

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 922436 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 922436

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09C 1/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.05.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.05.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.11.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

28.05.1991 DE 4117502

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, 64271 Darmstadt, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Herget, Gerhard, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Delp, Tanja, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pinnaltaan modifioituja levynmuotoisia pigmenttejä, joiden sekoittumisominaisuudet ovat entistä paremmat

Ytmodifierade skivformiga pigment med förbättrade blandningsegenskaper

Pinnaltaan modifioituja levynmuotoisia pigmenttejä, joiden sekoittumisominaisuudet ovat entistä paremmat

5 Tämä keksintö koskee pinnaltaan modifioituja levynmuotoisia pigmenttejä, joiden sekoittumisominaisuudet ovat entistä paremmat, sekä niiden valmistusmenetelmää ja käyttöä.

10 Värit ja painovärit jne., jotka sisältävät levynmuotoisia pigmenttejä. ovat käytössä sikäli ongelmallisia, että pigmentit johtuen suuresta koostaan ja ominaispainostaan suhteessa väriväliaineeseen laskehtivat helposti erilleen ja voivat sitten kokkaroitua hyvin kiinteiksi sedimenttikakuiksi. Tätä ei voida käytännössä periaatteessa estää, paitsi siinä tapauksessa, että painovärejä pidetään jatkuvassa liikkeessä, esim. sekoittamalla tai uudelleen pumpaamalla.

Siten kehitettiin muun muassa lukuisia menetelmiä levynmuotoisten pigmenttien käyttöongelman ratkaisemiseksi väreissä ja painoväreissä.

20 Uudelleen sekoittumista voidaan helpottaa lisäämällä pinnoitemassoihin kuten väreihin, lakkoihin, painoväreihin jne. lisäaineita, jotka saavat aikaan joko pigmenttien tavoitellun flokkuloitumisen (korttitaloilmiön), rakenneviskoosisen ja/tai tiksotrooppisen käyttäytymisen, 25 steerisen hylkimisen ja/tai sähköstaattisen hylkimisen.

30 Sakeutusaineiden (tiksootrooppisuusreagenssien) lisäämistä, jotka tavallisissa tapauksissa ehkäisevät sedimentoitumista lisäämällä väriväliaineen viskositeettia (EP-0 198 519, DE-OS-18 05 693), voidaan painovärien yhteydessä käyttää vain rajoitetusti, koska värin painettavuutta varten tietyn, kapean viskosisuusalueen säilyttäminen on välttämätöntä.

35 Rakenneviskositeetin aiheuttaminen pigmenttipinnoille lisäämällä hienojakoisia piigeelejä tai bentoniitteja on myöskin vain rajoitetusti avuksi, koska pigmentti-

pinnoitteen värin kirkkaus voi kärsiä ja toisaalta rakenniskositeetti painovärien yhteydessä ei yleensä ole toivottava.

5 Kaikilla näillä lisäaineilla voi lisäksi olla negatiivinen vaikutus pinnoitteen laatuun. Vaikutus voi olla haitallinen erityisesti helmiäiskiiltopigmenttien hohtoon ja pinnoitteen tasaisuuteen. Nämä haittavaikutukset ovat yleensä sitä suuremmat, mitä suurempi on lisäaineiden käyttökonsentraatio.

10 Sen vuoksi tehtävänä oli löytää levynmuotoisia pigmenttejä, joilla lisättäessä väriin tai painoväriin, tavanomaisten pigmentoitujen pinnoitemassojen yhteydessä havaittuja varjopuolia ei ilmene tai esiintyy vain vähäisessä määrässä. Pigmenttien sekoittavuuden pitäisi sen
15 lisäksi säilyä laajalti mitä erilaisimpien sideaineseosten kanssa.

Yllättäen nyt keksittiin, että levynmuotoisilla pigmenteillä, jotka on pinnoitettu polyakrylaatilla tai polymetakrylaatilla tai niiden suoloilla ja mahdollisesti
20 liuottimella tai liuotinseoksella, on oleellisesti parempi uudelleendispergoitumiskelpoisuus, niiden vaikuttamatta haitallisesti muihin ominaisuuksiin kuten hohto- ja painatusominaisuuksiin. Keksinnön mukaiset pintamodifioidut pigmentit eivät pölyynny ja ovat vapaasti juoksevana aineksena.
25 Pigmenteillä osoittautuu edelleen olevan laaja sekoittuvuus vesipitoisten samoin kuin myös liuotinpitoisten painoväriseosten kanssa.

