

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115403

Int. Cl. C 09 c 3/02

Kl. 22 f-7

Patentsøknad nr. 159 097 Inngitt 26. juli 1965

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 30. sept. 1968

Prioritet begjært fra: 28/7-64 Tyskland, nr. F 43 592

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, 509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Karl-Werner Ganter, Dörperhofstrasse 15, Krefeld,
Joachim Wentning, Dörperhofstrasse 31, Krefeld,
Hans Zirngibl, Zieglerstrasse 7, Duisburg,
Hans Joachim Kappey, Breslauer Strasse 31, Krefeld,
Horst Bornefeld, Dörperhofstrasse 39, Krefeld, og
Walter Deissmann, Helmut-Macke-Strasse 8, Krefeld, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Lett dispergerbare titandioksydholdige pigmenter.

Oppfinnelsen vedrører i vandige og organiske medier lett dispergerbare titandioksydholdige pigmenter.

Uorganiske pigmenter lar seg bare vanskelig dispergere i lakkunstharpiksbindemidler og i vandige kunststoffdispersjoner. Således krever eksempelvis fremstillingen av en god dispersjon av titandioksyd i et oljeaktig bindemiddel en langvarig og dermed lite økonomisk maleprosess; dessuten er den ferdige suspensjon vanligvis ikke meget stabil. Denne uønskede egenskap ved uorganiske pigmenter kan dessuten forsterkes ved den ved pigmentets lagring og transport dannede agglomerasjonsforeteelse. De ovennevnte vanskeligheter henger sammen med at pigmentpartiklene på den ene side på grunn av deres overflateegenskaper bare fuktes dårlig av bindemidlene og på den annen side på grunn av deres sterke overflatekrefter tenderer sterkt til å sammenballe med hverandre. Oppdelingen av pig-

mentet i de minste partikler, dvs. dens dispergering er imidlertid ubetinget å tilstrebe ved innarbeidelse i et lakkssystem slik at det ikke opptrer en korndannelse i lakken og pigmentegenskapene som f. eks. fargestyrke og fargetone helt kan komme til sin rett.

Det er tidligere blitt kjent mange forslag til å unngå disse ulemper ved uorganiske pigmenter. Ifølge dette kan det til bindemidlene til å befordre dispergerbarheten av pigmentet settes et dispersjonsbefordrende middel.

Det er også ofte foreslått å gjøre den fra naturen av organofobe overflate av pigmentet, organofil ved en foregående behandling med egnede stoffer for å lette dispergeringen i et organisk medium. Som egnede stoffer ble det bl. a. nevnt:

Organosilisiumforbindelser, polyoler, spesielt pentaerytrit, alkyleneoksyder, og høymolekylære kondensasjonsprodukter av alkyleneoksyder med

aminer, fenoler eller langkjedede fettalkoholer.

For fremstilling av et vanddispergerbart talkpigment er anvendelsen av høyremolekylære kondensasjonsprodukter fra en polyoksypropylenbasis og etylenoksyd foreslått, idet basismolekylet inneholdende -C-O-C-bindinger allerede har molekylvekter over 1500.

Det tidligere som dispergeringshjelpemiddel nevnte kondensasjonsprodukt av alifatiske alkoholer med etylenoksyd anvendes nå bare sammen med et malehjelpemiddel.

Også anvendelsen av polymere trimetylenoksydderivater med polyetersidekjeder er kjent som fukte-, emulgerings-, dispergerings-, egaliserings- og rensemidler.

Oppfinnelsen vedrører lett dispergerbare, pulverformede, titandioksydholdige pigmenter hvis overflate har et ikkeionogent overflateaktivt stoff og pigmentene er karakterisert ved at det overflateaktive stoff består av omsetningsproduktet av en polyol med 2-6 OH-grupper med alkylenoksyder, idet det pr. OH-gruppe innføres 1—5 mol alkylenoksyd og det overflateaktive stoff er til stede i vanlig anvendt mengde på 0,05—2 vektprosent, fortrinnsvis i mengder på 0,1—0,75 vektprosent, referert til tørt pigment.

