

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

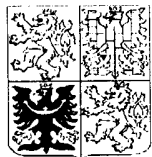
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3254-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07. 02. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.02.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/602429**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/01400**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/30127**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C 1/36

(71) Přihlášovatel:

KERR-MCGEE CHEMICAL CORPORATION,
Oklahoma City, OK, US;

(72) Původce:

Halko John E., Okarche, OK, US;
Story Philip M., Yukon, OK, US;
Kauffman James W., Edmond, OK, US;
Green Kelly A., Edmond, OK, US;

(74) Zástupce:

Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a,
Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy zdokonaleného, málo
prašného, sypkého pigmentu**

(57) Anotace:

Jedná se o způsob přípravy málo prašných, dobře disperzibilních, surfaktantem pokrytých pigmentů bez mikronizace, vyznačující se tím, že jsou pigmenty ve vodných suspenzích pomlety a pak ošetřeny surfaktantem v určitém rozmezí pH a vysušeny rozprašením. Vynález také uvádí sypké pigmenty, vzniklé tímto způsobem.

CZ 3254-97 A3

Způsob přípravy zdokonaleného, málo prašného, sypkého pigmentu

Oblast techniky

Tento vynález se týká procesu přípravy málo prašných, nevypřchajících disperzibilních pigmentů pro nátěry a výrobky z plastů a produkce těchto pigmentů. Přesněji, tento vynález se týká vodního mletí, povrchové úpravy a vysušení rozprášením anorganických pigmentů k dosažení nízké prašnosti a dobré disperzibility bez drahého kroku mikronizace. Přesněji, tento vynález se týká úpravy pískem pomletých pigmentů dioxidu titanu a surfaktantu před rozprášením pigmentu, aby se eliminovala potřeba mikronizace nebo tryskového mletí při zachování dobré účinnosti a disperzibility v polyolefinových pryskyřicích.

Dosavadní stav techniky

Pigmenty dioxidu titanu a jiné anorganické pigmenty, které se běžně vyrábí a používají v nátěrech, plastech nebo papírenském průmyslu, se obecně vyskytují v konečné práškové formě. Prášky jsou většinou v konečném kroku výroby pomlety tryskovým mletím nebo mikronizovány. Tryskové mletí zaručuje disperzibilitu a lesk, ale je to energeticky a finančně náročný krok. Prášky pomlety tryskovým mletím si zachovávají prašnost a vykazují špatné charakteristiky sypkosti. Sypké prášky s nízkou prašností mohou být získány vysušením pomocí rozprášení, tyto prášky obecně vykazují špatné pigmentační vlastnosti. Proto konečný uživatel pigmentu musí volit mezi sypkostí, nízkou prašností pigmentů sušených rozprášením se špatnými pigmentačními vlastnostmi a prašnými pigmenty po tryskovém mletí se špatnou charakteristikou sypkosti.

Povrchová úprava pigmentů k dosažení lepších charakteristik zpracování výrobků z plastů je již známa. Například U.S. Patent No. 4,986,853 uvádí pokrytí perleťových pigmentů destičkovitého tvaru monokarboxylovými kyselinami nebo cyklohexanovými pryskyřicovými kondenzáty a činidly pro zvýšení plasticity, aby se zvýšila sypkost a snížila prašnost. Navíc, U.S. Patent No. 4,762,523 uvádí pokrytí vlhkého pigmentu polyesterovým surfaktantem a následným přidáním minerálního oleje nebo vosku k pigmentu za intenzivního třepání k dosažení sypkého, bezprašného pigmentu. V U.S. Patentu No. 4,563,221, jsou pigmenty dioxidu titanu pokryty kombinací izostearové kyseliny, dodecylbenzensulfonové kyseliny a kationtovým emulgačním činidlem a pak sušeny rozprášením bez mikronizace, aby bylo dosaženo lepší sypkosti a snížení

prašnosti. Konečně, v U.S. Patentu No. 3,660,129 jsou pigmenty dioxidu titanu pokryty hydratovanými oxidy, pak pomlety pískem a sušeny rozprášením pro zvýšení sypkosti.

Další příklady povrchové úpravy nebo pokrytí pigmentů pro lepší zpracovatelnost zahrnuje pokrývací proces uvedený v U.S. Patent No. 4,514,231. Tento patent pojednává o pokrytí oxidových nebo silikátových filtrů s organosilikátovými emulgačními složkami a následným sušením rozprášením za účelem zlepších zpevňovacích vlastností filtru. Podobně, U.S. Patent No. 4,909,853 pojednává o vodném pokrytí organických pigmentů a/nebo uhlíkovou černí se surfaktantem esteru sulfidsukcinové kyseliny za následného sušení rozprášením, aby se zlepšila pigmentová disperzibilita v termoplastech. U.S. Patent No. 4,464,203 uvádí úpravu anorganických nebo organických pigmentů blokem aminového a ethylenoxidového kopolymerního surfaktantu pro zlepšení pigmentové disperzibility a dalších vlastností pro různá použití. U.S. Patent No. 4,156,616 uvádí úpravu anorganických a/nebo organických pigmentů přidavkem alkylen oxidového produktu s dlouhým řetězcem aminů a aniontového surfaktantu s aromatickým zastoupením pro zlepšení disperzibility.

