

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.02.2003**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **02.03.2002 08.10.2002**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2002/10209359 2002/02022552**
(33) Země priority: **DE EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.03.2005**
(Věstník č. 3/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2003/002020**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/074614**

(21) Číslo dokumentu:

2004-918

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :
C 09 C 1/00

(71) Přihlašovatel:

MERCK PATENT GmbH, Darmstadt, DE

(72) Původce:

Kübelbeck Armin, Bensheim, DE
Anselmann Ralf, Ramsen, DE
Eichhorn Jens, Reinheim, DE

(74) Zástupce:

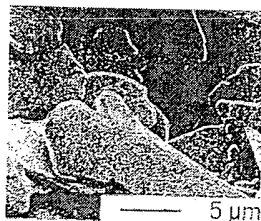
Čermák Hořejš Myslil a spol., JUDr. Jan Matějka,
Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Destičkovité efektní pigmenty s povlakem s
melaminoformaldehydových pryskyřic**

(57) Anotace:

Potažený destičkovitý nosičový materiál, v němž nosičový materiál sestává z anorganického substrátu a je opatřen alespoň jedním povlakem, přičemž každá vrstva obsahuje alespoň jednu vytvrzenou melaminoformaldehydovou pryskyřici nebo z takové pryskyřice sestává. Způsob výroby takového potaženého destičkovitého materiálu a jeho použití jako efektního pigmentu.



CZ 2004 - 918 A3

Destičkovité efektní pigmenty s povlakem z melaminoformaldehydových pryskyřic

Oblast techniky

Vynález se týká destičkovitých substrátů, které jsou potaženy vytvrzenými melaminoformaldehydovými pryskyřicemi, způsobů jejich výroby a jejich použití jako efektních pigmentů.

Dosavadní stav techniky

Použití destičkovitých nosičových materiálů, jako jsou slídové šupinky, silikové vločky, skleněné střípky nebo hliníkové vločky, pro výrobu efektních pigmentů, jako vločkovitých pigmentů, je velmi dobře známé. Při těchto aplikacích nosičové materiály slouží jako substrát pro uložení vrstev obvykle anorganických oxidů, jako jsou oxid titaničitý, oxid zirkoničitý nebo oxidy železa, které v určitých případech mohou interferencí opticky interagovat se substrátem. Pigmenty tohoto typu jsou například známy z DE 1467468, DE 1959998 a DE 2009566. Silikové vločky a jejich příprava jsou popsány ve WO 92/02351 a WO93/08237. V EP 0810270 jsou popsány pigmenty na bázi hliníku s kyselou adsorpční vrstvou, na níž je vrstva barevného pigmentu.

Podobně je z literatury známo potahování nebo zapouzdřování povrchů melaminovými pryskyřicemi. Například v DE 19710619 je popsáno potahování pevných tvrdých částic melaminovou pryskyřicí za účelem vytvoření dekorativních povlaků odolných proti oděru.

V EP 601378 je popsán potahovací materiál na bázi vody, v němž povlak slídových vloček nevytvrzenou melaminovou prysky-

řící vykazuje výhodné vlastnosti z hlediska zpracování potahovacího materiálu a z hlediska stability disperze.

Zlepšená smáčivost částic tónovacího pigmentu potažených různými pryskyřicemi, jako je melaminová pryskyřice, je popsána v JP 130787.

V DD 224 602 a EP 445 342 jsou popsány částice melaminové pryskyřice zesíťované a vysrážené kyselinou, do nichž lze začlenit vodorozpustná barviva obsahující aminoskupiny nebo skupiny sulfonové kyseliny.

Jedním z úkolů tohoto vynálezu je vyvinout efektní pigmenty, které by byly barvivé, měly vysoký jas a v případě použití v kosmetice poskytovaly komfort při aplikaci na kůži.

Podstata vynálezu

Splnění tohoto úkolu se dosáhlo vyvinutím potaženého destičkovitého nosičového materiálu, přičemž tento nosičový materiál sestává z anorganického substrátu a je opatřen alespoň jedním povlakem, přičemž každý povlak obsahuje alespoň jednu zesíťovanou melaminoformaldehydovou pryskyřici nebo z takové pryskyřice sestává.

Jako vhodné substráty lze uvést v podstatě všechny anorganické destičkovité nosičové materiály. Pod pojmem "destičkovitý substrát" se rozumí substrát, který má v podstatě plochý, zejména lístkovitý nebo vločkovitý, tvar. Jako vhodné příklady je možno uvést slídy, jako muskovit, flogopit, fluorflogopit nebo jiné křemičitanové destičky, silikové vločky nebo skleněné vločky, ale také kovové vločky nebo kovové folie, jako vločky nebo folie ze stříbra, mědi, niklu, zlata, hliníku nebo slitin těchto kovů. Jako zvláště

vhodné destičkovité anorganické substráty je také možno uvést perleťové pigmenty, které jsou tvořeny například slídou, silikovými vločkami nebo sklem a jedné nebo více vrstev oxidu kovu, která je na nich nanесena. Vrstva oxidu kovu může být tvořena například oxidem titaničitým, směsí oxidu titaničitého a oxidu železitého, oxidem železitým, oxidem chromu, oxidem zirkoničitým, oxidem cíničitým nebo oxidem zinečnatým. Pigmenty tohoto typu jsou dostupné na trhu pod názvem Iriodin® (výrobce E. Merck, Darmstadt, BRD).

Kovovým povlakem obsahujícím výše uvedené kovy nebo jejich slitiny mohou být opatřeny nejen nekovové, ale i kovové nosičové materiály.

