



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 577 372 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.09.2005 Patentblatt 2005/38**

(51) Int Cl.7: **C10M 173/02, C08F 220/10**

(21) Anmeldenummer: **04006670.6**

(22) Anmeldetag: **19.03.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK**

(71) Anmelder:  
• **Sika Technology AG**  
**6340 Baar (CH)**  
• **Graphit Kropfmühl AG**  
**94051 Hauzenberg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Blank, Norman**  
**8803 Rüschlikon (CH)**

• **Mäder, Urs**  
**8500 Frauenfeld (CH)**  
• **Handl, Werner**  
**90518 Altdorf (DE)**

(74) Vertreter: **Isler, Jörg**  
**c/o Sika Technology AG,**  
**Geschäftsstelle Zürich,**  
**Tüffenwies 16,**  
**Postfach**  
**8048 Zürich (CH)**

(54) **Stabile wässrige Dispersion von Partikeln sowie Verwendung und Herstellungsverfahren solcher Dispersionen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile wässrige Dispersion von Partikeln, wobei die Partikel im wässrigen Medium durch einen polymeren Stabilisator stabilisiert werden.  
Der Stabilisator ist ein Polycarboxylat.

**EP 1 577 372 A1**

**Beschreibung****Technisches Gebiet**

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft stabile wässrige Dispersionen von Partikeln.  
**[0002]** Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung und Herstellungsverfahren solcher stabilen wässrigen Dispersionen von Partikeln.