V U.S. Patentu No. 4,056,402, jsou vodní suspenze anorganických a organických pigmentů pomlety za přítomnosti neiontového polyetherového alkoholového disperzivního činidla a neiontové celulózy pro snížení prašnosti a zlepšení disperzibility. Podle U.S. Patentu No. 3,947,287 jsou tekuté, barevné, anorganické a organické pigmenty pokryty reakčním produktem polyhydroxylových složek a vodou udržujícím činidlem pro zvýšení stability a zpracovatelnosti. U.S. Patent No. 3,925,095 pojednává o úpravě anorganických pigmentů nebo filtrů hydroxyalkylovanými alkylen diaminovým disperzivním činidlem pro zlepšení sypkosti a disperzibility v různých aplikacích.

Další příklady povrchové úpravy pigmentů a procesu pokrytí zahrnují upravující proces uvedený v U.S. Patent No. 4,375,520. Tento patent pojednává o produkci bezprašných částic, zahrnující pigmenty, čehož je dosaženo úpravou částic sloučeninou obsahující pevné nízkomolekulární polymery a tekuté polymerní substance jako je epoxidovaný sojový olej při teplotách nad teplotou tání polymeru. U.S. Patent No. 4,127,421 uvádí vodné ošetření pigmentů obsahujících chromáty olova se sypkou hydrokarbonovou pryskyřicí a kationtovým surfaktantem za vzniku sypkých bezprašných granul.

V U.S. Patent No. 4,599,114 jsou vodní suspenze dioxidu titanu ošetřeny surfaktantem vzniklým reakcí diaminu, karboxylové kyseliny a mastné kyseliny pro zlepšení disperzibility pigmentu a možnost použití pro různé účely. U.S. Patent No. 5,228,912 pojednává o povrchové úpravě destičkovitých pigmentů polyakrylem,

polymetakrylátem nebo jejich solemi pro zlepšení disperzibility v nátěrech a tiskařských černích. U.S. Patent No. 5,199,986 uvádí proces, kde jsou původně anorganické pigmentové granuly sušené rozprášením pokryty vodou a roztoky solí boru, hliníku, křemíku, titanu, zinku, mosazí, nebo cínem pro zlepšení zpracovatelnosti a snížení produkce prachu.

U.S. Patent No. 5,266,622 pojednává o vodních disperzích anorganických nebo organických pigmentů nebo filtrů, kdy jsou pigmenty nebo filtry pokryty ve vodě rozpustným polymerem, neiontovou, alkylen oxidovým adduktem a dalšími disperzanty, aby se zlepšila sypkost a zvýšila stability pigmentové disperze. Podobně, U.S. Patent No. 4,186,028 pojednává o pokrytí různých pigmentů a filtrů fosfonokarboxylovou kyselinou a/nebo solí fosfonokarboxylové kyseliny za vzniku tekutého, disperzibilního, vodního filtru nebo pigmentových disperzí.

Žádný z výše uvedených patentů neuvádí nebo nepojednává o procesech zahrnujících mletí vodní suspenze pigmentu, úpravě suspenze ošetřujícím činidlem a sušení suspenze rozprášením, což je předmětem přihlášky.

Podstata vynálezu

Vynález pojednává o procesu přípravy pigmentů charakterizovaných zvýšenou sypkostí, sníženou prašností a dobrou disperzibilitou bez energeticky a finančně náročného kroku mikronizace. V tomto procesu je nejméně jedno ošetřující činidlo naneseno na pigmentu, především na anorganickém pigmentu, který byl rozemlet jako vodní suspenze. Tato suspenze je pak sušena rozprášením pro konečné použití bez tryskového mletí nebo mikronizace.

Příklady provedení vynálezu

Pigmenty, které mohou být podrobeny následně popsanému upravujícímu procesu za účelem získání zdokonalených pigmentů, zahrnují bílé, barevné, neprůhledné nebo průhledné částice pigmentů (nebo minerálních pigmentů) známých a používaných pro povrchové pokrytí (například nátěr) a v průmyslu plastů. Podle tohoto popisu jsou pigmenty široce využity v přírodních materiálech, mají univerzální použití a jsou nejčastěji definovány jako inertní, plnicí, napínací zpevňovací pigmenty a podobně a jde převážně o anorganické pigmenty.