V zesítovaných melaminoformaldehydových pryskyřicích mohou být některé melaminové molekuly nahrazeny jinými zesítovatelnými molekulami, jako fenoly, guanaminy nebo močovinou. Melaminoformaldehydové pryskyřice mohou být neetherifikované nebo etherifikované melaminoformaldehydové adukty, například alkoxymethylmelaminy s alkoxyskupinami s 1 až 6 atomy uhlíku, jako methoxy- nebo n-butoxyskupinami, a předkondenzáty. Jako příklad neetherifikované pryskyřice je možno uvést Madurit MW 909 a jako příklad etherifikované pryskyřice je možno uvést Madurit SMW 818 (oba jsou produkty Solutia, Wiesbaden, BRD). Část melaminoformaldehydové pryskyřice je rovněž možno nahradit jinými síťujícími organickými polymery. V tomto ohledu jsou zvláště vhodné polymery, které taktéž vykazují vysoký index lomu, zejména polymery, které mají vyšší index lomu než substrát.

Do melaminoformaldehydových pryskyřic je možno začleňovat všechna požadovaná organická a anorganická barviva a - pokud je to vhodné - také bezbarvé UV absorbéry. Rozhodujícím faktorem pro jejich začlenění do polymerní matrice je v tomto

případě pouze jejich rozpustnost v médiu, v němž se provádí potahovací reakce. Do polymerní matrice lze začleňovat dokonce i vodorozpustná barviva, jako eosin, fluorescein nebo Victoria Pure Blue BO, aniž by došlo k následnému krvácení. V případě lipofilních barviv je potahovací reakci taktéž možno provádět ve vodném médiu, pokud se přidají solubilizátory, které jsou odborníkům v tomto oboru dobře známy. Jako příklad solubilizátoru je možno uvést 1-methyl-2-pyrrolidon.

Barevných odstínů lze dosáhnout za použití standardních zásad pro aditivní míšení barev. V tomto případě se odstíny mohou získat tak, že se barviva smísí předem a společně se začlení do polymerní vrstvy, nebo se na anorganický substrát postupně nanesou dvě vrstvy nebo více vrstev barvivo-polymer tak, že se vrstvy různé barvy navzájem překrývají.

Do melaminoformaldehydové pryskyřice lze také začleňovat acidochromní barviva, tj. barviva, jejichž zbarvení závisí na pH, přičemž jejich odstín a bod barevného přechodu zůstanou zachovány. Jako příklady takových barviv je možno uvést fenol-ftalein, bromthymolovou modř, bromxylenovou modř a thymol-ftalein.

Do polymerní matrice lze také začleňovat již výše uvedený fluorescein, jiná fluorescentní barviva, opticky zjasňující prostředky nebo jiná barviva absorbující UV.

Zvláště účelné je začlenění dvou nebo více barviv, z nichž alespoň jedno je fluorescentní. Výhodné je zejména začlenění alespoň dvou fluorescentních barviv, přičemž druhé fluorescentní barvivo se přidává ve významně snížených množstvích. To umožňuje získat pigmenty, jejichž výsledné fluorescentní zbarvení se výrazně liší od fluorescentního zbarvení výchozích látek. Takto lze jednoduchým způsobem

syntetizovat řadu různě fluoreskujících pigmentů. Změnou charakteru fluorescentního barviva nebo barviv a změnou charakteru a koncentrace druhého barviva, přidávaného ve výrazně snížených množstvích, je možné vytvořit širokou paletu fluorescentních zbarvení. V řadě případů jsou tyto pigmenty vzhledem k malému podílu barviv určujících zbarvení, velmi nenápadné a poměrně bledé za viditelného světla. Kromě základního zbarvení, červeného, zeleného a modrého, je možno dosáhnout více než sta různých fluorescentních zbarvení snadno rozeznatelných pouhým okem. Rozmanitosti fluorescentních pigmentů připravitelných tímto způsobem lze například využít při kódování produktů, jako je osivo. Tyto možnosti kódování však jdou zaleko za rozlišovací možnosti, které jsou detekovatelné okem. Zejména použití detektorů fluorescence otevírá možnost kódování či značení produktů charakteristickými odstíny. Například změnami koncentrace určitého barevného pigmentu na jedné straně a počtu celkem použitých barevných pigmentů na straně druhé lze docílit řady barevných odstínů, jejichž počet je omezen pouze praktickými ohledy. Pokud se například použije pěti barevných pigmentů, z nichž každý je přítomen v osmi diskrétních koncentračních stupních, lze již získat více než 4 000 kódovacích možností. S deseti fluorescentními barvami a čtrnácti koncentracemi tudíž počet kódovacích možností vzroste nad 20 miliard. Přirozeně to předpokládá použití velmi velkého statistického množství částic pigmentu, čehož lze dosáhnout například pomocí velké plochy povrchu dostupné pro měření a hodnocení, nebo pomocí velmi malých částic pigmentu a vysoce citlivých detektorů. Značení za použití dvou nebo více barevných pigmentů v různých koncentračních stupních lze využít při různých aplikacích. Například výrobce tržních produktů může své produkty potištěním potahovacím materiálem obsahujícím popsané fluorescentní pigmenty opatřit různými informacemi, jako je například rok výroby a číslo šarže. Takové informace je také mj. možno

využít při ochraně produktů, jelikož umožňují rychlou identifikaci vlastních produktů, a tedy jejich odlišení od produktů neautorizovaných výrobců nebo distributorů (pirátských výrobků).

Nanesením polymerní vrstvy obsahující jedno nebo více fluorescentních barviv na předem nanesenou polymerní vrstvu obsahující barvivo lze dosáhnout značného zvýšení jasu a luminosity efektních pigmentů. Kromě toho je možno potlačit blednutí podkladových vrstev absorpcí UV světla. Ochrany před UV světlem tohoto druhu lze také docílit tak, že se do samotné polymerní vrstvy obsahující barvivo začlení UV absorbéry.

