



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 106471069 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201580032973.6

(22) 申请日 2015.06.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106471069 A

(43) 申请公布日 2017.03.01

(30) 优先权数据
14173003.6 2014.06.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/063630 2015.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/193390 DE 2015.12.23

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司
地址 德国科隆

(72) 发明人 克日什托夫·克洛帕克

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51) Int.Cl.
C09C 1/04 (2006.01)
C09C 1/22 (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101891969 A, 2010.11.24
US 4710375 A, 1987.12.01
US 5770310 A, 1998.06.23
US 5770310 A, 1998.06.23

审查员 史巍

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

用于染色PVC的涂覆的颜料

(57) 摘要

本发明涉及颜料,用于生产所述颜料的方法,所述颜料用于染色聚氯乙烯(PVC)的用途,用于染色PVC的方法,用所述类型的颜料染色的PVC,以及含有所述类型的颜料的塑料产品,这些颜料含有至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰组成的组之中的无机化合物,所述至少一种无机化合物提供有含有至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物以及至少脂肪酸盐的涂层。

1. 一种颜料,该颜料包含选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的至少一种无机化合物,其中该至少一种无机化合物配备有涂层,该涂层直接结合到该至少一种无机化合物,该涂层至少包含

- 至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物,以及

- 至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV) 的脂肪酸的钙盐或镁盐,其中n是从10至20,

其中该至少一种无机化合物的该涂层由外层和内层组成,其中

A) 这两个层之一包含至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物,并且

B) 这两个层的另一个包含至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV) 的脂肪酸的钙盐或镁盐,其中n是从10至20,

以及其中根据A) 的层是内层。

2. 根据权利要求1所述的颜料,其中以元素镁和钙的含量的总和计算,该颜料含有按重量计从0.3%至30%的镁和钙,其中这些元素镁和钙的含量的总和是基于该颜料的总重量。

3. 根据权利要求1所述的颜料,其中以元素镁和钙的含量的总和计算,该颜料含有按重量计从0.5%至25%的镁和钙,其中这些元素镁和钙的含量的总和是基于该颜料的总重量。

4. 根据权利要求1所述的颜料,其中以元素镁和钙的含量的总和计算,该颜料含有按重量计从1%至20%的镁和钙,其中这些元素镁和钙的含量的总和是基于该颜料的总重量。

用于染色PVC的涂覆的颜料

[0001] 本发明涉及颜料,这些颜料包含至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁(铁氧化物氢氧化物,iron oxide hydroxide)、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物,其中该至少一种无机化合物配备有涂层,该涂层包含至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物以及至少一种脂肪酸盐,涉及其生产方法,涉及其用于着色聚氯乙烯(PVC)的用途并且涉及用于着色PVC的方法并且涉及用此类颜料着色的PVC,并且还涉及包含此类颜料的塑料产品。

[0002] PVC主要是在建筑领域中用作例如,用于窗户型材、管道、地板覆盖物和屋面板材的基础材料。刚性和柔性薄膜同样是从PVC生产的。PVC也经常用作电力电缆,以及电气开关盒、电缆的收缩管、电缆槽或电缆盖的绝缘材料。

[0003] PVC属于无定形热塑性聚合物的组。塑料典型地是硬且脆的并且通常通过添加增塑剂和稳定剂被适配为用于不同的应用。

[0004] PVC典型地与不同含量的增塑剂一起使用。具有0%至12%的增塑剂含量的PVC也被称为刚性PVC。具有超过12%的增塑剂含量的PVC也被称为柔性PVC(Römpf Chemielexikon[Römpf化学词典(Römpf's Chemical Dictionary)],在线版3.28,文章最后更新:2009年12月,文件标识号:RD-16-03650)。总体上,增塑剂含量是按重量百分比报道的。

[0005] PVC经常使用有机和无机颜料着色。所使用的有机颜料是,例如,异吲哚、萘酚AS、铜酞菁颜料或单偶氮钙盐。经常使用的来自无机颜料的组的颜料是混合相金属氧化物颜料,例如镍金红石颜料、铬金红石颜料、铁铬铁矿、反钴或铜尖晶石或铁钴铬铁矿尖晶石。这些颜料是非常风化稳定和光稳定的,但具有它们比其他含铁无机颜料更昂贵若干倍的缺点。