Keksinnön kohteena ovat siten pinnaltaan modifioidut levynmuotoiset pigmentit, jotka on uudelleensekoittuvuusominaisuuden parantamiseksi pinnoitettu modifiointireagenssilla, jonka muodostaa polyakrylaatti tai polymetakrylaatti tai niiden vesiliukoiset suolat.
30

Pigmenttien pinnoittaminen akrylaateilla on tunnettu; esim. DE 22 15 191:ssä TiO_2 :lla pinnoitettuja kiillelevyisiä käsitellään metakrylaatti/kromitrikloridilla. JP-OS
35

61/286 310:ssä selostetaan kauneudenhoitovalmisteeseen tarkoitettuja pigmenttejä, jotka on pinnoitettu kalsiumalginaatin, kalsiumpolyakrylaatin ja magnesiumpolyakrylaatin muodostamalla seoksella. Levynmuotoisten substraattien pinnoittaminen pelkästään polyakrylaattien tai polymetakrylaattien tai niiden vesiliukoisten suolojen tai mahdollisesti liuottimen ja mahdollisesti liuotinseoksen kanssa ei ole toistaiseksi tunnettua.

Keksinnön kohteena on siten menetelmä pinnaltaan modifioitujen levynmuotoisten pigmenttien valmistamiseksi, tunnettu siitä, että sekoitusastiassa pinnoitetaan levynmuotoisia pigmenttejä sekoittamalla polyakrylaatin tai polymetakrylaatin tai niiden vesiliukoisten suolojen ja mahdollisesti liuottimen tai liuotinseoksen kanssa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan pinnoittaa kaikkia tunnettuja levynmuotoisia metalleja, metallioksideja, kiillepigmenttejä ja muita levynmuotoisia substraatteja. Esimerkkejä tätä varten ovat kiille, talkki, kaoliini tai muut näihin verrattavat mineraalit sekä levynmuotoinen rautaoksidi ja vismuuttioksidikloridi.

Koska menetelmässä ei tarvita mitään suuria leikkuuvoimia, menetelmä soveltuu myös erinomaisesti helmihoh-
toisten pigmenttien pinnoittamiseen. Voidaan käyttää kaik-
kia tavallisia helmihoh-
toisia pigmenttejä, esim. kiille-
pinnoitteita värillisten tai värittömien metallioksidien,
kuten TiO_2 :n, Fe_2O_3 :n, SnO_2 :n Cr_2O_3 :n, ZnO :n ja muiden metal-
lioksidien kanssa, yksinään tai seoksena yhtenäisessä ker-
roksessa tai perättäisissä kerroksissa. Näitä pigmenttejä
tunnetaan esim. saksalaisten patenttien ja patenttihakem-
usten 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 ja
32 35 017 perusteella ja niitä on saatavissa kaupallisesti
esim. tavaramerkillä Iriodin®, toiminimi E. Merck, Darm-
stadt.

Modifiointireagenssin oleellisena aineosana ovat polyakrylaatit, polymetakrylaatit tai niiden vesiliukoiset suolat, erityisesti natrium-, kalium-, ammoniumkationien kanssa tai orgaanisten ammoniumyhdisteiden kanssa. Molekyyllipainot ovat välillä 100 ja 100 000, ensisijaisesti välillä 400 ja 50 000, erityisesti välillä 800 ja 20 000. Polyakrylaateissa tai polymetakrylaateissa voi olla erilaisia pigmenttihakuisia ryhmiä, kuten esim. amiini-, hydroksi-, karbonyyli-, karboksyyli-, karboksyyliesteri-, sulfoni-, sulfonimetyyli-, eetterifenyyli-, fenoksi-, fosfaatti- ja amidofunktioita ja niitä aplikoidaan pigmentillä määrin noin 0,1 - 20 paino-%, erityisesti 0,2 - 10 paino-%.

Keksinnön mukainen menetelmä on yksinkertainen ja helposti valvottavissa. Erilaisia polyakrylaatteja tai polymetakrylaatteja tai niiden suoloja valmistetaan tunnettujen menetelmien mukaisesti, joita on selostettu kirjallisuudessa (esim. W.R. Sorenson, T.W. Campbell, Präparative Methoden der Polymerchemie, Verlag Chemie, Weinheim 1962; J.A. Moore, Macromolecular Syntheses, Coll. Vol. 1, Wiley & Sons, N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto 1978; J. Ulbricht, Grundlagen der Synthese von Polymeren, Akademie Verlag, Berlin 1978), ja reaktio-olosuhteissa, jotka ovat mainittujen reaktioiden osalta tunnettuja ja sopivia. Tällöin voidaan myös käyttää hyväksi sinänsä tunnettuja, tässä lähemmin mainitsemattomia muunnelmia. Kirjallisuudessa mainittuja karbonihappoja voidaan mahdollisesti sekapolymeroida muiden etyleenimäisesti tyydyttämättömien monomeerien kanssa. Sopivia sekapolymeerejä ovat esimerkiksi akryylihapo- ja metakryylihapoesterit, dikarbonihapot, kuten fumaarihapo tai maleiinihapo, mainittujen dikarbonihappojen puoliestarit tai diesterit, akryylinitriili, metakryylinitriili, akryyliamidi ja metakryyliamidi. Modifiointireagenssin valmistus tapahtuu silloin sekoittamalla polymeeri liuottimen tai liuotinseoksen kanssa. Käytettä-

