

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782408 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 782408

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C09B 0/

(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 2738539

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, 40191 Düsseldorf, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •LINDEN HEINRICH, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 •RUTZEN HORST, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

3 •WEGEMUND BERND, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

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

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.

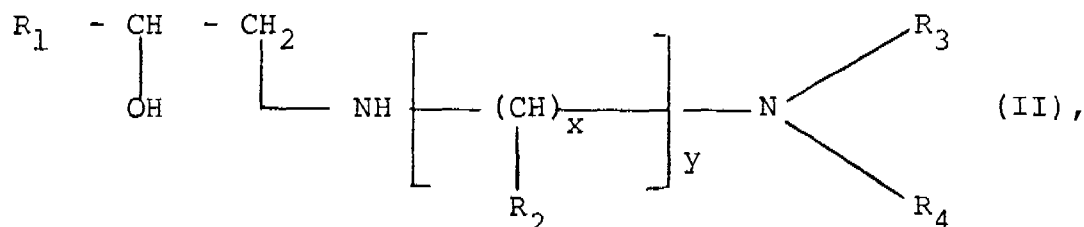
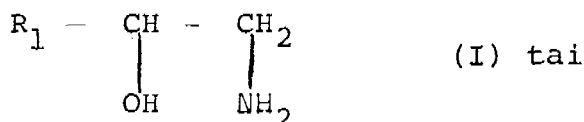
Pigmenttien ja täyteaineiden dispergointi orgaanisiin ja vesipi-
toisiin väliaineisiin, so. pigmenttiprimäärihiukkasista syntynei-
den agglomeraattien hajoittaminen, on välttämätön työvaihe valmis-
tettaessa siveltäviä tms. pigmentoituja päällyksaineita, ja tähän
kuluva aika ja energia muodostavat huomattavan kustannustekijän.
Dispergointityövaihe suoritetaan mekaanisesti käyttämällä erilai-
sia koneita kuten vaivauskonetta, valssituolia ja kuulamylyä.

702408

Jotta tämä työvaihe saataisiin lyhenemään, käsitellään pigmenttejä tai täyteaineita orgaanisilla yhdisteillä, jotka pienentävät 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 stea-riinihappojen 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, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanolia, jonka yleinen kaava on



jossa R_1 on alkyyliryhmä, jossa 6-22 hiiliatomia, R_2 on vety tai metyyliiryhmä, jolloin yhtä alkyleeniryhmää kohti voi olla enintään yksi metyyliiryhmä, R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samantlaiset tai erilaiset, tarkoittavat vetyä, alkyyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, tai oksialkyyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, x on luku 2-6 ja y on luku 1, 2 tai 3, aminoalkanoli-seosta tai aminoalkanoli suoloja, varsinkin orgaanisen hapon muodostamia suoloja, oksialkylintituotteita, varsinkin etyleenioksidilla ja/tai propyleenioksidilla saatua oksialkylintituotetta, tai kvaternisointituotetta.

Sellaisten aminoalkanoli, joiden molekyyliketjun pituus on yhdenmukainen, sijasta voidaan hyvin tuloksin käyttää myös sellaisia aminoalkanoli seoksia, joissa ketjun pituudet vaihtelevat välillä 8 - 24 hiiliatomia. Erityisen soveliaita ovat tällöin käytettäväksi sellaiset seokset, joissa hiiliketjujen pituus on 16 - 18 hiiliatomia, jollaisia yhdisteitä on suurin määrin saatavissa $C_{16/18}$ - olefiineina, joiden molekyyliketjun päässä on kaksoissidos ja jotka soveltuvat lähtöaineiksi.

Keksinnön mukaan lisättävien aminoalkanoli valmistus alkaa olefiineista, joissa on 8 - 24 hiiliatomia ja joiden molekyyliketjujen päissä on kaksoissidoksia. Tällöin on kysymys ennen kaikkea olefiinisidoksista, joita valmistetaan aluminokemiallista tietä ja joissa on haarautumattomia alkyyliketjuja, joissa on 12 - 20 hiiliatomia. Näitä seoksia, joissa on suuri määrä päätykaksoissidoksisia olefiineja, käytetään kaupallisesti saatavina fraktioina, joiden molekyyliketjujen pituudet vaihtelevat. Merkitykseltään erityisen tärkeä on tällöin sellainen fraktio, jossa molekyyliketjujen pituudet ovat rajoissa 16 - 18 hiiliatomia.