[0006] 还已知的是使用无机颜料如铁氧化物或氢氧化氧化铁、铁酸锌、铁酸镁或铁酸锰着色PVC。铁氧化物和氢氧化氧化铁值得注意的是即使在各种各样的不同的风化条件下具有在长时间内恒定的颜色的特别耐光的颜料。然而,在根据现有技术用铁氧化物或氢氧化氧化铁、锌氧化物、铁酸锌、铁酸镁或铁酸锰着色PVC的情况下,在所要求的高温下加工的情况下和将成型的塑料暴露于光、UV光或热时均发生产品的均匀或不均匀的变色。这种不希望的现象在刚性PVC的情况下更为严重,因为从刚性PVC制成的产品通常在室外使用,在室外与风化相关的影响当然更加强烈。在主要在室内使用的从柔性PVC制成的产品的情况下,同样偶尔发生此种变色,例如加工后不久。这些不利的影响早已已知并且描述在例如S.S.Lele,乙烯基技术期刊(J.Vinyl Tech.)1984年,第6卷,第2期,第77至81页或P.Carty等人,聚合物(Polymer),1992年,第33卷,第13期,第2704-2708页中。

[0007] DE 3539306 A1描述了已经涂覆有通式 $[AlO]_xPO_4[OH]_{x-3}$ 的磷酸铝氢氧化物的耐热黄色颜料用于着色热塑性聚合物。然而,内部实验已经表明使用这些涂覆的颜料着色的PVC不具有比使用未涂覆的颜料着色的PVC足够更高的热稳定性。内部实验还已经表明由涂覆有其他无机铝化合物,例如氧化铝或氢氧化铝或磷酸镁的铁氧化物着色的PVC同样不具有比由未涂覆的铁氧化物着色的PVC更高的热稳定性。

[0008] 因此,本发明的目的是提供颜料,这些颜料包含至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物,这些无机化合物不导致用其着色的PVC(呈塑料产品的形式亦或由其产生的产品的形式)的不希望的均匀或不均匀的变色。

[0009] 现在已经出人意料地发现,

[0010] 颜料,这些颜料包含至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物,其中该至少一种无机化合物配备有涂层,该涂层包含

[0011] • 至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物,以及

[0012] • 至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV),其中n是从10至20、优选从15至19,的脂肪酸的钙盐或镁盐,

[0013] 实现了这个目的并且克服了以上描述的现有技术的颜料的缺点。

[0014] 存在于本发明的颜料中的铁氧化物的实例包括赤铁矿(氧化铁红, $\alpha-Fe_2O_3$),磁赤铁矿(氧化铁棕, $\gamma-Fe_2O_3$)或磁铁矿(氧化铁黑, Fe_3O_4),优选赤铁矿(氧化铁红, $\alpha-Fe_2O_3$)。

[0015] 来自氢氧化氧化铁的组,本发明的颜料含有,例如,针铁矿(氧化铁黄, $\alpha-FeOOH$)或纤铁矿($\gamma-FeOOH$)。

[0016] 铁酸锌、铁酸镁和铁酸锰属于通式 $M_xFe_{3-x}O_4$ 的混合相颜料的组,其中M是Zn、Mg或Mn,并且x包括大于0且不大于1的值。本发明的颜料也可以包含一种或多种与以上提及的那些不同的混合相颜料。

[0017] 在本发明的上下文中的锌氧化物是 ZnO 。

[0018] 优选地,本发明的颜料含有仅仅一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物。

[0019] 优选地将存在于本发明的颜料中的涂层直接地结合到该至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物上。在此方面“直接地”意思是在该涂层与该选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物之间不存在另外的夹层。在此方面,“夹层”意思是除本发明的涂层之外的任何其他涂层。

[0020] 优选地,该至少一种无机化合物的涂层由外层和内层组成,其中

[0021] A) 这两个层之一包含至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物,并且

[0022] B) 这两个层的另一个包含至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV),其中n是从10至20、优选从15至19,的脂肪酸的钙盐或镁盐,

[0023] 其中该根据A)的层优选地是该内层。

[0024] 该涂层可以,例如,通过颜料的电子显微镜照片进行检测。

[0025] 这些通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)的脂肪酸是饱和脂肪酸。优选的是饱和脂肪酸硬脂酸($n=17$)的钙盐和/或镁盐。这些通式 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)的脂肪酸是单不饱和脂肪酸,例如油酸($n=17$)。这些通式 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III)的脂肪酸是二不饱和脂肪酸,例如亚油酸($n=17$)。这些通式 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV)的脂肪酸是三不饱和脂肪酸,例如金盏花酸(calendulic acid) ($n=17$)。硬脂酸钙和/或硬脂酸镁是特别优选的。