**Stand der Technik**

- 10 **[0003]** Wässrige Dispersionen von Partikeln werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Zum Beispiel Graphitdispersionen werden als Schmier- und Trennmittel, beispielsweise bei der Heissumformung von Metallen verwendet. Dabei wird verlangt, dass derartige Graphitdispersionen auf kalten, sowie auf heissen Metalloberflächen haften und einen Schmier- und Schutzfilm bilden. Dieser soll das Metall nicht nur leichter verformbar machen, sondern auch  
15 den Werkzeugverschleiss bei der Verformung senken. Oder die Graphitdispersionen werden als Überzüge, beispielsweise bei der Innenbeschichtung von Batteriebechern oder Gummivulkanisaten zum Beispiel für Scheibenwischer, aber auch als leitfähige Überzüge auf Kunststoffen, Glas, Keramik und anderen verwendet.
- [0004]** Von den wässrigen Dispersionen wird neben physiologischer Unbedenklichkeit und Lagerstabilität vor allem eine universelle Verarbeitbarkeit gefordert. So werden beispielsweise, je nach Anwendung, solche Dispersionen überwiegend aufgesprüht. Dabei spielt die Viskosität der wässrigen Dispersion eine wichtige Rolle und niedrigviskose Dispersionen werden benötigt.
- [0005]** Graphitdispersionen ohne Hilfsstoffe sind extrem hochviskos und teilweise thixotrop. Dies liegt an der plättchenförmigen Struktur der Graphitteilchen, welche in Flüssigkeiten eine sogenannte Kartenhausstruktur aufbauen. Diese Kartenhausstruktur ist auch von anderen plättchenförmigen Stoffen, wie zum Beispiel Tonmineralien oder Kaolin, bekannt. Hier kann jedoch durch den Einsatz von Peptisationsmitteln diese Kartenhausstruktur zum Einsturz  
25 gebracht und die Stabilität durch die Verwendung elektrostatisch wirksamer Substanzen erhöht werden. Solche Wirkungsmechanismen mit Peptisationsmitteln funktionieren bei Graphit nicht.
- [0006]** Nach dem bekannten Stand der Technik werden zur Stabilisierung von Graphitdispersionen zusätzlich makromolekulare Substanzen eingesetzt. Solche makromolekularen Substanzen aus den Verbindungsgruppen der Mono- und Polysaccharide fungieren dabei als Schutzkolloide unter Erhöhung der Viskosität. Auch Polyelektrolyte wie Natriumcarboxymethylcellulose, Alginate oder Salze der Ligninsulfonsäuren fallen unter das bekannte Wirkungsspektrum. Bei Verwendung von Schutzkolloiden gemäss dem Stand der Technik besteht das Problem der Zerschlagung von Molekülketten, sofern sie vor der Vermahlung zugesetzt werden.
- [0007]** Zur Herstellung wässriger Dispersionen von Partikeln wurden zahlreiche Verfahren und Formulierungen vorgeschlagen.  
35 **[0008]** In der US 5800739 wird eine leitfähige Graphitdispersion vorgeschlagen, welche mit einem Dispergiermittel stabilisiert wird, welches Alkylenoxydgruppen aufweist und ein hydrophil lipophil Gleichgewicht von 12 besitzt. Dieses Gleichgewicht ist allgemein als HLB-Wert (Englisch: HLB = Hydrophilic Lipophilic Balance) bekannt. Dabei werden Stoffe verwendet, wie zum Beispiel Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Copolymerisate, Natriumsalze organischer Sulfonsäuren, aber auch wasserlösliche Polymere wie Polyvinylpyrrolidon, welches bereits aus der US 2978428 bekannt ist. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist die rasche Sedimentation. Zwar wird durch die oberflächenaktiven Substanzen der Graphit benetzt und dispergiert, aber nicht ausreichend gegen Sedimentation stabilisiert. Aufgrund der plättchenförmigen Struktur des Graphits sind die Sedimente sehr dicht und schwer redispergierbar.
- [0009]** Die US 5476580 schlägt ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsmaterialien auf Graphit- und/oder Russbasis vor. Die Lehre sieht eine Kombination von wasserlöslichen Dispergier- und Netzmitteln vor. Als Dispergiermittel sind anionische Substanzen, wie Alkalipolyacrylate genannt. Als Netzmittel werden ebenfalls anionische, aber auch kationische Produkte verwendet. Die Bindemittel umfassen praktisch die gesamte Gruppe der Poly- und Monosaccharide sowie Harze und Polymerdispersionen. Einige der vorgeschlagenen Stoffe sind zwar als gute Dispergiermittel bekannt, doch haben sie den Nachteil, dass die Viskosität der Dispersionen stark erhöht wird. Hierdurch wird  
45 insbesondere das rheologische Verhalten der Dispersion beeinflusst.
- [0010]** In der US 4401579 wird eine wässrige Dispersion vorgeschlagen, welche im wesentlichen die den Stand der Technik entsprechenden Hilfsmittel enthält. Als neu wird dabei die Verwendung von Fumarsäure und/oder deren Salze angesehen. Fumarsäuresalze mögen zwar eine Schmiermittelwirkung haben, für eine Verbesserung der Dispersionsstabilität sind sie jedoch ohne Wirkung.
- 55 **[0011]** All den bekannten Verfahren haftet als Nachteil an, dass die hergestellten Konzentrationen nicht den Anwendungskonzentrationen entsprechen. Die Dispersionen müssen auf die gewünschten Anwendungskonzentrationen herunter verdünnt werden. Die dadurch erhaltene tiefe Konzentration setzt die Wirksamkeit der Additive so weit herunter, dass Verdünnungen nur noch wenige Stunden sedimentationsstabil sind.

**Darstellung der Erfindung**

**[0012]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine stabile wässrige Dispersion von Partikeln bereitzustellen, welche eine hohe Dispersionsstabilität zeigt und möglichst mit nahezu allen Auftragsverfahren verarbeitbar ist.

**[0013]** Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruchs erreicht.

**[0014]** Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch die Verwendung von Polycarboxylat als Stabilisator und Dispergiermittel eine hohe Lagerstabilität der wässrigen Dispersion erzielt wird. Das Polycarboxylat umhüllt die Partikel und verhindert durch die sterische Stabilisierung die gegenseitige Annäherung der Partikel und damit die Agglomeratbildung. Dies ist besonders vorteilhaft, da bei dispersen Systemen die Grösse der Austauschfläche, sowie die Dicke der Grenzschichten massgebend ist. Die spezifische Phasengrenze hängt hyperbolisch vom Partikeldurchmesser ab. Sehr feinteilige Dispersionen < 1,0 µm neigen daher verstärkt zur Agglomeratbildung, so dass der theoretische Stabilitätsvorteil, wie er sich aus dem Stockschen Gesetz ergibt, durch die Bildung grosser Agglomerate aufgehoben wird. Agglomerate sedimentieren mit vergleichbarer Geschwindigkeit, wie gleichgrosse Primärteilchen. Durch die Verwendung von Polycarboxylaten wird die Agglomeratbildung sicher verhindert.