vän modifiointireagenssin laadusta riippuen liuottimeksi soveltuvat vesi sekä kaikki orgaaniset liuottimet, esim. esterit, asetaatit, alkoholit kuten etanoli, propanoli, isopropanoli, 1-metoksi-2-propanoli, tert.-butanoli, sekä
 5 aromaattiset liuottimet, esim. bentseeni, ksyleeni, tolu-
 eeni.

Lisäksi modifiointireagenssi voi sisältää myös peh-
 mennintä. Sopivia ovat erityisesti pehmentimet, jotka ovat
 huoneen lämpötilassa nestemäisiä, koska nämä voivat mah-
 10 dollisesti korvata modifiointireagenssissa liuottimen.
 Voidaan käyttää kaikkia tavallisia pehmentimiä kuten esim.
 ftalaatteja, adipaatteja ja polymeeripehmentimiä määrin 1
 - 100 paino-%, ensisijaisesti 1 - 70 paino-%, erityisesti
 3 - 20 paino-%, modifiointireagenssista laskien. Pehmenti-
 15 minä käytetään esim. ftaalihappoestereitä lineaaristen,
 haarautuneiden tai syklisten alkoholien kanssa, joissa on
 1 - 12 C-atomia, adipiini-, sebiini- tai atselaiinihapon
 estereitä, rasvahappoestereitä, epoksoituja rasvahappoja,
 sitruunahappoestereitä sekä fosforihappopohjaisia pehmen-
 20 timiä.

Polymerin konsentraatio liuottimessa on yleensä 5
 - 80 paino-%, ensisijaisesti 10 - 50 paino-%.

Keksinnön mukaisten pigmenttien valmistusta voidaan
 selostaa seuraavasti: Mainitut lähtöpigmentit pannaan en-
 25 sin sekoitusastiaan, esim. heilunta-, siipipyörä-, siipi-
 tai nestesekoittimeen, ja sekoittaen lisätään modifiointi-
 reagenssin kanssa. Tämän jälkeen liuotin voidaan mahdolli-
 sesti poistaa. Tämä voidaan kuitenkin jättää tekemättä jos
 halutaan pölyttymätöntä valmistetta.

Keksinnön mukaiset pigmentit ovat monilukuisten
 värisysteemien kanssa sekoitettavia, ensisijaisesti lakko-
 30 jen, värien ja painovärien alueelta.

Keksinnön kohteena on siten myös pinnoitettujen
 pigmenttien käyttö formuloinneissa kuten värien, painovä-
 35 rien, lakkojen ja kauneudenhoitovalmisteiden yhteydessä.

Keksinnön valaisemiseksi soveltuvat seuraavat esimerkit:

I. Modifiointireagenssin valmistus

Koe 1a:

5 Litran pyöreäpohjaisessa pullossa 6 tunnin aikana 340 g akryylihappoa 226 g:ssa VE-vettä annetaan reagoida 35 g:n kanssa vetyperoksidia (30 paino-%) 30 g:ssa VE-vettä sekä 28 g:n kanssa tioglykolihappoa (80 paino-%) 30 g:ssa VE-vettä kiehumislämpötilassa. Komponenttien täydellisen lisäämisen jälkeen lämmitetään vielä edelleen tunnin ajan sekoittaen ja sitten annetaan jäähtyä. Kiinteä aine suodatetaan erilleen ja suodatinmassa liuotetaan butyyliasetatti/2-butanoli-seokseen (5 : 1). 1-metoksi-2-propanolilla liuos säädetään 25-painoprosenttiseksi.

15 Koe 1b:

Kokeen 1a mukaisesti 340 g akryylihappoa annetaan reagoida polyakrylaatti-vesisuspensioksi. Lisäämällä natrionlipeää (30 paino-%) polymeeri neutraloituu täydellisesti ja vesiliukoiseksi. Saadaan kirkas liuos, joka säädetään VE-vedellä 13-painoprosenttiseksi.