[0026] 在本发明的上下文中,“脂肪酸盐”与“通式(I)、(II)、(III)和/或(IV),其中n是从

10至20、优选从15至19的脂肪酸的钙盐或镁盐”同义使用。

[0027] 本发明的颜料含有,以元素镁和钙的含量的总和计算的,优选地按重量计从0.3%至30%、更优选地按重量计从0.5%至25%、最优选地按重量计从1%至20%的镁和钙,其中这些元素镁和钙的含量的总和是基于本发明的颜料的总重量。

[0028] 在进一步优选的实施例中,本发明的颜料含有按重量计从0.2%至15%的至少一种脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁,其中重量百分比是这些脂肪酸盐的重量的总和相对于本发明的颜料的总重量的比率。除非另有说明,在电感耦合等离子体中激发之后经由光发射光谱(ICP-OES)测定这些元素镁和钙的含量。这些元素镁和钙的含量还可以通过其他定量测试方法,例如通过原子吸收光谱测定法(AAS)测定。

[0029] 例如,经由近红外光谱(NIR)或中红外光谱(MIR)测定脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁在本发明的颜料中的含量。可以在此直接地在该样品上进行该测量。脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁的存在可以经由适合的定性测试方法,例如质谱法或NMR光谱法进行。为了这个目的,该样品的加工可能是必要的,使得从该颜料中分离存在于该涂层中的脂肪酸盐。这是例如借助于溶剂和/或用碱性液相(例如氢氧化钠溶液)进行的。在该碱性液相中,该脂肪酸作为盐,例如作为钠盐,呈溶解的形式存在,并且可以在酸化之后作为游离脂肪酸被萃取至有机相内。在脂肪酸盐上的此类定性和定量测试方法对于本领域技术人员是已知的,并且在预先要求的校准测试之后,提供了独立于该测试方法的可重现的结果。还可以经由气相色谱/质谱联用(GC-MS联用)检测该至少一种脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁。为了这个目的,使存在于有待检查的样品中的该至少一种脂肪酸盐与醇(例如丁醇)反应以产生相应的烷基酯。这然后经由GC-MS联用定性地并且定量地测定。不论该至少一种脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁作为该颜料的另一个涂层或者作为该涂覆的颜料的混合物的成分存在,该至少一种脂肪酸盐可以通过有待检查的样品的电子显微照片毫无疑问地测定。在涂层的情况下,该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物以及该至少一种脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁可以经由扫描电子显微镜(SEM)连同能量色散x射线分析(EDX)在颜料颗粒的表面上检测。在混合物的情况下,该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物以及该至少一种脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁确切地未在颜料颗粒的表面处检测到,但是呈单独颗粒的形式存在于在选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物的颗粒之间的间隙中。

[0030] 在进一步优选的实施例中,本发明的颜料由至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物组成,其中该至少一种无机颜料配备有包含镁和/或钙的氢氧化物和/或氧化物、更优选地包含镁和/或钙的氢氧化物的涂层,以及附加地由至少一种脂肪酸盐、优选硬脂酸钙和/或硬脂酸镁组成的涂层。

[0031] 本发明的颜料典型地具有在20与40g油/100g样品之间、优选地在23与39g油/100g样品之间的油值。

[0032] 本发明涵盖各种定义的方法以及其优选的物理参数和范围的每种可想到的组合。

[0033] 现已出人意料地发现使用本发明的颜料着色的PVC具有比使用相应的未涂覆的颜料着色的PVC更高的热稳定性。使用本发明的颜料着色的PVC的升高的热稳定性可以使用捏合机通过热处理示出,当捏合机上的扭矩相对于捏合产品的时间和温度的曲线图被记录并对于多种样品进行比较时。在PVC的击穿中,发生聚合物的降解,这导致粘度的降低并因此

导致捏合机上的扭矩的减少。

[0034] 此外,使用本发明的颜料着色的PVC的升高的热稳定性可以在Mathis烘箱中通过测试试样来测量。这种测试方法描述于PCT/EP2013/076585中。测试方法及其评价的详细信息可以在“实例和方法”部分中找到。

[0035] 本发明还涉及本发明的颜料用于着色PVC、优选刚性PVC的用途。

[0036] 本发明还涉及一种使用本发明的颜料着色PVC、优选刚性PVC的方法。着色可以通过常规方法,例如通过将未着色的PVC与呈熔体的颜料混合、捏合或挤出或通过熔化包含本发明的颜料的PVC干共混物来实现。