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

200000

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

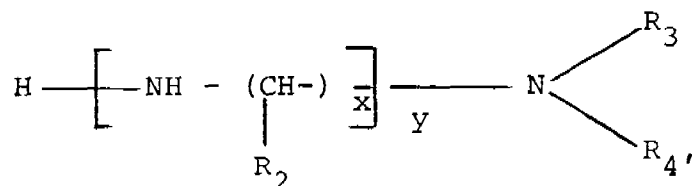
Ammoniakkia käytetään 5 - 20 kertaisena ja sopivimmin 10 - 15-kertaisena molaarisena ylimääränä laskettuna lisätyn epoksidin painosta, kun taas vettä lisätään 1 - 20 kertaisena ja sopivimmin 5 - 15-kertaisena molaarisena ylimääränä, tällöinkin laskettuna epoksidin määrästä.

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 aminoalkanoliin, joiden kaava on (II), valmistamiseksi saatetaan saadut epoksidit reagoimaan di-, tri- ja tetramiinin kanssa, joiden yleinen kaava on



jossa R_2 , R_3 , R_4 , x ja y tarkoittavat samaa kuin edellä.

Amiiniyhdisteinä, jotka ovat soveliaita reaktiota varten, tulevat kysymykseen esimerkiksi etyleenidiamiini, 1,3-propyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, N-metyyli-1,2-propyleenidiamiini, N, N-dietyleenidiamiini, N, N-dimetyyli-1,3-propyleenidiamiini, N-propyyliheksametyleenidiamiini, N-etanolietyleenidiamiini, 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 epoksidin 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°C - 230°C , esimerkiksi siinä, lämpötilassa, jossa käytetty amiini tai liuotin kiehuu pystyjäähdyttimen alla. Mikäli di- tai triamiinin kiehumispiste on pienempi kuin vaadittava reaktiolämpötila tai mikäli pienemässä lämpötilassa kiehuva katalyyttiä täytyy lisätä, voidaan reaktio suorittaa myös autoklaavissa lämpötiloissa 150°C - 230°C paineen alaisena.

Keksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan tapahtuu reaktio amiinien kanssa, joissa ryhmät R_3 ja R_4 eivät ole vetyjä, myös ilman paineen käyttöä, mikäli niiden kiehumispisteet ovat pienempiä kuin haluttu reaktiolämpötila. Epoksidiin lisätään tällöin 0,1-0,5 moolia glyseriiniä tai glykolia laskettuna epoksidin määrästä, jolloin reaktiolämpötila on 150°C - 220°C , ja pienemmässä lämpötilassa kiehuva diamiinia lisätään hitaasti 1,0-1,5 -suuruusina molaarisina määrinä laskettuna lisätyn

epoksidin määrästä siten, että lämpötila ei pienene enempää kuin $10-20^{\circ}\text{C}$ 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.

Reaktioseoksen jatkokäsittely voidaan suorittaa tunnetuilla tavoilla esimerkiksi tislaamalla.

Keksinnön mukaan lisättävät aminoalkanolin suolat alifaattisten karbonihappojen kanssa, joissa on 2-24 hiiliatomia, kuten esimerkiksi etikkahappo, voi happo, kapronihappo, lauriinihappo, palmitiinihappo, beheeni happo, myristoleiinihappo, öljyhappo, soi ja öljy rasvahappo, linoli happo ja maito happo, voidaan valmistaa käyttämällä jotakin soveliaasta menetelmää. Tällöin ovat edullisia voi hapon, kaproni hapon ja soi ja öljy rasvahapon suolat.

Keksinnön mukaan lisättäviä aminoalkanolin 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.