**[0015]** Durch die Bindung der Polycarboxylate als Stabilisierungsbeziehungsweise Dispergiermittel auf der Partikeloberfläche erfolgt die Stabilisierung durch diesen Mechanismus. So bleibt die Dispersion auch bei einer Verdünnung stabil, da die Stabilisierung nicht mehr über die Viskosität erfolgt.

**[0016]** Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

**Wege zur Ausführung der Erfindung**

**[0017]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stabilisator oder ein Dispergiermittel aus der Gruppe der Polycarboxylate für die Herstellung von stabilen wässrigen Dispersionen von Partikeln.

**[0018]** Unter Polycarboxylaten versteht man Kammpolymere, die aus einer Hauptkette, an die Carbonsäuregruppen als freie Säuren oder in Form ihrer Salze gebunden sind, und Seitenketten aus Polyalkylenoxid bestehen. Solche Polycarboxylate sind an sich bekannt, z.B. aus der EP 1 136 508 A1, EP 1 138 696 A1 und EP 1 138 697 A1 der Anmelderin. Die Offenbarung dieser Polycarboxylate ist im folgenden miteingeschlossen.

**[0019]** Die Polyalkyleneoxid- oder Polyalkylenglykol-Seitenketten können über Esterbindung, Amidbindung oder Etherbindung an die Hauptkette gebunden sein. Neben den Carbonsäuregruppen und den Polyalkylenoxid-Seitenketten können noch weitere funktionelle oder nicht-funktionelle Gruppen, an die Hauptkette gebunden sein.

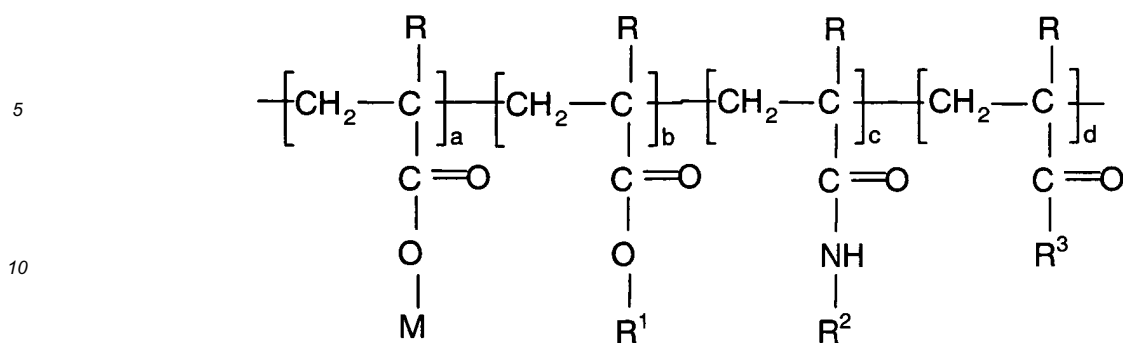
**[0020]** Solche Kammpolymere können beispielsweise durch Copolymerisation von ungesättigten mono- oder di-Carbonsäuren mit ungesättigten Carbonsäureestern, ungesättigten Carbonsäureamiden, Allylether oder Vinylether hergestellt werden. Die Carbonsäuren im fertigen Kammpolymer können in Form ihrer freien Säure oder ganz oder teilweise in Form ihrer Salze vorliegen.

**[0021]** Die Kammpolymere können auch durch polymeranaloge Umsetzungen hergestellt werden. Dabei wird ein Polymer, welches latente oder freie Carboxylgruppen enthält mit ein oder mehreren Verbindungen, die Amin- oder Hydroxylfunktionen enthalten unter Bedingungen umgesetzt, die zu teilweiser Amidierung beziehungsweise Veresterung der Carboxylgruppen führen.