[0037] 本发明还涉及塑料产品,其中术语母料、化合物或着色的最终产品同义地使用,该塑料产品包含至少一种本发明的颜料,并且附加地包含至少一种聚合物。

[0038] 该至少一种聚合物优选地按重量计至少50%、优选地按重量计至少80%是由单体氯乙烯形成的。首先,如果该聚合物是不仅从氯乙烯而且还从其他单体(例如乙酸乙烯酯或丙烯酸丁酯)形成的PVC共聚物,情况是这样的。在这种情况下,该共聚物优选已经从单体氯乙烯形成,至少到按重量计50%的程度,更优选至少到按重量计80%的程度。其次,如果该聚合物包含多种聚合物的混合物或共混物,这些聚合物之一是PVC均聚物或PVC共聚物,情况是这样的。在这种情况下,混合物或共混物优选已经从单体氯乙烯形成,至少到按重量计50%的程度,更优选至少到按重量计80%的程度。该聚合物优选地是PVC,更优选地是刚性PVC。

[0039] 在本发明的上下文中着色的PVC应理解是指其中本发明的颜料已被结合到聚氯乙烯的聚合物基质中的PVC。

[0040] 化合物进一步包含,例如,加工助剂、增强剂、填料、染料、另外的颜料和其他有机和无机添加剂,并且因此使得能够例如通过挤出、注塑模制、压延或吹塑模制生产多种多样的不同的模制品。模制品总体上对应于最终产品,在本发明的上下文中称为产品,例如窗框、管道、绝缘材料、薄膜或瓶子。通过将母料添加到化合物中或将颜料直接添加到化合物中来着色PVC。

[0041] 本发明的塑料产品包含,根据最终用途,不同量的本发明的颜料。

[0042] 来自母料的组的塑料产品典型地呈“色母料”的形式使用用于着色PVC或其他塑料产品。因此,在每种情况下基于该塑料产品的总重量,这些塑料产品具有按重量计10%至90%、更优选地按重量计20%至70%的本发明的颜料的相对高颜料含量以及按重量计10%至90%、优选地按重量计30%至80%的聚合物含量。在另一个实施例中,这些母料包含任选地以与PVC的混合物或者另外不与PVC混合的蜡作为聚合物。所选择的蜡是例如聚乙烯蜡、费托蜡、矿物蜡、褐煤蜡、植物蜡和/或动物蜡。基于该塑料产品的总重量,这些上述组分优选地总计达按重量计40%至100%、更优选地总计达按重量计70%至100%。

[0043] 如果该塑料产品已经处于其最终用作具有所希望的颜色化合物,在每种情况下基于该塑料产品的总重量,本发明的颜料的含量是优选地按重量计从0.1%至10%、更优选地按重量计0.5%至5%,并且该聚合物含量是优选地按重量计从60%至99.9%、更优选地按重量计70%至99.5%。

[0044] 本发明还涉及一种通过将聚合物与本发明的颜料捏合或挤出用于生产本发明的塑料产品、特别是化合物和母料的方法。

[0045] PVC是根据本发明与不同含量的增塑剂一起使用。具有0%至12%的增塑剂含量的PVC也被称为刚性PVC。具有超过12%的增塑剂含量的PVC也被称为柔性PVC (Römpf Chemielexikon, 在线版3.28, 文章最后更新:2009年12月, 文件标识号:RD-16-03650)。

[0046] 本发明还涉及一种塑料产品, 该塑料产品包含按重量计从0%至15%、优选按重量计从0%至12%的增塑剂, 基于在该塑料产品中存在的聚合物的量。

[0047] 适合的增塑剂是, 例如, 主增塑剂和辅助增塑剂和增充剂。主增塑剂是, 例如, 邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯、磷酸酯和聚合物增塑剂。辅助增塑剂是, 例如, 己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯和脂肪酸烷基酯。增充剂的组包括, 例如, 芳香烃和氯化石蜡 (来自 Römpf Chemielexikon [Römpf 化学词典 (Römpf's Chemical Dictionary)], 在线版3.2.8, 文章最后更新:2006年3月, 文件标识号:RD-23-00480)。

[0048] 本发明还涉及一种塑料产品, 其中还使用了术语“PVC干共混物”, 该塑料产品包含粉状聚合物 (优选PVC、更优选刚性PVC) 和本发明的颜料的混合物。这种类型的PVC干共混物可以附加地还包含生产化合物所要求的添加剂 (例如填料、稳定剂、任选地另外的增塑剂、染料、任选地另外的颜料)。这些可以与PVC一起存在于物质中或可能已经结合到干共混物的PVC中。干共混物典型地是通过在低于该塑料的熔点0.5K与20K之间充分混合其上述成分产生的。干共混物可以用于通过惯常用于PVC的加工方法, 如挤出、注塑模制、压延或吹塑模制生产产品。