200 100

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

Suoritettaessa keksinnön mukaisesti epäorgaanisten pigmenttien ja täyteaineiden käsittelyä dispergoitavuuden parantamiseksi orgaanisissa tai vesipitoisissa väliaineissa lisätään aminoalkanoleja, 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 mukaisella käsittelyllä. Päällystäminen keksinnön mukaan käytettävillä aminoalkanoliseoksilla, niiden suoloilla, oksalkylointituotteilla sekä myös kvaternisointituotteilla voidaan toteuttaa sekä pigmentinvalmistuksen puitteissa, esimerkiksi suoritettaessa jauhatusprosessia kuulamyllyllä, tankomyllyllä, höyrysuihkumyllyllä nestemäisessä pigmenttisuspensiossa, käsittelemällä kosteaa pigmenttisuodatuskakkua, että myös käsittelemällä jo valmista pigmenttiä tai täyteainetta. Tällöin on merkityksetöntä, onko pigmenteille jo aikaisemmin suoritettu epäorgaaninen jälkikäsitteleminen, kuten on laita usein käsiteltäessä titaanidioksidia saostettaessa sitä alumiinumsidista ja/tai piidioksidista.

Keksinnön mukaisessa käytössä epäorgaanisten pigmenttien ja täyteaineiden käsittelemiseksi voidaan käyttää aminoalkanoleja, niiden suoloja tai oksalkylointituotteita ja kvaternisointi-

tuotteita joko sellaisinaan, vesisuspensioina, mahdollisesti sopivien tensidien läsnäollessa tai myös liuotettuina orgaanisiin liuottimiin.

Käytettäessä myös tensidejä keksinnön mukaan käytettävien aminoalkanoliin 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 suojapiiriä.

Esimerkki 1

Päällystettävänä pigmenttinä käytettiin erästä sulfaattimenetelmällä valmistettua, aluminiumoksidilla epäorgaanisesti jälkikäsiteltyä titaanidioksidia, joka oli rutiilimuodossa (kaupallinen tuote "Bayertitan R-U-2"). Orgaaniseen päällystykseen käytettiin visinaalisten, suoraketjuisten olefiinien seosta, jossa ketjujen päissä oleviin kaksoissidoksiin oli liitetty hydroksi-amiineja, jolloin alkyyliketjujen pituudet olivat C_{16} - C_{18} , ja joka oli valmistettu seuraavalla tavalla.

Autoklaaviin sijoitettiin 104 kg (0,376 kmol) ω - $C_{16/18}$ -epoksidia, 9,4 kg (0,522 kmol) vettä ja 6,4 kg (0,206 kmol) metyyliamiinia. Seos kuumennettiin lämpötilaan 220°C sitä sekoittaen. Paine nousi arvoon 22 baaria. Reaktioseosta pidettiin 5 tuntia näissä olosuhteissa, minkä jälkeen seos jäähdytettiin lämpötilaan 80°C ja vesipitoinen faasi erotettiin ja heitettiin pois. Hydroksiamiini kuivattiin tyhjiössä ja siitä poistettiin 0,2 torrin paineessa esitisle siten, että tislattavan seoksen lämpötila nousi arvoon 240°C . Saanti: 14,4 kg esitislettä ja 82,5 kg tuotetta (85 % teoreettisesta) AZ 107.

Titaanidioksidin päällystäminen tapahtui käyttämällä liuosta, jossa oli 0,8 g saatua hydroksiamiinia 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 tyhjöä (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 lasihelmiä, 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	18,126 g	18,000 g
Päällystysaineen määrä prosentteina pigmenttiä kohti laskettuna	0,7	ei lainkaan
Ilmakuivaa alkydihartsia, jossa on 48 % öljyä, 55 prosenttina k yleeni-testibensiini-seoksessa (=kaupallinen tuote Alkydal F 48, firma Bayer)	24,0 g	24,0 g
Testibensiiniä	10,0 g	10,0 g
Ksyleeniä	1,4 g	1,4 g

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)	0,8 hydroksiamiinia	31,6
b)	ei lainkaan (sokea koe)	30,8
c)	0,7 kookosamiinia	31,0

Saaduista arvoista on todettavissa, että käytettäessä päällystettä, jossa oli 0,8 % keksinnön mukaista hydroksiamiinia, saavutettiin vaaleuden huomattava parantuminen ja myös dispergoituvuuden lisääntyminen. Vertailukokeessa käytetyllä kookosamiinilla on sitä vastoin ainoastaan vain vähäinen tehokkuus.