Typické ale ne jediné příklady pigmentů, které mohou být upraveny podle popisu za účelem zdokonalení pigmentů, představují bílé neprůhledné pigmenty jako je dioxid titanu, zásaditý bílý uhličitan olovnatý, zásaditý bílý sulfid olovnatý, zásaditý bílý křemičitan olovnatý, sulfid zinečnatý, oxid zinečnatý, sloučeniny pigmentů sulfidu zinečnatého a sulfidu barnatého, oxidu antimonu, a podobně, bílé napínací pigmenty jako je uhličitan vápenatý, sulfid vápenatý, porcelán a kaolinové jíly, slída, křemelina a barevné pigmenty jako je oxid železa, oxid olova, sulfid kadmátový, selenid kadmátový, chroman olovnatý, chroman zinečnatý, titanát niklu, oxid chromu a podobně. Ze všech pigmentů použitelných v tomto procesu jejich zdokonalení je upřednostňován dioxid titanu.

Dioxid titanu používaný v tomto procesu má buď anatasovou nebo rutilovou krystalickou strukturu nebo jejich kombinaci. Pigment může být produkován různými již známými komerčními postupy, které jsou podobné zde popisovanému, ale neobsahují žádnou část vynálezu. Určitý pigment tak může vznikat známým sulfátovým procesem nebo známou vypařovací fází oxidačního procesu. Sulfátový proces zahrnuje krok loužení titanu kyselinou sírovou za vzniku roztoku síranu titanu, hydrolyzu síranu titanu za vzniku precipitátu dioxidu titanu a kalcinaci tohoto precipitátu v přítomnosti vhodných aditiv za vzniku požadované krystalické struktury výsledného kalcinovaného produktu dioxidu titanu. Ve vypařovací fázi oxidačního procesu dochází k oxidaci halogenidu titanu jako je tetrachlorid titanu za zvýšené teploty, kdy dochází ke vzniku obecně popisovaného surového dioxidu titanu. Tento surový pyrogenní produkt dioxidu titanu je pak odebrán, semlet a podroben klasifikačním operacím a dalším povrchovým úpravám pigmentu hydratovanými oxidy kovů až po konečný krok mletí za účelem získání požadované velikosti částic.

Poslední mlecí krok obvykle zahrnuje použití fluidní energie mlecích technik. Tyto techniky zahrnují přepravu pigmentu přes mlecí aparatury jako jsou mlýny s fluidní energií uvedeny v U.S. Patentu Nos. 2,032,827 a 2,219,011 využívajících jeden nebo více proudů plynu, produkovaných tryskami mlýnu, jako je vzduch nebo pára, aby se překonal velikostní rozdíl mezi individuálními pigmentovými částicemi. Do pigmentu mohou být během mletí inkorporovány různé přídavné materiály, podporující buď mletí pigmentu jak je uvedeno v U.S. Pat. No. 3,531,310 nebo zvýrazňující určité chemické, fyzikální a optické vlastnosti výsledného pomletého pigmentu, jak je uvedeno v U.S. Pat. No. 4,752,340. Typickými příklady takových přídavných materiálů jsou polyoly jako glycerol, pentaerythriol trimethylolethan, trimethylolpropan, a podobně, mastné kyseliny, jako je kyselina olejová, stearová a podobně, trialkanolaminy jako je například

triethanolamin a soli aminů jako například triethanolamin malonát a triisopropanolamin sukcinát.

Při výrobě určitých pigmentů, obzvláště dioxidu titanu, je obtížná výroba produktu, který je málo prašný, sypký, hustý a snadno dispergovatelný v nátěrech a plastických taveninách. Jak je výše uvedeno, běžně produkováné pigmenty dioxidu titanu používáné v nátěrech, plastech a papírovém průmyslu jsou běžně ve formě dělitelného prášku. Tyto prášky jsou většinou mlety nebo mikronizovány v konečném kroku jejich výroby. Takové mletí vede k disperzibilitě a lesku, ale je to energeticky a finančně náročný krok. Prášky zůstávají prašné a vykazují špatné charakteristiky sypkosti. Sypké prášky s nízkou prašností lze získat již známými metodami sušení rozprášením, ale mají špatné pigmentační vlastnosti.

Bylo zjištěno, že pigmenty produkováné v procesu vynálezu vykazují dobré optické a disperzní vlastnosti, stejně jako nízkou prašnost a sypkost bez zahrnutí energeticky a finančně náročného kroku mikronizace. Výsledný produkt vynálezeckého procesu je málo prašný, sypký, hustý, stejně jako oleofilní nebo hydrofóbní a hydrofilní a je jednoduše dispergovatelný v nátěrech a výrobcích z plastů.

Tento proces je obzvláště vhodný pro pigmenty dioxidu titanu, ale může být stejně výhodný u dalších pigmentů anorganických oxidů používaných v nátěrech a plastech. Použitá činidla mohou zahrnovat širokou oblast substancí obsahujících buď hydrofilní nebo hydrofóbní konce nebo obojí nebo přidané směsi hydrofilních a hydrofóbních činidel. Hydrofilní konce mohou, ale nemusí, obsahovat alifatické skupiny, silanové a siloxanové skupiny.