[0049] 本发明还涉及一种产品, 其中术语“模制品”或“成品”在本发明的上下文中也同义地使用, 该产品包含本发明的至少一种塑料产品。这种类型的产品是, 例如, 窗户型材、管道、地板覆盖物、绝缘材料或屋面板材。

[0050] 本发明还涉及一种用于生产本发明的颜料的方法。

[0051] 本发明的方法至少包括以下步骤:

[0052] I) 将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层施用至该无机化合物上, 并且随后将该至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV), 其中n是从10至20、优选从15至19, 的脂肪酸的钙盐或镁盐的涂层施用至该无机化合物上,

[0053] 或者

[0054] II) 将该至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV), 其中n是从10至20、优选从15至19, 的脂肪酸的钙盐或镁盐的涂层施用至该无机化合物上, 并且随后将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层施用至该无机化合物上,

[0055] 或者

[0056] III) 将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层施用至该无机化合物上, 并且同时地将该至少一种通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (I)、 $C_nH_{2n-1}COOH$ (II)、 $C_nH_{2n-3}COOH$ (III) 和/或 $C_nH_{2n-5}COOH$ (IV), 其中n是从10至20、优选从15至19, 的脂肪酸的钙盐或镁盐的涂层施用至该无机化合物上。

[0057] 对于该涂层的施用, 可能的是采用导致将提及的化合物涂覆到无机颜料上的任何方法。这些包括通过研磨、沉淀或喷涂化合物来施用, 该无机化合物有待使用这些化合物涂

覆,或者呈固体形式或者呈悬浮液形式或呈溶液形式。

[0058] 在用于生产本发明的颜料的优选实施例中,其中该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层是该内层,本发明的优选方法至少包括以下步骤:

[0059] a) 提供至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物的水性悬浮液,

[0060] 并且

[0061] b) 通过将镁盐和/或钙盐,优选呈溶解的形式,添加到来自步骤a)的该悬浮液中并且然后将选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氨的组中的沉淀剂,优选呈溶解的形式,添加到该悬浮液中,将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层沉淀到该无机化合物上,或

[0062] b') 通过将选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氨的组中的沉淀剂,优选呈溶解的形式,添加到来自步骤a)的该悬浮液中并且然后将镁盐和/或钙盐,优选呈溶解的形式,添加到该悬浮液中,将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层沉淀到该无机化合物上,

[0063] 并且

[0064] c) 通过使来自步骤b)或b')的该颜料与至少一种通式(I)、(II)、(III)和/或(IV),其中n是从10至20、优选从15至19,的脂肪酸的至少一种钙盐和/或镁盐,优选地包含硬脂酸钙和/或硬脂酸镁,在高于在步骤c)中使用的这些脂肪酸盐的熔点的温度下混合,施用包含至少一种通式(I)、(II)、(III)和/或(IV),其中n是从10至20、优选从15至19,的脂肪酸的钙盐或镁盐,优选地包含硬脂酸钙和/或硬脂酸镁的第二涂层,

[0065] 以获得本发明的颜料。

[0066] 用于生产本发明的颜料的优选方法任选地附加地包括以下步骤中的一个、两个、三个或四个:i)分离该颜料、ii)洗涤该颜料、iii)干燥该颜料、以及iv)粉碎该颜料。

[0067] 在优选方法的步骤a)中使用的颜料是由直接源自颜料生产操作的颜料制成的粉状颜料或糊剂。糊剂是含有颜料的水性悬浮液。

[0068] 在另一个实施例(步骤b'')中,也可以同时进行将来自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氨的组的沉淀剂,优选呈溶解的形式,以及镁和/或钙盐,优选呈溶解的形式,添加到颜料悬浮液的初始进料中。可替代步骤b)、b')或b'')导致用至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物涂覆该无机化合物。在这个实施例中,在步骤b'')之后是根据本发明在步骤c)中,将包含至少一种通式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的脂肪酸的钙盐或镁盐、优选地包含硬脂酸钙和/或硬脂酸镁的第二涂层施用至来自步骤b'')的该颜料上。

[0069] 在本发明的方法中特别优选的沉淀剂是氢氧化钠和/或氢氧化钾。

[0070] 在根据步骤b)、b')或b'')的这些实施例中,给予优选的是使用镁和/或钙盐,更优选它们的水溶液,最优选硫酸镁、氯化镁、硝酸镁、氯化钙和/或硝酸钙。