Esimerkki 2

64,7 kg (0,616 kmol) dietanoliamiinia sekoitettiin typpivirrassa ja kuumennettiin lämpötilaan 150°C. Yhden tunnin aikana lisättiin joukkoon 135,3 kg (0,474 kmol) α -C_{16/18}-epoksidia ja tämän jälkeen seosta sekoitettiin neljä tuntia lämpötilassa 150°C. Kun esitislettä oli tislattu 23,9 kg, saatiin 168,5 kg (91,1 prosenttia teoreettisesta) lopullista tuotetta, AZ 154.

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

Remissioarvo aallonpituudella 420 μ m oli 32,4 (sokean kokeen arvo 30,8)

Esimerkki 3

35 kg (66 kmol) esimerkin 1 mukaan valmistettua hydroksiamiinia pantiin autoklaaviin, johon pantiin myös 4,7 kg vettä ja 7,1 kg isopropanolia, minkä jälkeen autoklaavin sisältö lämmitettiin lämpötilaan 110°C ja siihen lisättiin sekoittaen viiden baarin paineessa metyylikloridia. Kuuden tunnin kuluttua viiden baarin ylipaineessa ja lämpötilassa 110°C oli amiiniluku pienennyt arvosta 106 arvoon 1,2. Paineen poistamisen ja jäähtytyksen jälkeen poistettiin liuotinseos alennetussa paineessa ja lämpötilassa 100°C.

Esimerkissä 1 selostetulla tavalla päällystettiin rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia 0,7 painoprosentilla saatua kvarternisointituotetta, minkä jälkeen suoritettiin testaus.

Päällystetyn pigmentin remissioarvo oli valon aallonpituuden ollessa 420 μm 31,4 (sokean kokeen arvo 30,8).

Esimerkki 4

283 g (1 mol) esimerkin 1 mukaan valmistettua hydroksiamiinia neutraloitiin käyttämällä 278 g (1 mol) soijaöljystä valmistettua rasvahappoa (SZ = 202, JZ = 140).

Esimerkissä 1 selostetulla tavalla päällystettiin rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia 0,5 painoprosentilla näin saatua hydroksiamiinin rasvahapposuolaa, minkä jälkeen suoritettiin testaus.

Päällystetyn pigmentin remissioarvo oli aallonpituudella 420 μm , 31,4 (sokean kokeen arvo 30,8).

Esimerkki 5

283 g:aan (1 mol) esimerkin 1 mukaan valmistettua hydroksiamiinia lisättiin 2,4 g 30-prosenttista metanolipitoista natrium-metylaattiliuosta, seos kuumennettiin lämpötilaan 100°C ja sitä evakuoitiin lyhyen aikaa metanolin poistamiseksi. Lisättiin 220 g (5 mol) etyleenioksidia ja seosta pidettiin kolme tuntia lämpötilassa 158°C, jolloin loppupaine saavutti arvon noin neljä baaria ylipainetta. Saanti oli 490 g.

Tämä hydroksiamiinin oksietylointituote käytettiin esimerkissä 1 selostetulla tavalla siten, että 1 painoprosentilla ko. tuotetta päällystettiin kaupasta saatavissa olevaa, sinertävää rautaoksidipunaista (typpi 120 F, toiminimi Bayer AG).