II. Pigmenttipreparaatti

Esimerkki 1: Pigmenttipreparaatti polyakrylaatin kanssa

Reaktioastiaan pannaan ensin 95 g Iriodin® 300 Gold-perl-valmistetta (titaanidioksidilla ja rautaoksidilla pinnoitettua hohtosuomupigmenttiä, toiminimi E. Merck, Darmstadt, jonka osaskoko on 10-60 µm). 15 minuutin kuluessa lisätään tiputtamalla 10 g kokeen 1a polyakrylaatin 25 paino-%:sta liuosta seoksessa 1-metoksi-2-propanoli : butylaatti : 2-butanoli (5 : 2,1 : 0,4) sekoittaen siipipyöräsekoittajalla. Saadaan homogeenisesti jakautunutta, pölyämätöntä preparaattia.

Esimerkki 2: Pigmenttipreparaatti natrium-polyakrylaatin kanssa

Reaktioastiaan pannaan ensin 96 g Iriodin® 1 2 3 Bright Lustre Satin-valmistetta (titaanidioksidilla pin-

noitettua hohtosuomupigmenttiä, toiminimi E. Merck, Darmstadt, jonka osaskoko on 5-20 μ m). Pigmentille tiputetaan 10 g 13 paino-%:sta kokeen 1b natriumpolyakrylaatin vesiliuosta siipipyöräsekoittajalla sekoittaen. 15 minuutin kuluttua kostea pigmentti korjataan talteen ja tätä pölyämätöntä muotoa käytetään kohdassa III selostettuihin kokeisiin.

Esimerkki 3:

10 osaa kokeen 1a polyakrylaatin 25 paino-%:sta liuosta sekoitetaan 10 osan kanssa dioktyyliftalaattia ja lisätään sekoittaen tiputtamalla 80 osaan Iriodin 123 Bright Lustre Satin-valmistetta. Saadaan homogeenisesti jakautunutta, pölyämätöntä preparaattia.

Esimerkki 4:

15 Esimerkin 3 mukaisesti 5 osaa kokeen 1a polyakrylaatin 25 paino-%:sta liuosta sekoitetaan 5 osan kanssa dioktyyliftalaattia ja lisätään sekoittaen tiputtamalla 90 osaan Iriodin 123 Bright Lustre Satin-valmistetta.

20 **III. Pigmentoitujen lakkojen ja painovärien erottumis- ja uudelleendispergoitumiskelpoisuuden tutkiminen**

a) Karakoe

25 50 ml:n mittasyylinteri täytetään pigmentoiduilla painoväreillä tai dispersiolakalla. 30 päivän ajan mitataan sedimenttitilavuudet. Päivänä 30 määritetään erityisellä mittakaralla tunkeutumissyvyys suhteessa sedimentin kokonaiskorkeuteen. Sedimenttitilavuudet, tunkeutumissyvydet ovat sedimentin lujuuden mittana ja ovat kääntäen verrannolliset tähän nähden.

b) Lastakoe

30 Pigmentoitujen painovärien tai dispersiolakkojen pohjasakkojen uudelleensekoitettavuus määritetään lastakokeen avulla. Sekoitettavuuden yhteydessä saadaan porrastusasteiksi oikein hyvä, hyvä, keskimääräinen, vaikea ja erittäin vaikea. Pohjasakkojen lujuus luonnehditaan arvioin hyvin kova, kova, keskimääräinen, pehmeä ja erittäin

pehmeä.

Pinnoitettuja pigmenttivalmisteita käytetään tunnettujen painoväri valmistajien monilukuisissa leikkaussysteemeissä sekä useissa dispersiolakoissa, joiden kanssa
5 valmisteet ovat poikkeuksetta yhteen soveltuvia.

Pigmenttikonsentraatio on tällöin kulloinkin 30 paino-% painovärien yhteydessä tai 20 paino-% dispersiolakkojen yhteydessä, kulloinkin ennen laimentamista (17 sec DIN Becher painovärien osalta, 35 sec DIN 4 Becher
10 dispersiolakkojen osalta).