[0071] 在将由至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物构成的涂层沉淀式施用到该无机化合物上的过程中以及任选地在进一步反应的过程中,选择优选地10℃至99℃、更优选20℃至85℃并且最优选20℃至70℃的温度。

[0072] 将沉淀剂或镁和/或钙盐添加到反应混合物中的时间可以在宽范围内变化。

[0073] 给予优选的是在步骤b)、b')或b'')中混合这些反应组分,更优选地借助于静态或

动态混合器。为了这个目的,例如,使用搅拌器、螺旋桨、桨叶和/或泵。

[0074] 在已经添加这些组分之后,将来自步骤b)、b')或b'')的反应混合物任选地进一步混合,以便允许将镁和/或钙的氢氧化物和/或氧化物沉淀式施用到无机化合物上进行至最大程度。进一步反应的时间取决于反应混合物的大小。为了检查反应的完全性,可以以时间间隔取出样品,分析这些样品的镁和/或钙的含量。如果达到预期的镁和/或钙含量,则反应结束。

[0075] 在本发明的优选方法的步骤c)中,在将用通式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的脂肪酸的钙盐和/或镁盐、优选地用硬脂酸钙和/或硬脂酸镁涂覆在该颜料上的过程中,并且如果适当的话,在另外反应的过程中,优选地选择高于80°C、优选地90°C至200°C的温度。在优选实施例中,在步骤b)、b')或b'')之后进行步骤i)、ii)、iii)和iv),使得获得干燥且粉碎的颜料,该颜料随后被用于本发明的优选方法的步骤c)中。

[0076] 优选地,借助于可加热的混合器、更优选地借助于亨舍尔(Henschel)混合器在步骤c)中混合这些反应组分。步骤c)典型地以300至2500转/分钟、优选500至1500转/分钟(rpm)的速度进行。

[0077] 任选地使在添加这些组分之后来自步骤c)的反应混合物经受另外的混合,以便允许该包含至少一种脂肪酸盐、优选地包含硬脂酸镁和/或硬脂酸钙的涂层进行至完全。进一步反应的时间取决于反应混合物的大小。为了检查反应的完全性,可以以时间间隔取出样品,分析这些样品的脂肪酸盐(优选地包含硬脂酸镁和/或硬脂酸钙)的含量。如果达到预期的硬脂酸镁和/或硬脂酸钙的含量,则反应结束。在步骤c)之后获得的本发明的产品,像在步骤a)中使用的颜料,典型地呈粉状形式并且因此不要求任何另外的处理步骤。

[0078] 还可以经由湿法实施包含至少一种脂肪酸盐的附加的涂层。例如,可能的是将硬脂酸钠溶液添加至已经涂覆有氢氧化镁的颜料的水性悬浮液中同时搅拌。随后,通过添加钙盐或镁盐溶液(例如硝酸钙或硫酸镁)同时搅拌,进行沉淀反应,其中产生了具有硬脂酸钙的氢氧化镁涂覆的颜料的第二涂层。反应结束后,本发明的无机颜料任选地通过常规方法(例如过滤或离心)从反应混合物中分离。移除的固体然后任选地用水(优选软化水)洗涤,优选直到滤液仅具有小于或等于2000 $\mu\text{S}/\text{m}$ 、更优选小于或等于1500 $\mu\text{S}/\text{m}$ 的电导率。该洗涤之后典型地是标准干燥和研磨步骤。

[0079] 在用于生产本发明的颜料的进一步优选实施例中,其中该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层是该外层,本发明的方法至少包括以下步骤:

[0080] x) 通过使该至少一种选自铁氧化物、氢氧化氧化铁、铁酸锌、锌氧化物、铁酸镁和铁酸锰的组中的无机化合物与至少一种通式(I)、(II)、(III)和/或(IV),其中n是从10至20、优选从15至19,的脂肪酸的至少一种钙盐和/或镁盐,优选地包含硬脂酸钙和/或硬脂酸镁,在高于在步骤c)中使用的这些脂肪酸盐的熔点的温度下混合,施用包含至少一种通式(I)、(II)、(III)和/或(IV),其中n是从10至20、优选从15至19,的脂肪酸的钙盐或镁盐,优选地包含硬脂酸钙和/或硬脂酸镁的涂层,并且

[0081] y) 产生来自步骤x)的产物的水性悬浮液,并且

[0082] z') 通过将镁盐和/或钙盐,优选呈溶解的形式,添加到来自步骤y)的该悬浮液中并且然后将选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氨的组中的沉淀剂,优选呈溶解的形式,添加到该悬浮液中,将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层沉淀到存在于