Det ble funnet at disse derivater av flerverdige alkoholer har en spesiell god dispersjonsbefordrende virkning når de påføres på pigmentpartiklenes overflate. Pigmenter som er blitt behandlet med ett av de ovennevnte derivater, f. eks. med en blanding av disse, har en fremragende dispergerbarhet, såvel i lakk-kunst-harpiksbindemidler som også i vandige kunstharpiksdispersjoner eller i det minste i ett av disse medier. Dispergerbarheten er ikke bare forbedret i forhold til de ikke behandlede pigmenter, men også overfor pigmenter som er blitt behandlet etter tidligere kjente fremgangsmåter. Derved oppnås det ikke bare en hurtig dispergerbarhet til den ved hvert pigments partikkelstørrelsesgitte fordelingsgrad, men også oppnås en fremragende stabilitet av den dannede dispersjon. Dessuten virker behandlingen av de titandioksydholdige pigmenter med de ovennevnte derivater av polyoler heller gunstig på de pigmenttekniske egenskaper, som f. eks. oljetall, fargestyrke, fargetone osv. Vanligvis er det sågar å fastslå en tydelig forbedring i lysgjøringsvevnen. Spesielt unngås ved pigmentets gode fordeling i bindemidlet den fryktede slørdannelse i den ferdige lakk.

For fremgangsmåten er det tilgjengelig alle uorganiske hvit- og fargepigmenter. Spesielt fordelaktige resultater oppnås med titandioksydholdige pigmenter.

Som utgangsstoffer for derivatene som skal anvendes kan det anvendes flerverdige alkoholer, som inneholder 2—6, fortrinnsvis 3—4, OH-grupper, som f. eks. glykol, glycerin, heksantriol, trimetyloletan, trimetylobutan, pentaerytrit, sukkeralkoholer av pentoser og heksoser osv. Trimetylopropan er et spesielt godt egnet utgangsprodukt.

Fra de flerverdige alkoholer fås de for fremstilling av lett dispergerbare titandioksydholdige pigmenter innen oppfinnelsens ramme egnede derivater ved omsetning med alkylenoksyder. De

ovennevnte flerverdige alkoholars OH-grupper kan da helt eller delvis omsettes med alkylenoksyder, idet det pr. OH-gruppe innføres 1—5 mol alkylenoksyd. Som alkylenoksyder anvendes etylen- og propylenoksyd og med spesielt gunstige resultater etylenoksyd. Som eksempler for slike forbindelser kan det nevnes:

Butandiol-1,3 omsatt med 5 mol propylenoksyd; heksantriol omsatt med 4 mol etylenoksyd; trimetylopropan omsatt med 3,5 mol propylenoksyd; videre glykol omsatt med 3 mol etylenoksyd resp. 2 mol propylenoksyd.

En fremragende virkning innen oppfinnelsens ramme har trimetylopropan, omsatt med 3,5 — 6 mol etylenoksyd. Til doseringen av de ovenfor anførte omsetningsprodukter av flerverdige alkoholer til pigmentet byr ikke på noen vanskeligheter. Mange av de eksempelvis oppførte stoffer er godt oppløselig i vann, mens andre i det minste lar seg godt oppløse i organiske oppløsningsmidler. Det er av spesiell fordel at de best virksomme stoffer som etylenoksyd tilleiringsprodukt av trimetylopropan er væsker, således at de kan påføres i ren form uten fortynningsoppløsningsmidler på pigmentet. For den videre forarbeidelse av de etterbehandlede pigmenter er det fordelaktig at de nevnte omsetningsprodukter av de flerverdige alkoholer er fysiologisk ufarlige.

Med de nevnte produkter kan de titandioksydholdige pigmenters dispergeringsegenskaper styres innen vide grenser. Således kan pigmenter fremstilles som godt lar seg dispergere såvel i vandige som også i organiske medier på samme måte. Et pigment, som ble behandlet med 0,25 % trimetylopropanolglykoleter er godt dispergerbart, såvel i de vanlige lakk-kunstharpiksbindemidler, som i vandige kunststoffdispersjoner.

Det sted i pigmentets produksjonsprosess hvor de midler som innvirker på dispergerbarheten settes til pigmentet er ikke av betydning. Overflatebehandlingen kan foregå over en flytende hjelpefase. Hertil blir det faststoff som skal behandles eller dets fuktige filterkake oppsløst i vann eller en organisk væske. Til denne dispersjon settes omsetningsproduktene av polyolene i ren form eller i oppløsning eller emulgert i hjelpevæsken. Suspensjonen blir alt etter konsentrasjonen underkastet et egnet røre- og/eller malebehandling. Behandlingstiden avhenger av røre — resp. maleintensiteten og utgjør ved god sammenblanding 5—20 minutter. Deretter adskilles den flytende hjelpefase og opparbeides på vanlig måte. Omhyllingen kan imidlertid også foregå fortrinnsvis ved vannoppløselige tensider idet de overflateaktive stoffer tilblandes direkte i flytende form eller emulgert til faststoffet som skal behandles før eller under maleprosessen, f. eks. i en stift-, kule-, sylindreller dampstrålemølle. En ytterligere mulighet til å gjennomføre omhyllingen består i sammenblanding av de overflateaktive stoffer med det titandioksydholdige pigment som skal behandles i dets filterkake over en knaprosess. Deretter tørkes det og eventuelt males. Tilsetningsmidlet tilblandes til pigmentet i mengder på 0,05—2 % beregnet på tørt pigment, spesielt økonomisk i mengder på 0,1—0,75 % da mindre mengder enn