Jako vhodné UV absorbéry je možno uvést v podstatě všechny UV filtry. Zvláštní přednost se dává UV filtrům, u nichž byla prokázána fyziologická vhodnost. Jak v případě UV-A filtrů, tak v případě UV-B filtrů je z technické literatury známa řada dobře zavedených látek. Jako jejich příklady je možno uvést benzylidenkafrové deriváty, jako 3-(4'-methylbenzyliden)-dl-kafr, 3-benzylidenkafr, polymery N-{(2 a 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl}akrylamidu, N,N,N-trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)aniliniummethylsulfátu nebo α -(2-oxoborn-3-yliden)toluén-4-sulfonové kyseliny, benzoylmethany nebo dibenzoylmethany, jako 1-(4-terc-butylfenyl)-3-(4-methoxyfenyl)propan-1,3-dion nebo 4-isopropyldibenzoylmethan, benzofenony, jako 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon nebo 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon-5-sulfonovou kyselinu a její sodnou sůl, methoxycinamáty, jako oktylmethoxycinamát, isopentyl-4-methoxycinamát a směsi jeho isomerů, salicylátové deriváty, jako 2-ethylhexylsalicylát, 4-isopropylbenzylsalicylát nebo 3,3,5-trimethylcyklohexylsalicylát, 4-aminobenzoovou kyselinu a její deriváty, jako 2-ethylhexyl-4-(dimethylamino)-benzoát nebo ethoxylovaný ethyl-4-aminobenzoát, a další látky, jako 2-ethylhexyl-2-kyano-3,3-difenylakrylát, 2-fenylbenz-

imidazol-5-sulfonovou kyselinu a její draselné, sodné a triethanolaminové soli, 3,3'-(1,4-fenylendimethylen)bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyklo[2,2,1]hept-1-ylmethansulfonovou kyselinu a její soli a 2,4,6-trianilino-(p-karbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin.

Jako další vhodné organické UV filtry lze například uvést 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)fenol, 4,4'-[(6-[4-((1,1-dimethylethyl)aminokarbonyl)fenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(2-ethylhexylbenzoát), α -(trimethylsilyl)- ω -[(trimethylsilyl)oxy]poly[oxy(dimethyl [a asi 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxykarbonyl)vinyl]fenoxy]-1-methylenethyl] a asi 1,5% methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxykarbonyl)vinyl]fenoxy]propenyl] a 0,1 až 0,4% (methylhydro)silylen]] (n $\approx$ 60) (CAS č. 207 574-74-1), 2,2'-methylenbis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol), 2,2'-(1,4-fenylene)bis(1H-benzimidazol-4,6-disulfonovou kyselinu, monosodnou sůl) a 2,4-bis{[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]fenyl}-6-(4-methoxyfenyl)-1,3,5-triazin.

Přednostními sloučeninami s UV absorpčními vlastnostmi jsou 3-(4'-methylbenzyliden)-dl-kafr, 1-(4-terc-butylfenyl)-3-(4-methoxyfenyl)propan-1,3-dion, 4-isopropyldibenzoylmethan, 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, oktylmethoxycinamáty, 3,3,5-trimethylcyklohexylsalicylát, 2-ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoát, 2-ethylhexyl-2-kyano-3,3-difenylakrylát a 2-fenylbenzimidazol-5-sulfonová kyselina a její soli s draslíkem, sodíkem a triethanolaminem.

Kombinací dvou nebo více UV filtrů je možno optimalizovat ochranný účinek proti škodlivé expozici UV záření.

Potahované destičkovité substráty je možno připravovat tak, že se na suspendované destičkovité substráty nanášejí síťující melaminoformaldehydové pryskyřice, a tyto melaminoformaldehydové pryskyřice se poté vytvrdí, tj. zesíťují.

Způsob podle vynálezu, kterým se připravují jednou nebo vícekrát potažené destičkovité nosičové materiály, zahrnuje, v případě, že se připravuje jednou potažený materiál

první stupeň, v němž se anorganický destičkovitý substrát suspenduje v bázičném vodném médiu obsahujícím melamin a formaldehyd a/nebo methyloilmelamin, který popřípadě může být alkoxylovaný a

druhý stupeň, v němž se snížením pH do kyselé oblasti vyvolá zesíťování organických složek, a

v případě, že se připravuje vícekrát potažený materiál, se produkt výše popsané potahovací operace opakovaně podrobí prvnímu a druhému stupni.

Zjistilo se, že je zvláště výhodné snížit pH ve druhém stupni způsobu přidávkem peroxidu vodíku za účelem oxidace nadbytečného nebo nezreagovaného formaldehydu z prvního stupně za vzniku kyseliny mravenčí. Jelikož je formaldehyd při použití v kosmetice problematický, je takto možno připravit pigment, který molekuly formaldehydu neobsahuje a je tedy kosmeticky vhodný. Tento způsob také funguje v případě methyloilmelaminů, jelikož ještě obsahují dostatečná množství volného formaldehydu.

Při způsobu podle vynálezu lze část melaminu nahradit jinými síťujícími molekulami ze souboru sestávajícího z guanaminů, fenolů a močovín a/nebo lze část methyloilmelaminu

nahradit odpovídajícími guanaminovými, fenolovými nebo močovinnými analogy.

Před zahájením nebo v průběhu síťovací reakce lze přidávat organická nebo anorganická barviva a/nebo organické nebo anorganické UV absorbéry.

Pokud by se barviva nebo UV absorbéry zcela nerozpouštěly ve vodném médiu, lze úplného rozpuštění dosáhnout za použití solubilizačních činidel. Tak je tomu zejména když se použije lipofilních látek.