该水性悬浮液中的来自步骤x)的产物上

[0083] 或者

[0084] z“)通过将选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氨的组中的沉淀剂,优选呈溶解的形式,添加到来自步骤y)的该悬浮液中并且然后将镁盐和/或钙盐,优选呈溶解的形式,添加到该悬浮液中,将该至少一种镁或钙的氢氧化物或氧化物的涂层沉淀到存在于该水性悬浮液中的来自步骤x)的产物上

[0085] 以获得本发明的颜料。

[0086] 可替代地,该有机涂层还可以按以下方式实施。将硫酸镁以这样的量添加至水性颜料悬浮液中使得该量对于该第一氢氧化镁层和该第二硬脂酸镁层是足够的。此后,滴加导致在该颜料表面上形成氢氧化镁层的适当量的氢氧化钠溶液同时搅拌。随后,在搅拌的同时,添加导致硬脂酸镁从存在于该溶液中的硫酸镁的沉淀反应的限定量的硬脂酸钠溶液。反应结束后,本发明的无机颜料任选地通过常规方法(例如过滤或离心)从反应混合物中分离。移除的固体然后任选地用水(优选软化水)洗涤,优选直到滤液仅具有小于或等于2000 μ S/m、更优选小于或等于1500 μ S/m的电导率。该洗涤之后典型地是标准干燥和研磨步骤。

[0087] 通过本发明的方法干燥本发明的颜料典型地在80℃至200℃的温度下、任选地在比环境压力更低的压力下进行。

[0088] 在用于生产颜料的方法中,在一些情况下使用煅烧步骤。煅烧应理解为指的是在大于600℃的温度下对固体或半湿颜料的热处理。当颜料是待脱水的或待转化为其他多晶型物时,这可能是必要的。在本发明的方法中,不要求煅烧步骤。在本发明的方法的一个优选实施例中,因此,煅烧步骤被排除。在本发明的方法的一个特别优选实施例中,因此,在大于600℃的温度下的煅烧步骤被排除。

[0089] 本发明的颜料是超过现有技术的改进,因为已经使用本发明的涂覆的颜料着色的塑料产品和从PVC制成的产品具有高的热稳定性和/或UV稳定性。

[0090] 实例和方法

[0091] I.所使用的测量和测试方法的说明

[0092] 这些实例的测量结果汇总在表1中。

[0093] I.1Mg和Ca的测定

[0094] 颜料的镁和钙含量是在电感耦合等离子体中激发后通过光发射光谱法(ICP-OES:电感耦合等离子体-光发射光谱法)以元素的含量测量的。

[0095] I.2油值

[0096] 根据标准DIN ISO 787/5测定以g油/100g样品计的油值。“样品”意思是或者未涂覆的颜料或本发明的颜料。

[0097] I.3借助于Thermo Haake Rheomix 600p捏合机测试PVC稳定性(捏合机稳定性)

[0098] 将由按重量计50%的Vestolit B 7021Ultra+按重量计50%的SorVyl DB 6668Natur 3/03组成的粉状PVC混合物与待测试的粉状颜料样品(基于100%PVC组合物按重量计4%)均匀地混合。

[0099] 将由按重量计50%的Vestolit B 7021Ultra+按重量计50%的SorVyl DB 6668Natur 3/03组成的粉状PVC混合物与待测试的粉状颜料样品(基于100%PVC组合物按

重量计4%)或待测试的混合物均匀地混合。

[0100] 将着色的PVC混合物手动地引入到已经预热至190℃并且配备有旋转流变仪的记录捏合机(具有R6辊转子的Thermo Haake Rheomix 600p)中。启动记录程序(PolyLab Monitor)并记录辊转子上的扭矩和样品相对于时间的温度。着色的PVC混合物在190℃和50rpm下捏合。为了测定关于PVC的稳定化的涂覆的颜料的适合性,报告了测量到最高产品温度的在以分钟计的时间轴上的最大扭矩。此最大扭矩后,扭矩显著下降,因为PVC在此时间后以增加的分解并且其结果是捏合产品的粘度降低。将这些值与相同的、虽然未涂覆的颜料粉末的相应值进行比较。直到所述最大值的时间段越长,用该涂覆的颜料着色的PVC的稳定性越高。

[0101] II:实例

[0102] II.1所使用的无机颜料和塑料的特性

[0103] **Bayferrox®** 110颜料粉末,来自朗盛德国公司(LANXESS Deutschland GmbH):赤铁矿(氧化铁红, α -Fe₂O₃),具有根据DIN ISO 9277的13-16m²/g的BET表面积。