Dispergoituvuuden testaus suoritettiin seuraavalla tavalla:

a) Kirjavan tahnan valmistus

Dekanttterilasiin, jonka vetoisuus oli 250 ml ja halkaisija 6 cm ja korkeus 11 cm, pantiin 100 g vesiliuosta, jossa oli

1 % hydroksietyyliiselluloosaa (Natrasol 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 dekanterilasin pohjasta keskeisesti pigmenttipastaan. Dispergointia suoritettiin 5 min kierrosluvun ollessa 1200 kierrosta minuutissa.

b) Dispersioväriin 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 Titan- gesellschaft, 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 estoainetta (Dehydran C, Henkel)
12	g	etyyliglykoliaasettaattia

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 vinyyliaetaatin kopolymeeriä, Mowilith DM 5, Hoechst)

45 g metyylihydroksipropyyliselluloosa-liuosta (kuten edellä).

c) Sävytys

100 g dispersioväriä b) ja 10 g kirjavaa tahnaa a) sekoitettiin tehokkaasti keskenään 250-ml-tekoainedekantterilassissa 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 yhden tekevä verrattuna kirjavan tahnan suurempaan värjäyskykyyn. Saatiin seuraavat remissioarvot:

päällystetty rautaoksidipuna	= 22,3
päällystämätön rautaoksidipuna	= 23,8

Esimerkki 6

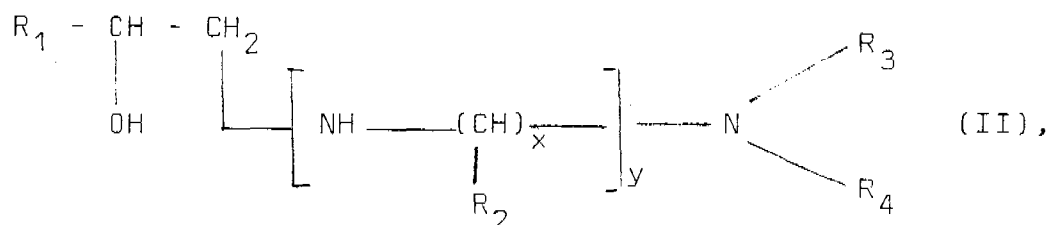
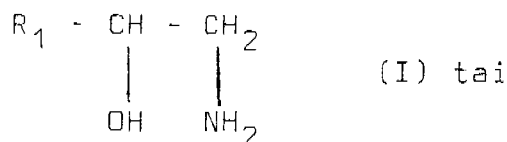
Esimerkissä 5 selostetulla tavalla saatettiin esimerkin 1 mukaan valmistettu hydroksiamiini reagoimaan 35 moolin kanssa etyleenioksidia yhtä moolia kohti hydroksiamiinia.

Näin saatu hydroksiamiinin 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 5 on selostettu. Kalvon kuivauksen jälkeen oli remissioarvo aallonpituudella 420 µm päällystetylle rautaoksidipunalle 22,1 sekä päällystämättömälle 23,8.

100100

PATENTTIVAATIMUKSET

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 aminoalkanolia, jonka yleinen kaava on



jossa R_1 on alkyyli-ryhmä, jossa 6-22 hiiliatomiä, R_2 on vety tai metyyli-ryhmä, jolloin yhtä alkyleeni-ryhmää kohti voi olla enintään yksi metyyli-ryhmä, R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, tarkoittavat vetyä, alkyyli-ryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomiä, tai oksialkyyli-ryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomiä, x on luku 2-6 ja y on luku 1, 2 tai 3, aminoalkanoliseosta tai aminoalkanolien suoloja, varsinkin orgaanisen hapon muodostamia suoloja, oksialkylöintituotetta, varsinkin etyleenioksidilla ja/tai propyleenioksidilla saatua oksialkylöintituotetta, tai kvaternisointituotetta.