Funkcí těchto činidel pro povrchovou úpravu je zabránit slepování dispergovaných částic během sušení. Činidla mohou také podporovat vložkování v kapalně fázi během procesu, aby umožnila filtraci a promytí produktu. Činidla mají ještě třetí funkci v procesu jako činidla, která se vážou na sušený produkt, zabránějí prašnosti a umožňují tvorbu hrudek, zrněk nebo kuliček a podpouřejí tak sypkost.

Také sušení rozprášením je upřednostňovaná metoda sušení, mohou být však použita také jiná sušící zařízení za účelem získání sypkého produktu, jako například aglomerátor, fluidní vrstevný sušič, pásový sušič, rozprašovací sušič s rotačním atomizérem, rozprašovací sušič s tryskovým atomizérem nebo rozprašovací věž s tryskovým atomizérem nebo kombinace výše uvedených sušících technik nebo jiné sušící techniky pro sušení dioxidu titanu.

Výsledkem procesu vynálezu je málo prašný, sypký pigment, který nebyl podroben mikronizaci, zahrnující tyto kroky: zajištění pigmentového materiálu, zajištění

zdroje vody, tvorba vhodné, dobře dispergovatelné suspenze pigmentu a vody, mletí pigmentu, nanesení ošetrujících činidel na pomleté suspenzi pigmentu a sušení pigmentového materiálu s naneseným ošetrujícím činidlem na povrchu. Je výhodou, je-li pigmentový materiál anorganické povahy a je-li to dioxid titanu. Výhodou je též, je-li ošetrující činidlo nanесeno na pigmentovém materiálu v množství od asi 0,3 procent do zhruba 3,0 procent hmotnosti podle hmotnosti pigmentového materiálu. Je lépe, když je ošetrující činidlo nanесeno v množství od asi 0,5 procent do zhruba 1,0 procenta a nejlépe v množství asi 0,8 procent. Je dobré, pokud sraženina obsahuje od asi 10 do 70 procent hmotnosti pigmentového materiálu. Vhodné je, pokud suspenze obsahuje od asi 30 do 60 procent hmotnosti pigmentového materiálu a nejlepší je, obsahuje-li suspenze asi 50 procent hmotnosti pigmentového materiálu.

Také mlecí krok by měl být proveden pomocí jednoho ze známých mlecích zařízení pro pigmenty, nejlépe pískovým mlýnem.

Proces může zahrnovat krok pokrytí suspenze pigmentu za přítomnosti oxidu kovu v suspenzi. Oxidem kovu by měl být jeden ze skupiny Al_2O_3 , SiO_2 a ZrO_2 . Proces pokrytí pigmentu oxidem kovu obnáší nejlépe asi 0,25 až zhruba 1,5 procentní pokrytí.

Ošetrující činidlo by mělo být vybráno ze skupiny aniontových, kationtových a neiontových surfaktantů. Pokud je ošetrujícím činidlem aniontový surfaktant, vhodné pH během nanášecího kroku je kolem 1,5 až asi 7,5, lépe od pH asi 2,5 do 5,5 a nejvhodnější pH pro nanášecí krok je 3,5. Pokud je ošetrujícím činidlem kationtový surfaktant, vhodné pH pro nanášecí krok je od asi 4,5 do 11,5. V případě, že ošetrujícím činidlem je neiontový surfaktant, vhodné pH pro nanášecí krok je od asi 1,5 do 11,5.

Srážecí krok by měl probíhat při teplotě od asi 10°C do 90°C, nejlépe od asi 25°C do 80°C, a nejvhodnější teplota je kolem 60°C.

Krok nanesení ošetrujícího činidla na pomleté sraženinu pigmentu by se měl provádět v časovém rozmezí od asi 5 do 30 minut, nejvhodnější je, pokud se nanášecí krok provede během 5 minut.

Ošetrující činidla používaná v procesu získání pigmentů s lepšími vlastnostmi zahrnují sloučeniny se vzorcem $\text{ROOCCHSO}_3\text{MCH}_2\text{COOR}'$, kde R a R' jsou monovalentní alkylové radikály obsahující zhruba 2 až 20 uhlíkových atomů, pokud možno 4 až 14 uhlíkových atomů a nejlépe 8 uhlíkových atomů, a kde M je monovalentní kation kovu, nejlépe sodík. Monovalentním alkylovým radikálem R a R' v tomto vzorci může být buď nerozvětvený nebo rozvětvený řetězec alkylových radikálů. R může, ale nemusí být ekvivalentní s R'. Typickými příklady takových radikálů jsou methyl, ethyl, n-propyl, isobutyl, n-pentyl, isopentyl, n-hexyl, octyl, tridecyllové radikály a podobně. Jiným

příkladem jsou dialkyl sulfosukcinátová ošetřující činidla používaná v přípravě zdokonalených pigmentů dle vynálezu, zahrnující dioctyl sulfosukcinát sodný, diisobutyl sulfosukcinát sodný, bis-tridecyl sulfosukcinát sodný, dihexyl sulfosukcinát sodný a podobně.