[0104] **Bayferrox®** 920:针铁矿, α -FeOOH糊剂,来自朗盛德国公司,从其通过干燥和研磨产生**Bayferrox®** 920粉末。该粉状颜料具有根据DIN ISO 9277的11-15m²/g的BET表面积。可替代地,还有可能将该粉状**Bayferrox®** 920颜料与水混合以产生具有适当的颜料浓度的浆料(参见实例)。

[0105] 硬脂酸钙:来自VWR BDHPROLABO®具有按重量计在9%与11%之间的Ca含量(以CaO计算)的粉末。

[0106] SorVyl DB 6668Natur 3/03:来自聚合物化工公司(Polymerchemie)的刚性PVC化合物(粉末形式,使用Ca/Zn稳定化,其中双(戊烷-2,4-二酮基)钙(bis(pentane-2,4-dionato)calcium)的含量是按重量计小于1%,其中软化点>120℃,闪点>190℃,着火温度>300℃,根据DIN EN ISO 1183-1方法A的密度为1.39g/cm³,根据DIN EN ISO 60的堆密度为0.54g/ml,根据DIN EN 60811-3-2的热稳定性为大于/等于25min)。

[0107] **VESTOLIT®** B 7021Ultra:来自Vestolit的Mikro-S-PVC均聚物(粉末形式,根据DIN EN ISO 1628-2的K值为70,根据DIN EN ISO 1628-2的粘度值为125cm³/g,根据DIN EN ISO 60的堆密度为0.3g/cm³,根据DIN EN ISO 1624的筛分析-在0.063mm筛上的残余物为<1%,根据K.Fischer DIN 53 715的水含量为≤0.3%,根据DIN EN ISO 1264的水性提取物的pH为8,1.5/s的糊剂粘度为1.8Pa·s,45/s的糊剂粘度为2.2Pa·s)。

[0108] II.2本发明的实例和对比实例

[0109] 实例1(对比实例)

[0110] 将145.5g的**Bayferrox®** 110颜料和4.5g的硬脂酸钙添加至亨舍尔FM4混合器中。将这两种物质在161℃和1000rpm下混合在一起持续20min。该粉状产品被用于测试,而没有进一步处理。

[0111] 实例2(对比实例)

[0112] 将141g的**Bayferrox®** 110颜料和9g的硬脂酸钙添加至亨舍尔FM4混合器中。将这两种物质在164℃和1000rpm下混合在一起持续20min。该粉状产品被用于测试,而没有进一

步处理。

[0113] 实例3和4的起始材料

[0114] 在搅拌的同时,在60℃下向3.3dm³的具有的pH为4.9的Bayferrox® 110 (6.26mol的Fe₂O₃)的水性悬浮液中添加1923mL的MgSO₄溶液(以MgO计2.58mol/dm³)。随后,在搅拌的同时在30分钟内作为溶液逐滴添加每摩尔Fe₂O₃ 5.12mol的NaOH(2850g,浓度为16.6mol/dm³)。将该悬浮液再搅拌60分钟。该悬浮液的pH为>11。该反应已经结束后,该颜料通过吸滤器过滤,洗涤直到滤液的电导率低于300μS/cm,在120℃下在干燥箱中干燥至恒重并在Bauermeister研磨机(具有筛插入件、筛孔尺寸为1mm的交叉搅拌式研磨机)上研磨。

[0115] 实例3(本发明)

[0116] 将145.5g的颜料(起始材料1)和4.5g的硬脂酸钙添加至亨舍尔FM4混合器中。将这两种物质在162℃和1000rpm下混合在一起持续20min。该粉状产品被用于测试,而没有进一步处理。

[0117] 实例4(本发明)

[0118] 将141g的颜料(起始材料2)和9g的硬脂酸钙添加至亨舍尔FM4混合器中。将这两种物质在165℃和1000rpm下混合在一起持续20min。该粉状产品被用于测试,而没有进一步处理。

[0119] 产品的特性汇总在表1中。

实例	Mg 含量 (按重量计%)	硬脂酸钙含量 (按重量计%)	油值 (g 油/100 g 样品)	捏合机稳定性 (分钟)
[0120] Bayferrox ® 110 ^{a)}	0.01	0	24.8	14
1	0.01	3	24.8	14
2	0.01	6	23.6	14
3	10.5	3	33.1	19
4	10.2	6	29.4	20

[0121] 表1

[0122] a) : 与实例1至4直接比较的未涂覆的颜料。