylkedjans längd varierar inom gränserna 8-24 kolatomer och där de visinala substituenterna är statistiskt fördelade utmed hela kedjan, eller salter av aminoalkanolblandningar, speciellt salter bildade av organisk syra, oxialkyleringsprodukter, speciellt med etylenoxid och/eller propylenoxid erhållen oxialkyleringsprodukt eller kvaterniseringsprodukt.

2. Oorganiskt pigment enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet är titandioxid, som är behandlat med 0,1-5 viktprocent, lämpligast 0,2-2 viktprocent aminolakanolblandning eller dess salter, oxialkyle-

ringsprodukter eller kvaterniseringsprodukter.

3. Oorganiskt pigment enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet är ett järnoxidpigment, som är behandlat med 0,1-5 viktprocent, lämpligast 0,2-2 viktprocent aminoalkanolblandning eller dess salter, oxialkyleringsprodukter eller kvaterniseringsprodukter.

4. Förfarande för framställning av ett dispergerbart oorganiskt pigment eller fyllnadsämne, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet eller fyllnadsämnet behandlas med 0,1-5 viktprocent, lämpligast 0,2-2 viktprocent aminoalkanolblandning, vars allmänna formel är



där R_1 och R_2 avser en alkylgrupp som har 1-21 kolatomer, varvid kolatomernas summa i grupperna R_1 och R_2 är 6-22, R_3 är väte eller en metylgrupp, varvid det för varje alkylengrupp kan finnas högst en metylgrupp, R_4 och R_5 , vilka kan vara lika eller olika, avser väte, en alkylgrupp med 1-4 kolatomer eller en oxialkylgrupp, som har 1-4 kolatomer, x är ett heltal 2-6 och y är heltalet 1, 2 eller 3, i form av en vid framställningen uppkommen blandning, varvid molekylkedjans längd varierar inom gränserna 8-24 kolatomer och där de visinala substituenterna är statistiskt fördelade utmed hela kedjan, eller salter av aminoalkanolblandningar, speciellt salter bildade av organisk syra, oxialkyleringsprodukter, speciellt med etylenoxid och/eller propylenoxid erhållen oxialkyleringsprodukt eller kvaterniseringsprodukt.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k-

n a t därav, att pigmentet eller fyllnadsämnet behandlas med salter av en aminoalkanolblandning, som har erhållits ur alifatiska karbonsyror omfattande 2-24 kolatomer.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det används salter som har erhållits med smörtsyra, kapronsyra eller med sojaoljefettsyror.

7. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet eller fyllnadsämnet behandlas med en aminoalkanols oxietyleringsprodukt, som är etylenoxids additionsprodukt, vars oxialkyleringsgrad är 2-50, lämpligast 5-35 mol etylenoxid per varje mol aminoalkanol.

8. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet eller fyllnadsämnet behandlas med en aminoalkanols kvaterniseringsprodukt, som är framställd medelst aminoalkanolets reaktion med bentzyklorid, etylbromid, metylklorid eller med dimetylsulfat.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 4-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att som pigment används titandioxid.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 4-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att som pigment används järnoxidpigment.

76 01162



Missing
part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB P 1 037 304 (LO9C 1/36)

NO P 138 697 (LO9B 67/00)

SE _____

US P 3 928 276 (LO8K 9/04)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

9.11.84 P. Valcom

Allekirjoitus