Množství ošetřujícího činidla pro výše popsané pigmenty a zejména pigmenty dioxidu titanu je dostatečné pro úpravu pigmentu, který nebyl podroben mikronizaci, avšak vykazující málo prašné a sypké vlastnosti stejné nebo lepší, než když je pigment podroben drahé mikronizační úpravě. Množství ošetřujícího činidla se pohybuje v rozmezí od asi 0,3 do zhruba 3,0 hmotnostních procent podle hmotnosti pigmentu, raději v rozmezí od asi 0,5 do zhruba 1,0 hmotnostního procenta a nejlépe 0,8 váhových procent.

Výsledné upravené anorganické pigmenty mohou být použity snadno a jednoduše v širokém spektru nátěrů a plastových výrobcích. Ty zahrnují velkou skupinu známých plastů a polyolefinových pryskyřic, akrylových pryskyřic, polyesterových pryskyřic, polyesterových pryskyřic, polyamidových pryskyřic, epoxydových pryskyřic, poly(vinylaromatických) pryskyřic, poly(vinylhalogenidových) pryskyřic, polykarbonátových pryskyřic, polyuretanových pryskyřic a podobně. Typické, ale ne jediné příklady těchto různých tříd termoplastových pryskyřic zahrnují: polyolefinové pryskyřice jako je polyethylen, polypropylen a podobně, akrylové pryskyřice jako poly(akrylová kyselina), poly(metakrylová kyselina), poly(metrhlyakrylát), poly(methylmethakrylát) a podobně, polyesterové pryskyřice jako poly(ethylen tereftalát), poly(butylen tereftalát) a podobně, polyamidové pryskyřice jako nylon-6 a nylon-6,6 a podobně, epoxydové pryskyřice jako je poly(epichlorohydrin/bisfenol A) a jejich estery připravené esterifikací poly(epichlorohydrin/bisfenol A) s mastnou kyselinou, pryskyřicovou kyselinou, vyšší mastnou kyselinou nebo jejich směsmi, fenolickými pryskyřicemi odvozenými z reakce formaldehydu s fenolem, resorcinolem, kresolem, p-fenylfenolem a podobně, poly(vinylaromatické) pryskyřice jako polystyren a jejich kopolymery jako je poly(styren-akrylonitril), poly(styren-butadien-akrylonitril) a podobně, poly(vinylhalogenidové) pryskyřice jako poly(vinylchlorid), poly(vinylchlorid/vinyliden chlorid), polykarbonátové pryskyřice, které se získají buď fosgenací dihydroxyalifatických nebo aromatických monomerů jako ethylen glykol, propylen glykol, bisfenol A (4,4'-isopropyliden difenol) a podobně nebo na základě katalyzované transesterifikace bisfenolu A s difenyl karbonátem za vzniku bisfenolu A polykarbonátu a polyuretanové pryskyřice získané reakcí di- nebo polyfunkčních hydroxidových sloučenin jako jsou

glykoly nebo polyestery s hydroxylovým koncem a polyethery s di- nebo polyfunkčními diisocyanáty.

Množství upravených pigmentů vynálezu, které mohou být přidány přímo do výše popsaných plastů, se velmi liší v závislosti na zamýšleném konečném použití těchto pryskyřic. Proto tenké filmy někdy vyžadují velice vysoké množství pigmentů, zatímco silné nátěry mohou vyžadovat jen velice nízké procento. Množství použitého upraveného pigmentu se tak může pohybovat nejméně od asi 1 hmotnostního procenta do nejvýše asi 80 hmotnostních procent podle hmotnosti termoplastické pryskyřice.

Existuje ještě další postup vynálezu, ošetřené anorganické pigmenty vykazovaly určité podmínky při přípravě termoplastických koncentrátů. Tyto termoplastické koncentráty obsahují souvislou vrstvu obsahující termoplastickou pryskyřici a dispersní vrstvu obsahující upravované anorganické pigmenty. Souvislá vrstva může obsahovat některou z výše popsaných termoplastických pryskyřic zahrnující polyolefinové pryskyřice, akrylové pryskyřice, polyesterové pryskyřice, polyamidové pryskyřice, epoxydové pryskyřice, fenolové pryskyřice, poly(vinylaromatické) pryskyřice, poly(vinylhalogenidové) pryskyřice, polykarbonátové pryskyřice, polyuretanové pryskyřice a podobně.