**[0022]** Das Polyalkylenglykol der Seitenkette basiert auf polymerisierten epoxidhaltigen Verbindungen, wie zum Beispiel auf Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, Phenylethylenoxid, etc.. Bevorzugt besteht die Polyetherseitenkette somit aus Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid oder einem Misch-Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid und hat am freien Ende eine Hydroxylgruppe, eine primäre Aminogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die linear, verzweigt oder zyklisch ist, bevorzugt eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

**[0023]** Diese Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht von 5'000 bis 200'000, bevorzugt 8'000 bis 100'000, besonders bevorzugt ein Molekulargewicht von 10'000 bis 80'000. Die Carbonsäuresalze können Alkalimetall oder Erdalkalimetallsalze oder Salze anderer zwei- oder dreiwertiger Metallionen, Ammoniumionen, organische Ammoniumgruppen oder Mischungen sein.

**[0024]** In einer Ausführungsform besteht das erfindungsgemässe Polycarboxylat aus vier Struktureinheiten (a, b, c und d) und hat die Strukturformel **A**



- 15 M = Wasserstoff, Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion, organische Ammonium Gruppe oder eine Mischungen davon,
- R = jedes R unabhängig von den anderen Wasserstoff oder Methyl-,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl, Cycloalkyl, oder Alkylaryl, -[AO]<sub>n</sub>-R<sub>4</sub>,  
 wobei A = C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> Alkylen, R<sub>4</sub> = C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl, Cyclohexyl, oder Alkylaryl, und n = 2  
 20 - 250, bevorzugt n = 8 - 200, besonders bevorzugt n = 11 - 150,  
 insbesondere n = 11-100 ist,
- R<sup>3</sup> = -NH<sub>2</sub>, -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, -OR<sup>7</sup>NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>,  
 wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl-  
 oder Arylgruppe ist oder eine Hydroxyalkylgruppe, wie beispielsweise Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-,  
 25 Hydroxybutylgruppe ist, oder eine Acetoxyethyl- (CH<sub>3</sub>-CO-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), Hydroxy-isopropyl- (HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-),  
 Acetoxyisopropylgruppe (CH<sub>3</sub>-CO-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen einen Ring bilden, von dem der Stickstoff ein Teil ist,  
 um einen Morpholin- oder Imidazolring aufbauen,  
 wobei R<sup>7</sup> eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Alkylengruppe und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub> bis  
 30 C<sub>20</sub> Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl- oder Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe wie beispielsweise Hydroxyethyl-,  
 Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylgruppe ist
- a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.8) / (0 - 0.3),  
 35 bevorzugt (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.5) / (0 - 0.1),  
 mehr bevorzugt (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.3) / (0 - 0.06),  
 noch mehr bevorzugt (0.2 - 0.8) / (0.199 - 0.799) / (0.001 - 0.09) / (0 - 0.06),  
 insbesondere bevorzugt (0.2 - 0.8) / (0.19 - 0.79) / (0 - 0.1) / (0.01 - 0.3), und a + b + c + d = ist.

40 Die Abfolge der bausteine a, b, c, d kann blockweise, alternierend oder zufällig sein.

**[0025]** Polycarboxylate gemäss der Formel A kann man sich aufgebaut vorstellen, aus einer Hauptkette aus polymerisierten Einheiten von Acrylsäure und Methacrylsäure oder einem Misch-Copolymer davon. Die Polyalkyloxid-Seitenketten sind über Ester- oder Amidgruppen an diese Hauptkette gebunden.

45 **[0026]** An der Hauptkette der Polycarboxylate können neben den Carbonsäuregruppen bzw den Carbonsäure Salzen und den Polyalkylenglycol-Seitenketten noch weitere Gruppen über Ester oder Amidbindung gebunden sein, wie beispielsweise Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Aromaten, substituierte Aromaten, Hydroxyalkylgruppen, Dialkylaminoalkylgruppen, oder heterozyklische Ringe, bei denen der N der Amidgruppe ein Bestandteil ist, wie Beispielsweise Morpholin oder Imidazol.

50 **[0027]** Beispiele für Gruppen R<sup>3</sup> die über ihren N als Amide an die Hauptkette gebunden sind, sind Aminreste, die ein oder zwei voneinander unabhängige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl oder Cyclohexylreste. Beispiele für solche Aminreste sind Dibutylamin oder Dicyclohexylamin. Weitere Beispiele sind Aminreste mit Hydroxyalkylgruppen wie Ethanolamin oder Diethanolamin.