Tloušťku povlaku je možno regulovat koncentrací melaminoformaldehydové pryskyřice. Při vysokých koncentracích se tedy dosáhne větší tloušťky než při koncentracích nízkých. Dalším vhodným prostředkem regulace tloušťky je pH. Nízké hodnoty pH vedou k tenčím povlakům. Kromě toho je v DE 1595386 popsána regulace tloušťky vrstvy přidáváním ochranného koloidu.

Celková tloušťka vrstvy jednou nebo vícekrát potažených substrátů je přednostně 0,2 μm až 4 μm .

Za použití nadbytku melaminoformaldehydové pryskyřice je na nejzevnější povlak možno nanést další, v podstatě kulovité částice melaminoformaldehydové pryskyřice, které kromě organických barviv také mohou obsahovat UV absorbéry, nebo které barviva nebo UV absorbéry vůbec neobsahují.

V závislosti na provádění reakce je možno měnit poměr kuliček k destičkám, sférický průměr a distribuci sférického průměru (disperzitu). Určitý podíl kuliček je výhodný zejména pro kosmetické účely za účelem dosažení lepšího pocitu na kůži.

Příliš vysoký podíl kuliček však snižuje jas a kovový vzhled pigmentu. Při dostatečném podílu barviva mají přídatné kuličky zbarvení, které se shoduje se zbarvením destiček.

Výtěžek vztažený na jednotku reakčního prostoru a času, který je důležitý z ekonomické stránky, lze výrazně zvýšit přidavkem polymerů obsahujících silně kyselé skupiny, jak je uvedeno například v EP 0415273.

Potažené destičkovité substráty se výborně hodí jako efektní pigmenty a lze jich použít ve všech systémech, které efektní pigmenty obvykle obsahují.

Na jedné straně jich tedy lze používat v tiskařských barvách, barvách, plastech a práškových potahovacích materiálech; a na druhé straně se také hodí pro barvení osiva, jako mořidla pro osiva, v potravinářském odvětví při zlepšování kvality nebo vzhledu potravin, nebo v odvětví kosmetiky například v make-upech, rtěnkách nebo prostředcích na ochranu před sluncem.

Při některých aplikacích, například v barvách, tiskařských barvách apod., může být výhodné do kondenzačního produktu nejzevnější vrstvy polymeru začlenit funkční skupiny odlišné od výše uvedených silně kyselých skupin, aby se dosáhlo zlepšení například její pojivové kompatibility a chování disperze. Další možností je následně vytvořit nejzevnější vrstvu zesíťovaného organického polymeru s funkčními skupinami následnou reakcí melaminoformaldehydových pryskyřic. V DD 224 602 jsou popsány různé možnosti takové funkcionalizace pryskyřic.

Jako příklady funkčních skupin ve smyslu tohoto vynálezu je možno uvést všechny hydrofilní nebo hydrofobní, kyselé nebo

bázické skupiny, jako například čistě hydrofobní skupiny, v podstatě inertní skupiny, jako alkylskupiny.

Podle způsobu popsaného v DD 224 602 je funkční skupiny do povrchu polymerních částic možno zavádět polykondenzační reakcí melaminoformaldehydové pryskyřice za přítomnosti aminofunkčních sloučenin, které kromě aminoskupiny nesou další funkční skupiny. Aminofunkční sloučeniny se přidávají v množství přednostně 2 až 20 mol. %, vztaženo na množství použitého methylolmelaminu, a do melaminoformaldehydové sítě se začleňují funkčními aminoskupinami. V případě, že se tedy používá například aminokyselin, je možné na povrch částic zavádět karboxyskupiny, nebo v případě sulfobetainů nebo aminofosfonových kyselin, sulfoskupiny nebo skupiny fosfonové kyseliny. Skupiny -COOH , $\text{-SO}_3\text{H}$ a/nebo $\text{-PO}_2\text{H}$ tohoto typu lze dále nechat reagovat s jinými sloučeninami. Například kyselé skupiny je možno reakcí s thionylchloridem převádět na odpovídající chloridy kyseliny a tyto chloridy kyseliny nechat dále reagovat například s alkoholy nebo aminy za vzniku odpovídajících esterů nebo amidů. Pro tento způsob povrchové modifikace je charakteristická jednoduchost, jelikož je povrch melaminoformaldehydové pryskyřice funkcionalizován přímo v jedné, snadno modifikované, kondenzační operaci. Možným nežádoucím účinkem je však současné začlenění odpovídajících funkčních skupin do hmoty polymeru, jako následek kondenzační operace, což může snížit adhezi k podkladovým vrstvám nebo, v případě jednovrstevného systému, adhezi k substrátu. Naproti tomu lze při vhodném výběru u některých systémů adhezi k podkladovým vrstvám nebo substrátu zvýšit, pokud zavedené skupiny povrchového modifikátoru zlepšují nejen kompatibilitu s okolním prostředím, ale také dodávají adhezi k podkladovým vrstvám nebo substrátu. Vzhledem k tomu, že se provádí začleňování do melaminoformaldehydové sítě však tento způsob vyžaduje relativně velká množství látek funkcionalizujících povrch.

Kromě toho relativně složitě chemické funkční skupiny lze jednoduchým začleněním během polykondenzace získat pouze s obtížemi.