0,1 % vanligvis ikke har noen tilstrekkelig virkning og større mengder enn 1 % i og for seg ikke er skadelig, men ikke mer viser noen vesentlig forbedring av virkningen.

Overflatebehandlingen av titandioksyd, som pigment og fyllstoff spesielt viktig i kunststoff- og fargeindustrien, skal omtales utførlig som eksempel.

Det etter sulfat- eller klorid-hydrolysefremgangsmåten eller ifølge TiCl_3 -forbrenningsfremgangsmåten fremstillede TiO_2 , i rutil- og anatasform, kan under forskjellige faser i fremstillingsprosessen behandles med tensidene ifølge oppfinnelsen:

Etter flere fortrinn fremkommer f. eks. en ovnsklinker som males og klasseres. Fingodset underkastes en uorganisk etterbehandling som kan bestå i utfelling av f. eks. $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 . Denne etterbehandling foregår i en suspensjon med ca. 20 vektprosent faststoff ved 60°C under intens omrøring. Allerede før utfellingen, under eller umiddelbart etterpå kan tilsetningen av det ønskede tilsetningsmiddel foregå til hvitlammet. Slammet filtreres nå over et dreiefilter og vaskes derved. Filtergodset fra dette første dreiefilter utrøres nå igjen med vann og etter grundig sammenblanding tilføres et annet dreiefilter. Under utrøringen foreligger annen mulighet for tilsetning av et overflateaktivt stoff. Dreiefiltergodset II vaskes igjen og tørkes deretter ved 140 til 170°C . Dreiefiltergodset II med et faststoffinnhold på ca. 60 vektprosent kan også ved hjelp av en knaprosess sammenblandes med et tensid ifølge oppfinnelsen.

Etter den vanlige tørkning males godset i en dampstrålemølle. Umiddelbart før malingen kan etterbehandlingsstoff påsprøytes på det tørkede gods på egnet måte, idet pigmentet f. eks. kan formales i en stiftmølle. Endelig kan omsetningsproduktene av polyoler også settes til malegodset eller dampen umiddelbart ved innmatningen i strålemøllen.

TiO_2 -ovnsklinker som uten videre uorganisk etterbehandling skal innarbeides i kunststoff lar seg sammenblande med et tensid ifølge oppfinnelsen under en egnet maleprosess med en sylindrer-, kule- eller pendelmølle f. eks. En annen maling, f. eks. i dampstrålemøllen, må ikke nødvendigvis følge etterpå.

For å undersøke dispergerforholdet av TiO_2 -pigmenter i lakkunstharpiksbindemidler anvendes en såkalt oppløsningsprøve (disolver-test). Dispergeringen foregår ved hjelp av en skive som tangensielt er utstyrt med tenner i en høyviskos bindemiddelopløsningsblanding av 65 vektprosent alkydharpiks (langoljet med soyaolje modifisert alkydharpiks, oljelengde 65, ftalsyreanhydridinnhold 26 %, soyaoljeinnhold 63 %) i prøvebensinen. Som kar tjener et begerglass med 65 mm indre diameter. Oppløserskiven har en diameter på 40 mm. Skivens avstand fra glassets bunn utgjør 10 mm.

160 g av den nevnte bindemiddelopløsning ifylles og 168 g pigment utrøres i løpet av 5 minutter ved et omdreiningsstall på 1000—1500 omdreininger pr. minutt til en pasta; deretter omrøres i 5 minutter ved 5000 omdreininger pr. minutt. Pastaen oppvarmer seg da til ca. 60°C .