55 **[0028]** Beispiele für Gruppen R<sup>3</sup> die über ihren O als Ester an die Hauptkette gebunden sind, sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl- oder Cyclohexylreste. Weitere Beispiele sind Aminoalkoholreste wie Methyl-diethanolamin, Triisopropanolamin, Triethanolamin, Dibutylamino-ethanol, Diisopropanolamin, Diethylaminoethanol, Dimethylamino-ethanol.

**[0029]** Als zu suspendierende Partikel können beliebige Stoffe verwendet werden, umfassend Graphit, aber auch Metalle und Legierungen, Metallverbindungen wie Metallsulfide, Metalloxide aber auch organische Verbindungen wie Polyanilin sowie Kombinationen der vorgenannten Stoffe. Diese Liste ist nicht abschliessend und soll nur die breite Anwendung verdeutlichen.

5 **[0030]** Insbesondere Mineralien wie zum Beispiel Graphit, Molybdändisulfid, Bornitrid, Glimmer, Mikrotalk, Hydro-talcit oder Montmorillonit können verwendet werden. Diese Mineralien können eine plättchenförmige Struktur aufweisen, welche aus einzelnen Schichtebenen besteht und in verschiedenen Richtungen jeweils andere Eigenschaften aufweist. Zum Beispiel ist Graphit senkrecht zur Schichtebene elektrisch ein schlechter Leiter, parallel aber ein guter Leiter.

10 **[0031]** Die Struktur der Polycarboxylate bedingt eine Wechselwirkung mit den Partikeln / Substrat, formen einen Polymerfilm und erzielen dadurch eine sterische Abschirmung. Dadurch wird nicht nur die Agglomeratbildungen der Partikel verhindert, sondern zusätzlich die Partikel in Schwebelage gehalten.

**[0032]** Versuche haben gezeigt, dass die erfindungsgemässen Polycarboxylate die Partikel in Wasser gut dispergieren und dass die erhaltenen wässrigen Dispersionen eine niedrige Viskosität von 200 bis 900 mPas, insbesondere von 300 bis 600 mPas, aufweisen. Dies erlaubt die Verwendung solcher Dispersionen in Sprühapplikationen. Dies kann im klassischen Druckluftsprühverfahren (Airspraying) als auch druckluftfrei (Airless) geschehen. Die erfindungsgemässen Dispersionen können auch als Schmiermittel, Trennmittel, Ueberzug, Beschichtung verwendet werden, wobei die Dispersion neben der Sprühapplikation auch durch Tauchverfahren, mittels Pinsel, Walzen, usw. aufgetragen werden können

20 **[0033]** Die erfindungsgemässen Dispersionen ergeben neben der Eignung für alle Auftragssysteme auch eine einwandfreie Oberfläche auf der zu beschichtenden Oberfläche. D.h. es wird eine glatte schlierenfreie Oberfläche, keine Kraterbildung (Orangenhauteffekt), keine Tränenbildung, einwandfreier Verlauf und gute Haftung (Adhäsion) erzielt.

**[0034]** Die erfindungsgemässen Polycarboxylate ergeben wässrige Dispersionen, welche mindesten mehr als 4 Wochen lagerfähig sind.

25 **[0035]** Die Partikelgrösse der in diesen Dispersionen verwendbaren Partikel liegt vorzugsweise in einem Grössenbereich von 0.05 bis 40 µm, insbesondere 0.3 bis 5.0 µm.

**[0036]** Der Stabilisator in der Dispersion weist einen Anteil / Konzentration von 0,1 - 5 Gew. %, vorzugsweise 0,5 - 2 Gew. % auf. Der Anteil / Konzentration der Partikel in der Dispersion beträgt vorzugsweise 1 - 40 Gew. %, insbesondere 10 - 30 Gew. %.

30 **[0037]** Im folgenden werden einige Beispiele aufgezeigt, die die Erfindung weiter veranschaulichen sollen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken.