Při dalším způsobu funkcionalizace povrchu se tudíž vychází z již polykondenzovaného melaminoformaldehydového povrchu, který obsahuje nezesíťované methyloaminové skupiny ($-\text{NH}-\text{CH}_2\text{O}$) nebo aminoskupiny. Tyto skupiny je jednoduchým způsobem možno nechat reagovat například s karbonylchloridy. V případě, že se použije karbonylchloridů s dlouhým řetězcem, lze takto pigment hydrofobizovat. Za použití chloridů perfluorovaných kyselin, jako je například kyselina perfluoroktanová, lze získat jak hydrofobní, tak lipofobní povrchy. Za použití komplexních chloridů kyselin, které například mohou obsahovat skupiny, které jsou silnými absorbéry UV světla, je možno získat melaminoformaldehydový povrch obsahující další funkční skupiny, například UV protektivní skupiny. Jeden příklad následné hydrofobizace povrchu pigmentu je popsán v příkladu 9.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

0,63 g 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinu (melaminu) se rozpustí v 50 ml vody o teplotě 70°C . Ke vzniklému roztoku se poté za míchání přidá 0,05 ml tetramethylamoniumhydroxidu (25% hmotn.) a 2,43 g formaldehydového roztoku (37% hmotn.). Formylační reakce probíhá při pH 9,5. Čirý roztok se 10 minut míchá, načež se k němu přidá 1,51 g slídy (o průměrné velikos-

ti částic 15 μm). Po 1 minutě se k suspenzi přikape 0,3 ml peroxidu vodíku (30 % hmotn.), aby se volný formaldehyd zoxidoval na kyselinu mravenčí. Hodnota pH plynule klesne na asi 3,5, kondenzační reakce melaminové pryskyřice započne po asi 5 minutách. Za účelem dokončení reakce se v míchání pokračuje po dobu 15 minut. Reakční teplota se po celou dobu udržuje na 70°C. Potažená slída se poté odfiltruje, promyje vodou a 1 hodinu suší v komorové sušárně při 105°C.

Při zkoušce promnutím mezi prsty produkt vyvolává měkčí, příjemnější pocit na kůži než nepotažená slída, zanechávající matný účinek na kůži. Jak je znázorněno na obr. 1, hrany jsou oblé.

Po optické stránce je tato slída poněkud jasnější než nepotažená slída.

P ř í k l a d 2

Postupuje se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se navíc, ve stejnou dobu jako melamin, vmíchá 0,05 g červeně Allura® Red C. I. 16035 (dostupné od firmy Sigma-Aldrich, výrobek č. 48,884-8) a 1,51 g slídy se nahradí stejným množstvím vloček siliky.

Vysušené potažené vločky siliky, které se takto získají, mají nesmírně vysoký metalický jas, který produkt kvalifikuje jako atraktivní efektivní pigment. Použité výchozí látky jsou kosmeticky vhodné a poskytují lepší pocit na kůži než nepotažené pigmenty.

P ř í k l a d 3

1,5 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD), 2 ml nasyceného roztoku Zaponschwarz X50 (lipofilní chromokomplexní barvivo, BASF AG, Ludwigshafen, BRD), 2 ml 1-methyl-2-pyrrolidonu a 1,5 g vloček siliky se postupně při teplotě místnosti přidá do 50 ml vody. Výsledná směs se za míchání zahřívá na 70°C. Potahovací operace se zahájí přídatkem 3 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. Získá se šedočerný pigment se silně opalescentními vlastnostmi.

P ř í k l a d 4

1,5 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD), 0,03 g modře Victoria Blue B0, 2 ml 1-methyl-2-pyrrolidonu a 1,5 g vloček siliky se postupně při teplotě místnosti přidá k 50 ml vody. Výsledná směs se za míchání zahřívá na 70°C. Potahovací operace se zahájí přídatkem 1 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. Po přídatku kyseliny mravenčí se v míchání při 70°C pokračuje po dobu 30 minut. Získá se modrý pigment s vysokým jasnem a opalescentními vlastnostmi.

P ř í k l a d 5

1,5 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD) a 0,7 g slídy se postupně při teplotě místnosti přidá k 50 ml vody. Výsledná směs se za míchání zahřívá na 70°C. Potahovací operace se zahájí přídatkem 1 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. Po přídatku kyseliny mravenčí se v míchání při 70°C pokračuje po dobu 30 minut. Melaminoformaldehydová pryskyřice, která je vzhledem k množství slídy v nadbytku, se na povrchu pigmentu ukládá ve formě v podstatě dokonalých monodisperzních kuliček (viz obr. 2). Díky přítomnosti sférické frakce spolu se zaoblením hran

potaženého substrátu, jako výsledku potahování melaminoformaldehydovou pryskyřicí, produkt vyvolává příjemný pocit na kůži. To lze snadno ověřit promnutím produktu mezi prsty.

P ř í k l a d 6

Do 50 ml vody se při teplotě místnosti postupně přidá 1,5 g hliníkových vloček (Sigma-Aldrich, výrobek č. 51,858-1), 1,5 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD) a 0,02 g modři Victoria Blue BO. Vzniklá směs se za míchání zahřívá na 70°C. Potahovací operace se zahájí přidavkem 2,5 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. Směs se po přidavku kyseliny mravenčí dalších 30 minut míchá při 70°C. Dosáhne se homogenního modrého povlaku hliníkových vloček.

P ř í k l a d 7

0,75 g vloček siliky se pomocí přidavku glukosy do amoniakového roztoku dusitanu stříbrného potáhne tenkou vrstvou stříbra. Postříbřené a promyté vločky se suspendují ve 25 ml vody. K suspenzi se přidá 0,75 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD) a 0,03 g methylované. Výsledná směs se za míchání zahřívá na 70°C. Potahovací operace se zahájí přidavkem 1,25 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. Získá se velice atraktivní zlatě metalický pigment.