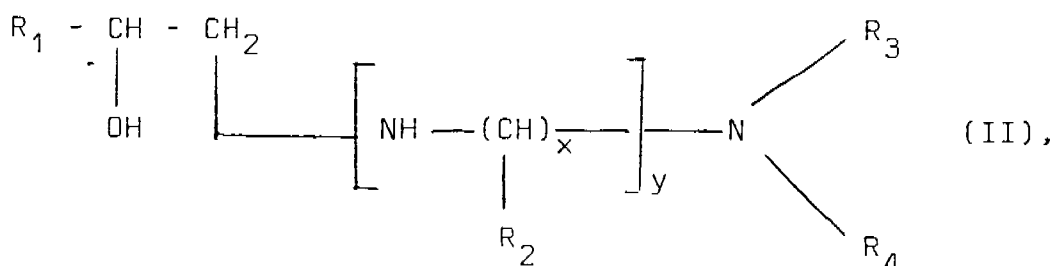
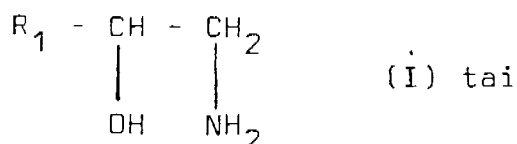
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen epäorgaaninen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että pigmentti on titaanidioksidi, joka on käsitelty 0,1-5 painoprosentilla, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanolia, aminoalkanoliseosta tai aminoalkanolien suoloja, oksialkylöintituotetta tai kvaternisointituotetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen epäorgaaninen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että pigmentti on rautaoksidipigmentti, joka on käsitelty 0,1-5 painoprosentilla, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanoliseosta tai aminoalkanolien suoloja, oksialkylöintituotetta tai kvaternisointituotetta.

4. Menetelmä dispergoitavissa olevan epäorgaanisen pigmentin tai

200000

tai täyteaineen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pigmentit tai täyteaine käsitellään 0,1-5 painoprosentilla, sopivimmin 0,2-2 painoprosentilla aminoalkanolia, jonka yleinen kaava on



jossa R_1 on alkyliryhmä, jossa 6-22 hiiliatomia, R_2 on vety tai metyliryhmä, jolloin yhtä alkyleeniryhmää kohti voi olla enintään yksi metyliryhmä, R_3 ja R_4 , jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, tarkoittavat vetyä, alkyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, tai oksialkyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia, x on luku 2-6 ja y on luku 1, 2 tai 3, aminoalkanoliseosta tai aminoalkanolieresuoloja, varsinkin orgaanisen hapon muodostamia suoloja, oksialkyloitituotetta, varsinkin etyleenioksidilla ja/tai propyleenioksidilla saatua oksialkyloitituotetta, tai kvaternisointituotetta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanoliseoksella, jossa hiiliketjut ovat eripituisia käsittäen 8-24 hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminoalkanoliseoksen hiiliketjut ovat haarautumattomia ja käsittävät 16-18 hiiliatomia.

70000

7. Jonkin patenttivaatimuksista 4-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanolien suoloilla, jotka on saatu 2-24 hiiliatomia käsitävillä alifaattisilla karbonihapoilla.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään suoloja, jotka on saatu voihapolla, kapronihapolla tai soijaöljyrasvahapoilla.

9. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanolin oksietylointituotteella, joka on etyleenioksidin ~~additie~~tuote, jonka oksialkylointiaste on 2-50, sopivimmin 5-35 moolia etyleenioksidia kutakin moolia kohti aminoalkanolia.

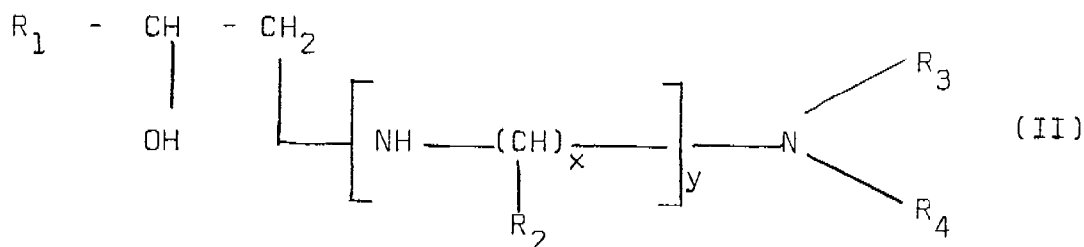
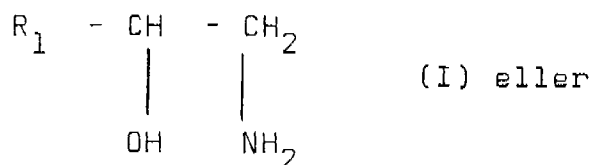
10. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti tai täyteaine käsitellään aminoalkanolin kvaternisointituotteella, joka on valmistettu aminoalkanolin reaktiolla bentsyylikloridin, etyylibromidin, metyylikloridin tai dimetyylisulfaatin kanssa.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 4-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmenttinä käytetään titaani-dioksidia.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 4-10 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 t därav, att pigmenten eller fyllnadsämnena har behandlats med 0,1-5 viktprocent, lämpligast 0,2-2 viktprocent aminoalkaliblandning, vars allmänna formel är