Pigmentti (Iriodin) painoväreissä

Sedimenttikorkeus

Koe	Pigmentti	Laimennin	Leikattu tuote	Sedimenttitilavuudet			Lujuus (Dorn) Tunkeutumis- syvyys (mm) 32 päivän jälkeen	Lastanäyte 22 päivän kuluttua Sekoit- tuvuus
				ml	mm	päivää		
Nollakoe ilman modifiointi- reagenssia	Iriodin 300(30%)	1-metoksi- 2-propanoli	Fa.Aarberg Syväpaino	48,9	36,5	28,5	kova	vaikea
Pigmenttipreparaatti polyakrylaatin kanssa	Iriodin 300(30%)	1-metoksi- 2-propanoli	Fa.Aarberg Syväpaino	48,5	52,0	∞	pehmeä	helppo
Nollakoe ilman modifiointi- reagenssia	Iriodin 300(30%)	1-metoksi- 2-propanoli	Fa.Siegwerke Erik. syvä- paino	49,0	56,0	∞	pehmeä	helppo
Pigmenttipreparaatti polyakrylaatin kanssa	Iriodin 300(30%)	1-metoksi- 2-propanoli	"-	49,1	59,5	∞	hyvin pehmeä	hyvin helppo
Nollakoe ilman modifiointi- reagenssia	Iriodin 100(20%)	Vesi	Fa.Siegwerke disp. lakka	50,0	49,0	∞	pehmeä	helppo
Pigmenttipreparaatti Na-polyakrylaatin kanssa	Iriodin 100(20%)	Vesi	"-	50,0	65,0	∞	hyvin pehmeä	hyvin helppo
Nollakoe ilman modifiointi- reagenssia	Iriodin 123(20%)	Vesi	"-	50,0	51,0	∞	pehmeä	keskimääräinen
Pigmenttipreparaatti Na-polyakrylaatin kanssa	Iriodin 123(20%)	Vesi	"-	49,9	64,1	∞	hyvin pehmeä	hyvin helppo
Nollakoe ilman modifiointi- reagenssia	Iriodin 123(20%)	Etanoli	Fa.Hoechst AG Synthacryl	48,4	42,2	∞	kova	vaikea
Pigmenttipreparaatti Na-polyakrylaatti	Iriodin 123(30%)	Etanoli	"-	48,4	82,2	∞	hyvin pehmeä	hyvin helppo

Patenttivaatimukset

1. Pinnaltaan modifioituja levynmuotoisia pigmenttejä, jotka sekoittumisominaisuuden parantamiseksi on pinnoitettu modifiointireagenssilla, jonka muodostaa polyakrylaatti tai polymetakrylaatti tai niiden vesiliukoiset suolat.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten pinnaltaan modifioitujen levynmuotoisten pigmenttien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitusastiassa levynmuotoisille pigmenteille lisätään modifiointireagenssia, jonka muodostaa polyakrylaatti tai polymetakrylaatti tai niiden vesiliukoiset suolat.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset pinnaltaan modifioidut levynmuotoiset pigmentit, t u n n e t u t siitä, että modifiointireagenssi sisältää lisäksi liuotinta tai liuotinseosta.

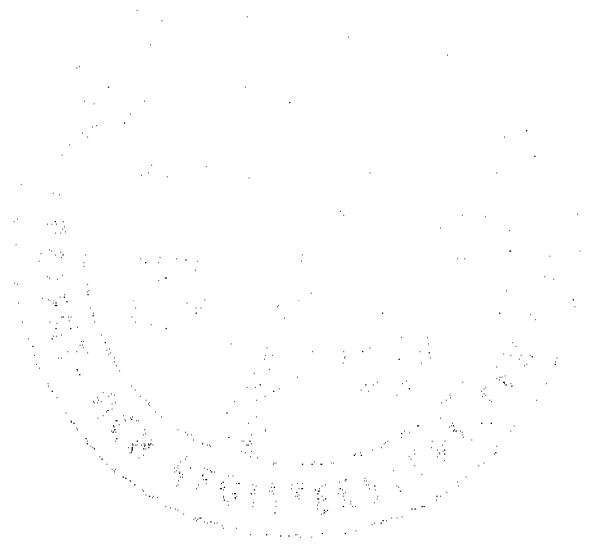
4. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset pinnaltaan modifioidut levynmuotoiset pigmentit, t u n n e t u t siitä, että liuottimina käytetään aromaattisia liuottimia, alkoholeja, estereitä, alkyyliasetaatteja, vettä sekä niiden seoksia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset pinnaltaan modifioidut levynmuotoiset pigmentit, t u n n e t u t siitä, että modifiointireagenssi sisältää lisäksi pehmenntä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset pinnaltaan modifioidut levynmuotoiset pigmentit, t u n n e t u t siitä, että polyakrylaatin tai polymetakrylaatin tai niiden vesiliukoisten suolojen molekyylipaino on välillä 100 ja 100 000.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten pigmenttien käyttö värien, lakkojen, painovärien ja kauneudenhoitopreparaatin formyloinneissa.

8. Formuloinnit, jotka sisältävät patenttivaatimuksen 1 mukaisia pigmenttejä.



Missing part