V přípravě termoplastických koncentrátů používaných ve vynálezu se množství pigmentu inkorporovaného do termoplastické pryskyřice souvislé vrstvy velmi liší. Obecně, množství závisí na stupni požadované pigmentace nebo požadovaném konečném produktu obsahujícím tyto termoplastické koncentráty jako pigmentové částice a efektivitě zařízení procesu pro redukci, ředění nebo rozpouštění termoplastických koncentrátů v termoplastických pryskyřicích při výrobě konečného produktu. Termoplastické koncentráty mohou obsahovat hmotnostní poměr ošetřených pigmentů k termoplastickým pryskyřicím v rozmezí asi od 0,5:1 do 5:1. Vzhledem k tomuto rozmezí mohou být upravené pigmenty vynálezu jednoduše a jednotně dispergovány nebo rozděleny do termoplastické pryskyřice v souvislé vrstvě vzniklého termoplastického koncentrátu.

Vynález je dále popsán a vysvětlen pomocí následujících příkladů. Tyto příklady zastupují specifické postupy vynálezu a nejsou proto jediné možné.

Příklad 1

Suspenze TiO_2 rozemletá pískovým mlýnem s vytríděním 81 procent, která prošla přes mřížku 0,49um a obsahující zhruba 42 procent tuhé fáze, byla sušena rozprášením

v tryskovém atomizéru směrem vzhůru. Sušící plyn byl veden protiproudně proti směru rozprašování. Teplota sušícího plynu byla na vstupu 400°C a na výstupu 165°C. Suspenze měla pH kolem 10 a pokojovou teplotu. Na rozprašování suspenze v sušícím zařízení byla použita tryska typu SF1,3 s tlakem 365 psig (liber na čtvereční palec, asi 2500 kPa, 2,5 atm přetlak). Průtok sušícího plynu byl 3,150 lb/h (asi 1500 kg/h).

Vlhkost rozprášením vysušeného produktu činila 0,19 procent. Rozprášením vysušený produkt měl distribuci částic 10, 50 a 90 procent po průchodu přes mřížky o velikosti 45µm, 100µm, a 154µm. Obsah celkového organického uhlíku, Na₂ SO₄, NaCl, volného Cl⁻ a Al₂ O₃ činil 0,03, 0,05, 0,25, 0,15 a 0,76 procent. pH bylo 9,7 a měrný odpor 1,375 ohm/cm. Hustota volně sypaného materiálu činila 1,01g/cm³ a hustota sklepaného materiálu 1,06 g/cm³. Takto vysušený prášek byl sypký a málo prašný.

Rozprášením vysušený prášek byl pak přimíchán do polyethylenu v množství 75 hmotnostních procent tak, aby byla dosažena rovnovážná hodnota točivého momentu v Brabenderově rheometru. Rovnovážný točivý moment byl 3,320 metr-gram. Teplota plastu byla na konci testování 176°C. Celková energie pro rovnovážný točivý moment byla 15,493 kilometr-gram.

Tímto již známým způsobem vzniká vysušený produkt s velmi vysokým rovnovážným točivým momentem bez mikronizace. Mikronizace produktu s pomletým organickým přídatkem jako je TME nebo TMP v poměru asi 1,5 pára:pigment, snižuje o 75 procent dosažený rovnovážný točivý moment v LDPE na asi 1,400-1,500 metr-gram. Nižší hodnota rovnovážného točivého momentu obvykle indikuje lepší účinnost zpracování plastu. Proto byl dříve nutný další proces zpracování, což zvyšovalo cenu procesu, protože mikronizace byla nezbytná k dosažení vhodného rovnovážného točivého momentu.

Příklad 2

232 liber pískovým mlýnem rozemleté suspenze TiO₂ bylo upraveno dioctyl sulfosukcinátem sodným v 60 galonovém třepacím reakčním tanku. Pískovým mlýnem pomletý TiO₂ měl vytrídění více než 95 procent částic prošlých mřížkou 0,5µm. Suspenze obsahovala 36,8 procent pevné suspenze a výchozí pH bylo 9,3. Suspenze byla zahřáta parou na 60°C a vytvářela slabý vír.

Po několika minutách bylo přidáno 350ml koncentrované HCl pro snížení pH suspenze na 3,4. Po několika minutách pak bylo přidáno 1,87 liber dioctyl sulfosukcinátu sodného. Viskozita suspenze se zvýšila téměř ihned zvločkovatěním TiO₂ a současně se

vytvořil slabý vír. Dioctyl sukcinát sodný reagoval pět minut a sraženina pak byla přepumpována do 55 galonového kotle a chlazena. TiO_2 se během 15 minut usadil z 36,8 procent na asi 49 procent pevné fáze.

Suspenze byla upravena na 42,7 procent pevné fáze a sušena rozprášením pomocí tryskového atomizéru směrem vzhůru. Sušící plyn byl veden protiproudě proti směru rozprášení. Suspenze měla pH kolem 4,0 a pokojovou teplotu. Teplota sušícího plynu byla na vstupu 450°C a na výstupu 160°C . Na rozprašování suspenze v sušícím zařízení byla použita tryska typu SG1,4 s tlakem 500 psig (liber na čtvereční palec). Průtok sušícího vzduchu byl 3,061 lb/h.