P ř í k l a d 8

V prvním stupni se 1,5 g mleté slídy při teplotě místnosti suspenduje v 50 ml vody. K suspenzi se přidá 1,5 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD) a 0,05 g violeti Supracene 3B. Vzniklá směs se za míchání zahřívá na 70°C. Potahovací operace se zahájí přidavkem 1 ml roztoku kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. Po přidavku kyseliny mraven-

čí se v míchání při 70°C pokračuje po dobu 30 minut. Získaný modrofialový pigment se promyje a přemístí do druhé reakční nádoby. Produkt získaný v prvním stupni se suspenduje v 50 ml vody. K suspenzi se přidá 1,5 g pryskyřice Madurit® SMW 818 (Solutia, Wiesbaden, BRD) a 0,1 g barviva Blankophor PM (fluorescentní barvivo od firmy Bayer). Výsledná směs se za míchání zahřívá na 70°C. Druhá potahovací operace se zahájí přidavkem 1,5 ml kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % hmotn. a vzniklá směs se 30 minut míchá při 70°C. Ve srovnání s produktem z prvního stupně má konečný produkt jako základní zbarvení bledší modrofialové zbarvení, které je doprovázeno UV fluorescencí při 365 nm, čehož se dosáhlo díky druhému potahování.

P ř í k l a d 9

1 g slídy potažené červení Allura Red (C.I.: 16035) a melaminoformaldehydovou pryskyřicí (pigment z příkladu 2) se 24 hodin suší ve vakuové komorové sušárně při teplotě 105°C a tlaku 200 Pa. Poté se pigment suspenduje v 50 ml suchého toluenu. Ke vzniklé suspenzi se za míchání magnetickým míchadlem přidá 0,5 ml suchého pyridinu a 0,5 ml stearylchloridu. Výsledná směs se 3 hodiny míchá při 60°C a poté nalije do 200 ml vody. Organická fáze se oddělí. Vodná fáze se promyje 2 x 50 ml toluenu, aby se odstranil nezreagovaný chlorid kyseliny a hydrolyzovaný chlorid kyseliny. Sediment vodné fáze se oddělí, promyje směsí vody a ethanolu a suší ve vakuové komorové sušárně při 105°C.

Vysušeného hydrofobně funkcionalizovaného barevného pigmentu se použije při provádění zkoušky smáčivosti ve vodě a toluenu. Ve srovnání s hydrofilním barevným pigmentem, který nebyl funkcionalizován, se zjistí výrazně hydrofobní chování při zkoušce s vodou. Oproti tomu v případě zkoušky s toluenem

barevný pigment funkcionalizovaný zbytky kyseliny stearové vykazuje mnohem lepší smáčivost.

P ř í k l a d 1 0

Ke směsi 1,5 g F-slídy (slída o tloušťce asi 1 μm a průměru asi 10 až 30 μm , Merck KGaA), 1,5 g pryskyřice Madurit[®] SWM 818 (Solutia AG), 50 ml vody, 0,1 ml kapaliny Blankophor P (optický zjasňovač, Bayer AG) a 0,5 mg Rhodaminu B (fluorescentní barvivo, Merck, KGaA) se při 70°C za intenzivního míchání přidá 1 ml kyseliny mravenčí o koncentraci 2 %. Operace, při níž se slída potahuje dvěma barvivy je dokončena po asi 15 minutách. Pevná látka se odsaje, promyje a vysuší. Získaný produkt vykazuje intenzivní červenou fluorescenci při excitaci světlem o vlnové délce 366 nm.

Srovnávací příklady 1 a 2 ukazují, že jednotlivá barviva tuto vlastnost nevykazují.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 1

1 ml 2% kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % se při 70°C za intenzivního míchání přidá ke směsi 1,5 g F-slídy (slída o tloušťce asi 1 μm a průměru asi 10 až 30 μm , Merck KGaA), 1,5 g pryskyřice Madurit[®] SWM 818 (Solutia AG), 50 ml vody a 0,1 ml kapaliny Blankophor P (optický zjasňovač, Bayer AG). Operace, při níž se slída potahuje Blankophorem P, je dokončena po asi 15 minutách. Pevná látka se odsaje, promyje deionizovanou vodou a vysuší. Získaný produkt vykazuje intenzivní modrobílou fluorescenci při excitaci světlem o vlnové délce 366 nm.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 2

1 ml 2% kyseliny mravenčí o koncentraci 2 % se při 70°C za intenzivního míchání přidá ke směsi 1,5 g F-slídy, 1,5 g pryskyřice Madurit[®] SWM 818 (Solutia AG), 50 ml vody a 0,5 mg Rhodaminu B (fluorescentní barvivo, Merck KGaA). Operace, při níž se slída potahuje Rhodaminem B, je dokončena po asi 15 minutách. Pevná látka se odsaje, promyje a vysuší. Získaný produkt vykazuje velmi slabou červenou fluorescenci při excitaci světlem o vlnové délce 366 nm.

P ř í k l a d 1 1

Ke směsi 1,5 g F-slídy (Merck), 1,5 g pryskyřice Madurit[®] SWM 818 (Solutia AG), 50 ml vody, 0,1 ml kapaliny Blankophor P (optický zjasňovač, Bayer AG) a 0,5 mg akridinu (fluorescentní barvivo, Aldrich) se při 70°C za intenzivního míchání přidá 1 ml kyseliny mravenčí o koncentraci 2 %. Operace, při níž se slída potahuje dvěma barvivy, je dokončena po asi 15 minutách. Pevná látka se odsaje, promyje deionizovanou vodou a vysuší. Získaný produkt vykazuje neutrální bílou fluorescenci při excitaci světlem o vlnové délce 366 nm.

Výsledek, kterého se dosáhne bez akridinu, je již popsán ve srovnávacím příkladu 1 (modrobílá fluorescence).

Stejná směs jako v příkladu 11, ale bez kapaliny Blankophor P, vede k produktu bez fluorescenčních vlastností při excitaci světlem o vlnové délce 366 nm.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Potažený destičkovitý nosičový materiál, **vyznačující se tím**, že nosičový materiál sestává z anorganického substrátu a je opatřen alespoň jedním povlakem, přičemž každá vrstva obsahuje alespoň jednu vytvⁿzenou melaminoformaldehydovou pryskyřicí nebo z takové pryskyřice sestává.

2. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že anorganický nosičový materiál je zvolen ze souboru sestávajícího ze slídy, vloček siliky, vloček skla, perleťových pigmentů, kovových vloček a kovových folií.

3. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že kovové vločky nebo kovové folie sestávají ze stříbra, mědi, niklu, zlata, hliníku nebo slitin těchto kovů.

4. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že anorganický substrát má kovový povlak.

5. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že kovový povlak sestává ze stříbra, mědi, niklu, zlata, hliníku nebo slitin těchto kovů.

6. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle kterého-
koliv nebo kterýchkoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vytvrzená melaminoformaldehydová pryskyřice obsahuje jedno nebo více organických nebo anorganických barviv a/nebo jeden nebo více organických nebo anorganických UV absorbérů, přičemž barviva jsou rozpustná v médiu, v němž je pigment potahován.

7. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že barvivo nebo barviva jsou přítomna v jedné nebo větším počtu vnitřních vrstev obsahujících melaminoformaldehydovou pryskyřici a UV absorbér nebo absorbéry jsou přítomny v jedné nebo větším počtu vnějších vrstev obsahujících melaminoformaldehydovou pryskyřici.

8. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle kteréhokoliv nebo kterýchkoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že na nejzevnějším povrchu jsou přídatně nanесeny v podstatě kulovité částice vytvrzené melaminoformaldehydové pryskyřice, které obsahují jedno nebo více barviv a/nebo jeden nebo více UV absorbérů, nebo barviva a/nebo UV absorbéry neobsahují.

9. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle kteréhokoliv nebo kterýchkoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že vytvrzená melaminoformaldehydová pryskyřice nejzevnější vrstvy je modifikována funkčními skupinami.

10. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že funkční skupiny, které modifikují nejzevnější vrstvu, jsou zavedeny za použití aminofunkční sloučeniny, která kromě aminoskupiny obsahuje jednu nebo více dalších funkčních skupin, přičemž tato aminofunkční sloučenina se účastní na polykondenzační reakci mezi melaminem a formaldehydem a do melaminoformaldehydové sítě se začleňuje svou funkční aminoskupinou, a funkční skupiny takto zavedené na povrch jsou, pokud je to vhodné, modifikovány.

11. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že vytvrzená melaminoformaldehydová pryskyřice nejzevnější vrstvy je modifikována funkcionalizací povrchu sloučeninami, které jsou reaktivní vůči hydroxy-

a/nebo aminoskupinám, prostřednictvím methyloaminových nebo aminových skupin, které jsou přítomny v uvedené pryskyřici.

12. Potažený destičkovitý nosičový materiál podle kteréhokoliv nebo kterýchkoliv z nároků 6 až 11, **vyznačující se tím**, že melaminoformaldehydová pryskyřice jako barviva obsahuje alespoň jedno fluorescentní barvivo a jedno další barvivo, které je popřípadě fluorescentní, přičemž toto další barvivo je přítomno v množství, které pigmentu v podstatě nedává žádné zbarvení nebo fluorescenci, pokud se použije samotné.

13. Způsob výroby jednou nebo vícekrát potažených destičkovitých nosičových materiálů, **vyznačující se tím**, že zahrnuje, v případě, že se připravuje jednou potažený materiál

první stupeň, v němž se anorganický destičkovitý substrát suspenduje v bárickém vodném médiu obsahujícím melamin a formaldehyd a/nebo methyloamin, který popřípadě může být alkoxylovaný a

druhý stupeň, v němž se snížením pH do kyselé oblasti vyvolá zesíťování organických složek, a

v případě, že se připravuje vícekrát potažený materiál, se produkt výše popsané potahovací operace opakovaně podrobí prvnímu a druhému stupni.

14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že se část melaminu nahradí jinými síťujícími molekulami ze souboru sestávajícího z guanaminů, fenolů a močovín a/nebo se část methyloaminu nahradí odpovídajícími guanaminovými, fenolovými nebo močovinovými analogy.

15. Způsob podle nároku 13 nebo 14, **vyznačující se tím**, že se před zahájením nebo v průběhu síťovací reakce přidávají organická nebo anorganická barviva a/nebo organické nebo anorganické UV absorbéry.

16. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že přidaná barviva obsahují alespoň jedno fluorescentní barvivo a jedno další barvivo, které je popřípadě fluorescentní, přičemž toto další barvivo se přidává v množství, které pigmentu v podstatě nedává žádné zbarvení nebo fluorescenci, pokud se použije samotné.

17. Způsob podle kteréhokoliv nebo kterýchkoliv z nároků 13 až 15, **vyznačující se tím**, že snížení pH do kyselé oblasti se provádí oxidací nadbytku formaldehydu a/nebo nezreagovaného formaldehydu a/nebo formaldehydu přítomného v methylolmelaminech peroxidem vodíku.

18. Způsob podle kteréhokoliv nebo kterýchkoliv z nároků 13 až 17, **vyznačující se tím**, že se závěrečného potahovacího stupně polykondenzační reakce kromě melaminu a formaldehydu a/nebo methylolmelaminu zúčastňuje aminofunkční sloučenina, která kromě aminoskupiny obsahuje jednu nebo více dalších funkčních skupin, přičemž tato aminofunkční sloučenina se do melaminoformaldehydové sítě začleňuje svou funkční aminoskupinou, a funkční skupiny takto zavedené na povrch se, pokud je to vhodné, modifikují.