Av denne blanding fortynnes nå 134 g pasta med 25 g prøvebensin ($\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$). Av denne dispersjon fastslås en grindometerverdi (ASTM-STANDARD METODE 4411) og dessuten etter tilsetning av sikkativ (Co, Mn, Pb-naftenat 1:2 i prøvebensin) fremstilles et lakkavtrekk på en glassplate. Den tørkede film vurderes visuelt med hensyn til antall udispergerte agglomerater og vurderes med tallene 1—7.

Dispergeringsforholdet av TiO_2 -pigmenter i vandig kunststoffdispersjoner prøves i PVA-prøven.

5 g pigment utrøres lett med 5 g destillert vann med en glasstav, deretter gjennomrøres godt med 6,5 g polyvinylacetat, 50 %-ig dispersjon i vann (43,7 % polyvinylacetat, 6,5 % trikresylfosfat, 4,3 % dibutylfosfat). Polyvinylacetatdispersjonen er på forhånd innstilt med ca. 3 dråper 2 %-ig ammoniakopløsning på pH 7 til 8. Den ferdige pasta has på et sort-hvitt-kart (fremstiller: Erichsen, blad 74 D) og avtrekkes med en 90 μ filtretrekke. Den ved værelsetemperatur tørkede film vurderes med hensyn til antall udispergerte agglomerater visuelt og gis tallene 1—7.

I det følgende beskrives en rekke eksempler som såvel vedrører etterbehandlingstypen som også eksempler på de overflateaktive stoffer ifølge oppfinnelsen. De etter de anførte metoder bestemte verdier for pigmentenes dispergeringsegenskaper angis i tabell 1.

Eksempel 1:

Et ved hydrolyse av titansulfat fremstilt TiO_2 -pigment med rutilstruktur utstyres med den foran angitte fremgangsmåte med et uorganisk hylster. Det ca. 95 % TiO_2 -holdige pigment tørkes og mikroniseres deretter igjen med overopphetet vanddamp drevet strålemølle. Det malte pigments dispergerbarhet fremgår av tabellen under nr. 0.

Eksempel 2:

Et rutilpigment som beskrevet i eksempel 1 besprøytes etter tørkning med en 25 %-ig vandig oppløsning av et omsetningsprodukt av trimetylolpropan med 3,5 mol etylenoksyd pr. mol trimetylolpropan og dampstrålemales deretter analogt eksempel 1.

Det anvendes 0,25 vektprosent trimetylolpropanomsetningsprodukt, beregnet på tørt pigment, se tabellen under nr. 1.

På samme måte undersøkes følgende omsetningsprodukter av polyoler:

- | | |
|--------|--|
| Nr. 2 | 0,50 % trimetylolpropan + 3,5 mol etylenoksyd i 40 %-ig vandig oppløsning. |
| Nr. 5 | 0,25 % trimetylolpropan + 6,0 mol etylenoksyd i 25 %-ig vandig oppløsning. |
| Nr. 6 | 0,50 % trimetylolpropan + 6,0 mol etylenoksyd i 40 %-ig vandig oppløsning. |
| Nr. 8 | 0,50 % trimetylolpropan + 6 mol etylenoksyd i 40 %-ig vandig oppløsning. |
| Nr. 13 | 0,25 % trimetylolpropan + 3,5 mol propylenoksyd i 25 %-ig vandig oppløsning. |

Eksempel 3:

Et rutilpigment som beskrevet i eksempel 1, besprøytes etter tørkning med de nedenfor angitte mengder av et polyolalkylenoksyd-omsetningsprodukt og dampstrålemales deretter, se tabellen.

På samme måte anvendes følgende forbindelser:

- Nr. 4 0,30 % trimetylolpropan + 3,5 mol etylenoksyd 100 %-ig
Nr. 7 0,30 % trimetylolpropan + 6,0 mol etylenoksyd 100 %-ig
Nr. 9 0,30 % trimetylolpropan + 10,0 mol etylenoksyd 100 %-ig

- Nr. 11 0,3 % butandiol-1,3 + 5 mol etylenoksyd 100 %-ig.

Eksempel 4:

Den vaskede filterkake av et rutilpigment ifølge eksempel 1 med 50 % pigmentinnhold knas med 0,50 vektprosent trimetylolpropan og 3,5 mol alkyleneoksyd, 100 %-ig, beregnet på tørt pigment, tørkes deretter ved 160° C og dampstrålemales, se tabellen under nr. 3.

På samme måte anvendes følgende stoffer:

- Nr. 10 0,50 % trimetylolpropan + 10,0 mol etylenoksyd 100 %-ig,
Nr. 12 0,30 % butandiol-1,3 + 5,0 mol etylenoksyd 100 %-ig.