Vlhkost rozprášením vysušeného produktu činila 0,28 procent. Rozprášením vysušený produkt měl velikostní distribuci částic 10, 50, a 90 procent po průchodu přes mřížky 38um, 98um a 18um. Obsah dioctyl sulfosukcinátu sodného, celkového organického uhlíku, Na_2SO_4 , NaCl, volného Cl a Al_2O_3 byl 0,81, 0,46, 0,06, 0,16, 0,16 a 0,98 procent. pH bylo 5,3 a měrný odpor 1,936 ohm/cm. Hustota volně sypaného materiálu byla $0,91\text{ g/cm}^3$ a hustota sklepaného materiálu $1,00\text{ g/cm}^3$. Takto vysušený prášek byl sypký a málo prašný.

Tento prášek byl dále přimíchán do polyethylenu s nízkou hustotou v množství 75 hmotnostních procent tak, aby byla dosažena rovnovážná hodnota točivého momentu asi 1,340 metr-gram. Teplota plastu na konci testu byla 123°C . Celková energie rovnovážného točivého momentu byla 4,679 kilometr-gram. Nízká teplota, rovnovážný točivý moment a celková energie indikují dobré zpracování produktu v polyethylen. Mikronizace produktu navíc není nezbytná k dosažení dostatečného rovnovážného točivého momentu. Protože mikronizace není nutná, cena procesu je nízká, stejně jako cena balení a uchování díky vysoké hustotě volně sypaného rozprášením vysušeného produktu.

Příklad 3

241 liber v pískovém mlýnu rozemleté suspenze TiO_2 bylo upraveno dioctyl sulfosukcinátem sodným v 60 galonovém třepacím reakčním tanku. Pískem rozemletý TiO_2 měl vytřídění 95 procent částic prošlých mřížkou o velikosti 0,5um. Suspenze obsahovala 36,8 procent pevné fáze a výchozí pH bylo 9,3. Suspenze pak byla zahřála parou na 60°C a vytvářela slabý vír.

Po pěti minutách bylo ke sraženině přidáno 6,22 liber hlinitanu sodného o hustotě $1,46\text{ g/cm}^3$ ke zvýšení pH na 11,2. Po několika minutách bylo přidáno 1,975 ml

koncentrované HCl, s kterou hlinitan sodný reagoval 15 minut. Po snížení pH na 3,6 bylo po několika minutách přidáno 2,94 liber dioctyl sulfosukcinátu sodného. Viskozita suspenze se téměř okamžitě zvýšila zvločkováním TiO_2 a vytvořil se slabý vír. Dioctyl sulfosukcinát sodný reagoval pět minut a suspenze pak byla přepumpována do 55 galonového kotle a chlazena.

Suspenze byla upravena na 33,9 procent pevné fáze a sušena v tryskovém atomizéru ve směru vzhůru. Sušící plyn byl veden protiproudě ve směru rozprášování. Suspenze měla pH 4,0 a pokojovou teplotu. Teplota sušícího plynu byla na vstupu 430°C a na výstupu 163°C . Na rozprašování suspenze v sušícím zařízení byla použita tryska typu SG1,2 s přívodním tlakem 500 psig (liber na čtvereční palec). Průtok sušícího vzduchu byl 2,973 lb/h.

Vlhkost rozprášením vysušeného produktu činila 0,36 procent. Rozprášením vysušený produkt měl distribuci částic 10, 50 a 90 procent po průchodu mřížkami o velikosti 45 μm , 99 μm a 147 μm . Obsah dioctyl sulfosukcinátu sodného, celkového organického uhlíku, Na_2SO_4 , NaCl, volného Cl a Al_2O_3 byl 1,18, 0,67, 0,03, 1,16 0,89 a 1,51 procent. pH bylo 5,1 a měrný odpor byl 408 ohm/cm. Hustota volně sypaného materiálu byla 0,83g/cm³ a hustota sklepaného materiálu 0,89 g/cm³. Rozprášením vysušený prášek byl sypký a málo prašný.

Tento prášek byl dále přimíchán do polyethylenu s nízkou hustotou v množství 75 hmotnostních procent, tak aby byla dosažena rovnovážná hodnota točivého momentu asi 1,440 metr-gram. Teplota plastu na konci testu byla 130°C . Celková energie pro rovnovážný točivý moment byla 5,491 kilometr-gram. Mikronizace produktu nebyla nezbytná k dosažení dostatečného točivého momentu.

Hodnota 1,440 metr-gram rovnovážného točivého momentu indikuje, že upravený TiO_2 měl výbornou účinnost v plastech a výhodou byla také zvýšená trvanlivost hliníkového pokrytí.

Cena procesu je nižší, protože mikronizace není nutná a cena balení a uchování je také nižší díky vysoké hustotě volně sypaného rozprášením vysušeného produktu.