19. Způsob podle kteréhokoliv nebo kterýchkoliv z nároků 13 až 17, **vyznačující se tím**, že se vytvrzená melaminoformaldehydová pryskyřice nejzevnější vrstvy prostřednictvím methylolaminových skupin nebo aminových skupin, které jsou přítomny na jejím povrchu, nechá reagovat se sloučeninami,

které jsou kromě dalších funkčních skupin reaktivní vůči hydroxy- a/nebo aminoskupinám.

20. Použití jednoho nebo více potažených destičkovitých nosičových materiálů podle nároků 1 až 12 jako efektních pigmentů v barvách, lacích, tiskařských barvách, plastech, práškových potahovacích materiálech, pro barvení osiva, v kosmetických přípravcích a/nebo pro pigmentování potravin.

21. Použití podle nároku 20 pro účel značení a/nebo kódování produktů.

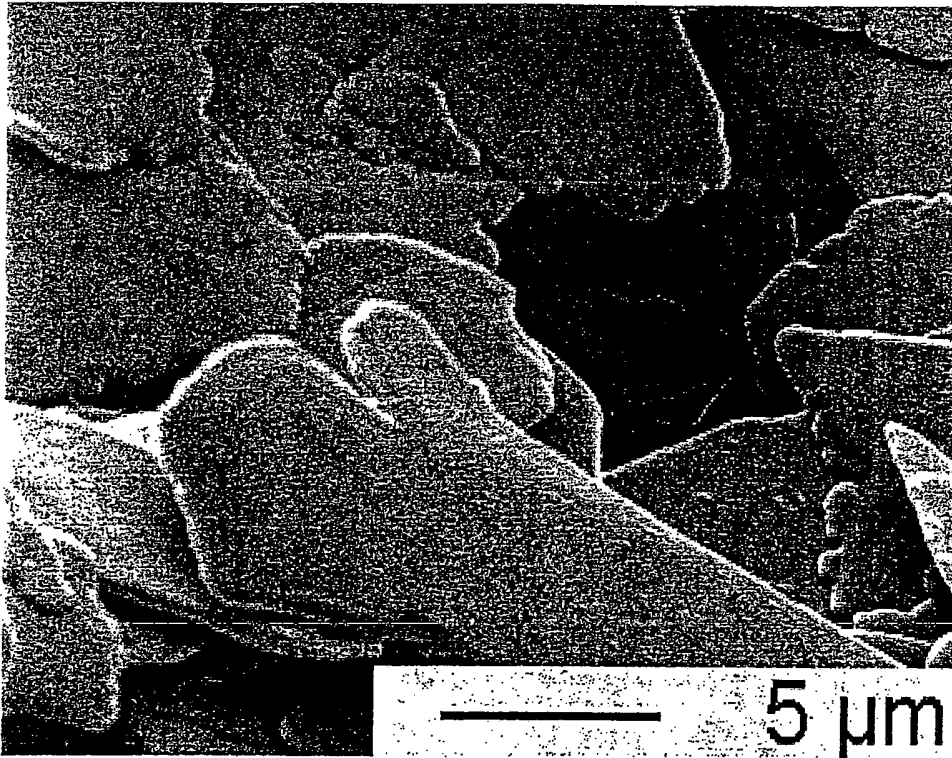
22. Přípravek, **vyznačujících se tím,** že obsahuje jeden nebo více potažených destičkovitých nosičových materiálů podle nároků 1 až 12 jako efektní pigment.

01-1254-04-Ma

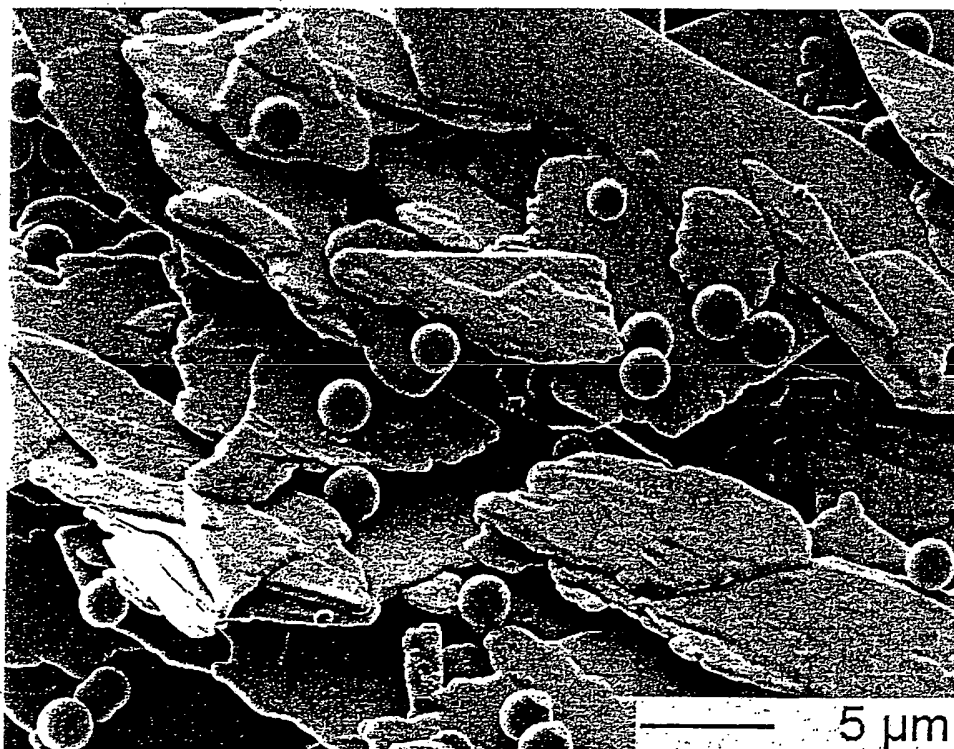
14.01.05

7V 2004-978

Obr. 1



Obr. 2



78.7.2005 *lecc*