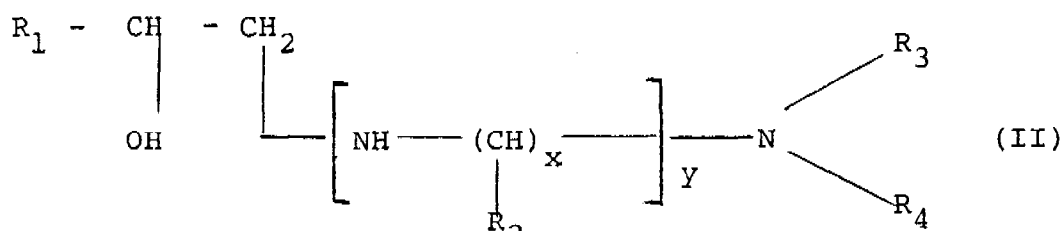
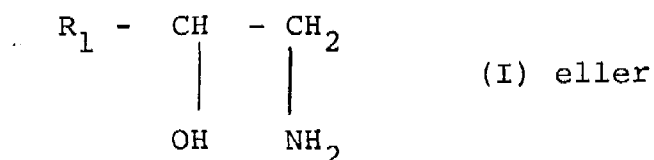
i vilken R_1 är en alkylgrupp, som har 6-22 kolatomer, R_2 är väte eller en metylgrupp, varvid det för varje alkylengrupp kan finnas högst en metylgrupp, R_3 och R_4 , vilka kan vara lika eller olika, avser väte, en alkylgrupp med 1-4 kolatomer eller en oxialkylgrupp med 1-4 kolatomer, x är ett tal 2-6 och y är talen 1, 2 eller 3, en aminoalkanolblandning eller salter av aminoalkanoler, speciellt salter bildade av organisk syra, en oxialkyleringsprodukt, 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 aminoalkanol, aminoalkanolblandning eller salter av aminoalkanoler, oxialkyleringsprodukt eller kvaterniseringsprodukt.

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 aminoalkanol, aminolakanolblandning eller salter av aminoalkanoler, oxialkyleringsprodukt eller kva-

terniseringsprodukt.

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 aminoalkanol, vars allmänna formel är



är R_1 är en alkylgrupp som har 6-22 kolatomer, R_2 är väte eller en metylgrupp, varvid det för varje alkylengrupp kan finnas högst en metylgrupp, R_3 och R_4 , 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 tal 2-6 och y är talen 1, 2 eller 3, en aminoalkanolblandning eller salter av aminoalkanoler, speciellt salter bildade av organisk syra, en oxialkyleringsprodukt, 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 en aminoalkanolblandning, där kolkedjorna är olika långa omfattande 8-24 kolatomer.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att aminoalkanolblandningens kolkedjor är oförgrenade och omfattar 16-18 kolatomer.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 4-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet eller fyllnadsäm-

Handwritten signature or mark.

net behandlas med salter av aminoalkanoler, som har erhållits med alifatiska karbonsyror omfattande 2-24 kolatomer.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det används salter som har erhållits med smörsyra, kapronsyra eller med sojaoljefettsyror.

9. 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.

10. 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.

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

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



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 (1096 1/36)

NO P 138 697 (1098 67/00)

SE _____

US _____

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. Vallan

Allekirjoitus