Tabell.

Løpe nr.	Alkoholderivat satt til pigmentet	ifølge eks.	Mengde % beregnet på	Alkoholderivatets tilsetning Form	Alkyd-harpiks tall	Pigmentets dispergeringsegenskaper Hegmann-verdi	PVA tall
0		1	—	—	5	80	6-7
1	Trimetylolpropan, omsatt med 3,5 mol etylenoksyd/mol	2	0,25	vandig oppløsning 25 %	1-2	25	2-3
2	—»—	2	0,5	vandig oppløsning 40 %	1	20	2
3	—»—	5	0,5	100 %-ig	1-2	25	2
4	—»—	4	0,3	—»—	1-2	20	2
5	Trimetylolpropan, omsatt med 6 mol etylenoksyd/mol	2	0,25	vandig oppløsning 25 %	1-2	20	2-3
6	—»—	2	0,5	—»—	1	20	2
7	—»—	4	0,3	100 %-ig	1-2	25	2
8	Trimetylolpropan, omsatt med 10 mol etylenoksyd/mol	2	0,5	vandig oppløsning 40 %	1-2	25	2-3
9	—»—	4	0,3	100 %-ig	2	30	3
10	—»—	5	0,5	—»—	1-2	25	3
11	Butandiol-1,3 omsatt med 5 mol etylenoksyd/mol	4	0,3	—»—	2	30	2
12	—»—	5	0,3	—»—	2	30	2-3
13	Trimetylolpropan, omsatt med 3,5 mol propylenoksyd/mol	2	0,25	Vandig oppløsning 25 %	1-2	25	2-3

Følgende eksempel viser at polyolenes omsetningsprodukter når de bare tilsettes som dispergeringshjelpemiddel knapt viser noen virkning. Ved de etter foreliggende fremgangsmåte etterbehandlede pigmenter dreier det seg altså om stoffer med i forhold til rent pigment helt forandrede overflateegenskaper.

Eksempel 5:

Et titandioksydpigment med rutilstruktur, som vanlig er blitt etterbehandlet med uorganiske kjemikalier og inneholder ca. 95 % TiO_2 tørkes og mikroniseres deretter i en med overopphetet vanddamp drevet strålemølle.

a) En del av det malte pigment dispergeres i en alkydharpiks som beskrevet tidligere. Dets dispergerbarhet vurderes med tallet 5 og 80 μ .

b) En annen del av det malte pigment dispergeres i samme alkydharpiks som inneholder 0,25 % trimetylolpropan, omsatt med 3,5 mol etylenoksyd/mol, beregnet på anvendt pigment. Dispergerbarheten vurderes med tall 5 og 75 μ .

Tilsetning av samme stoff før maling ifølge tabell nr. 1, bevirker en dispergerbarhet på 1—2 ved 25 μ .

Det er altså helt tydelig at polyolderivatene ifølge foreliggende fremgangsmåte bare utfolder sin virkning når de på den omtalte måte bringes på pigmentoverflaten, men ikke når de tilsettes i bindemidlet.

Patentkrav:

1. Lett dispergerbare, pulverformede, titandioksydholdige pigmenter, hvis overflate har et ikke-ionogent overflateaktivt stoff, karakterisert ved at det overflateaktive stoff består av omsetningsproduktet av en polyol med 2,6 OH-grupper med alkyleneoksyder, idet det pr. OH-gruppe innføres 1—5 mol alkyleneoksyd og det overflateaktive stoff er til stede i vanlig anvendt mengde på 0,05—2 vektprosent, fortrinnsvis i mengder på 0,1—0,75 vektprosent, referert til tørt pigment.

2. Lett dispergerbare, pulverformede, uorganiske pigmenter ifølge krav 1, karakterisert ved at det som overflateaktivt stoff anvendes trimetylolpropan, omsatt med 1—5 mol alkyleneoksyd pr. OH-gruppe.

3. Lett dispergerbare, pulverformede, uorganiske pigmenter ifølge kravene 1—2, karakterisert ved at det som overflateaktivt stoff anvendes trimetylolpropan, omsatt med 3,5 til 6 mol alkyleneoksyd.

4. Lett dispergerbare, pulverformede, uorganiske pigmenter ifølge kravene 1—3, karakterisert ved at pigmentbasisen består av TiO_2 , jernoksyder og/eller kromoksyder.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 566.325

Svensk patent nr. 164 678.

U. S. patent nr. 2 844 486.