Patentové nároky

1. Způsob přípravy málo prašného, sypkého pigmentu, který nebyl podroben mikronizaci, zahrnující tyto kroky:
 - a. zajištění pigmentového materiálu
 - b. zajištění zdroje vody
 - c. vznik vhodné, dobře dispergovatelné suspenze pigmentu a vody
 - d. mletí suspenze
 - e. nanášecí a ošetřující činidlo na povrchu pomleté suspenze pigmentu a
 - f. sušení pigmentového materiálu s ošetřujícím činidlem naneseným na povrchu.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zmíněné ošetřující činidlo má vzorec $\text{ROOCCHSO}_3 \text{MCH}_2 \text{COOR}'$, kde R a R' jsou monovalentní alkylové radikály obsahující od asi 2 do 20 uhlíkových atomů a M je kation monovalentního kovu.
3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že R a R' jsou monovalentní alkylové radikály, kde každý obsahuje zhruba od 4 do 14 uhlíkových atomů.
4. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že R a R' jsou monovalentní alkylové radikály, kde každý obsahuje zhruba 8 uhlíkových atomů a M je sodík.
5. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že uvedeným ošetřujícím činidlem je dioctyl sulfosukcinát sodný.
6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedeným pigmentovým materiálem je anorganický pigmentový materiál.
7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že uvedeným pigmentovým materiálem je dioxid titanu.
8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že je uvedené ošetřující činidlo nanášeno na uvedeném pigmentovém materiálu v kroku (e) v množství v rozmezí od asi 0,3 do zhruba 3,0 procent hmotnosti podle hmotnosti pigmentového materiálu.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že uvedené ošetřující činidlo je nanесeno na uvedeném pigmentovém materiálu v kroku (e) v množství od asi 0,5 do zhruba 1,0 procenta hmotnosti podle hmotnosti uvedeného pigmentového materiálu.
10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že je uvedené ošetřující činidlo nanесeno na pigmentovém materiálu v kroku (e) v množství zhruba 0,80 procent hmotnosti na základě hmotnosti uvedeného pigmentového materiálu.
11. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že vytvořená suspenze v kroku (c) obsahuje od asi 10 do zhruba 70 procent hmotnosti pigmentového materiálu.
12. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že suspenze vytvořená v kroku (c) obsahuje od asi 30 do zhruba 60 procent hmotnosti pigmentového materiálu.
13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že suspenze vytvořená v kroku (c) obsahuje asi 50 procent hmotnosti pigmentového materiálu.
14. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se mlecí krok provádí v pískovém mlýnu.
15. Způsob podle nároku 1, zahrnující krok pokrytí pigmentu v suspenzi vytvořené v kroku (c) oxidem kovu.
16. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že je oxid kovu zvolen ze skupiny zahrnující Al_2O_3 , SiO_2 a ZrO_2 .
17. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že je pokrývací oxid kovu přítomen v množství zhruba od asi 0,25 do zhruba 1,5 procenta hmotnosti.
18. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že je ošetřujícím činidlem aniontový surfaktant.
19. Způsob podle nároku 18, vyznačující se tím, že se pH nanášecího kroku (e) pohybuje asi od 1,5 do zhruba 7,5.

20. Způsob podle nároku 20, vyznačující se tím, že se pH nanášecího kroku (e) pohybuje od asi 2,5 do zhruba 5,5.
21. Způsob podle nároku 20, vyznačující se tím, že je pH nanášecího kroku (e) asi 3,5.
22. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že je ošetřujícím činidlem kationtový surfaktant.
23. Způsob podle nároku 22, kdy se pH nanášecího kroku (e) pohybuje od asi 4,5 do zhruba 11,5.
24. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že je ošetřujícím činidlem neiontový surfaktant.
25. Způsob podle nároku 24, vyznačující se tím, že se pH nanášecího kroku (e) pohybuje od asi 1,5 do zhruba 11,5.
26. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že krok (c) probíhá při teplotě od asi 10°C do 90°C.
27. Způsob podle nároku 26, vyznačující se tím, že krok (c) probíhá při teplotě od asi 25°C do 80°C.
28. Způsob podle nároku 27, vyznačující se tím, že krok (c) probíhá při teplotě asi 60°C.
29. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že nanášecí krok (e) probíhá v časovém rozmezí od asi 5 do 60 minut.
30. Způsob podle nároku 29, vyznačující se tím, že nanášecí krok (e) probíhá v časovém rozmezí od asi 5 do 30 minut.
31. Způsob podle nároku 30, vyznačující se tím, že nanášecí krok (e) probíhá asi během 5 minut.

32. Málo prašný, sypký nemikronizovaný pigment, vznikající v způsobu podle nároku 1.
33. Nátěry obsahující pigment podle nároku 32.
34. Výrobky z plastů, obsahující pigment podle nároku 32.