## Beispiele

### 35 Polymere

**[0038]** Die folgenden Polymere sind einige Beispiele für Polycarboxylate wie sie in Slurries, insbesondere mineralischen Slurries, eingesetzt werden können. Die Angaben beziehen sich auf die Strukturformel **A**.  
Erklärung der Bezeichnungen:

- 40
- PEG1000  
= Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 1000,
  - PPG600  
= Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 600,
  - 45 • EO/PO(60/40)2000  
= Block-Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis 60:40 mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000,
  - Mw = mittleres Molekulargewicht

### 50 Polymer A1:

**[0039]** Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

55 M= H- und/oder Na  
R = H-  
R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG1000-  
R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>-EO/PO(60/40)1000-  
a/b/c/d = 0.60/0.35/0.05/0.00

Mw = 13000

**Polymer A2:**

5 **[0040]** Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na

R = H-

R<sup>1</sup> = Gemisch von CH<sub>3</sub>-PEG1000- und CH<sub>3</sub>-PEG3000- im Mol-Verhältnis 60:40

10 R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>-EO/PO(50/50)2000-

a/b/c/d = 0.660/0.339/0.001/0.000

Mw = 28000

**Polymer A3:**

15

**[0041]** Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na

R = H-

20 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG1000-

R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>-PEO500-

a/b/c/d = 0.65/0.33/0.02/0.00

Mw = 22000

25 **Polymer A4:**

**[0042]** Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na

30 R = H-

R<sup>1</sup> = Gemisch von CH<sub>3</sub>-PEG1000- und CH<sub>3</sub>-PEG3000- im Mol-Verhältnis 50:50

R<sup>3</sup> = HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-

a/b/c/d = 0.75/0.20/0.00/0.05

Mw = 26000

35

**Polymer A5:**

**[0043]** Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

40 M= H- und/oder Na

R = CH<sub>3</sub>-

R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG1000-

R<sup>3</sup> = Dicyclohexyl-NH-

a/b/c/d = 0.75/0.20/0.00/0.05

45 Mw = 26000

**Polymer A6:**

**[0044]** Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

50

M= H- und/oder Na

R = H- für Struktur a und CH<sub>3</sub>- für Struktur b und c

R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG2000-

R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>-EO/PO(70/30)2000-

55 a/b/c/d = 0.70/0.29/0.01/0.00

Mw = 36000

**Polymer A7:**

[0045] Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

5 M= H- und/oder Na  
 R = H-  
 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG1100-  
 R<sup>2</sup> = n-Butyl-PPO600-  
 R<sup>3</sup> = (n-Butyl)<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-  
 10 a/b/c/d = 0.40/0.50/0.09/0.01  
 Mw = 18000

**Polymer A8:**

15 [0046] Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na  
 R = CH<sub>3</sub>-  
 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG1100-  
 20 a/b/c/d = 0.50/0.50/0.00/0.00  
 Mw = 18000

**Polymer A9:**

25 [0047] Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na  
 R = CH<sub>3</sub>-  
 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>-PEG1100-  
 30 a/b/c/d = 0.75/0.25/0.00/0.00  
 Mw = 23000

**Polymer A10:**

35 [0048] Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na  
 R = CH<sub>3</sub>-  
 R<sup>1</sup> = Mischung auf CH<sub>3</sub>-PEG500- und CH<sub>3</sub>-PEG3000- im Mol-Verhältnis 3:2  
 40 R<sup>2</sup> = n-Butyl-PPO800-  
 R<sup>3</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-  
 a/b/c/d = 0.74/0.23/0.02/0.01  
 Mw = 45000

45 **Polymer A11:**

[0049] Polymer entsprechend der Strukturformel **A** mit

M= H- und/oder Na  
 50 R = H-  
 R<sup>1</sup> = Gemisch von CH<sub>3</sub>-PEG1000- und CH<sub>3</sub>-PEG3000- im Mol-Verhältnis 50:50  
 R<sup>3</sup> = (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N-  
 a/b/c/d = 0.598/0.400/0.002/0.000  
 Mw = 52000

55 **Vergleichsbeispiele**

[0050] In den Vergleichsbeispielen sind wässrige Dispersion von Partikeln, insbesondere plattchenförmigen Mine-

ralien, ohne Verwendung der erfindungsgemässen Polycarboxylate beschrieben.

#### Vergleichsbeispiel 1: Graphit-Dispersion für die Schmiedeindustrie

5 [0051] In einem Behälter mit Rührwerk werden 75 kg entionisiertes Wasser vorgelegt und darin 5 kg Natriumsilikat gelöst. Daraufgehend wird unter Rühren 20 kg Graphit mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$  zugesetzt. Danach folgt eine Passage durch eine Rührwerkskugelmühle, welche mit Zirkonoxydkugeln bestückt ist. Die fertige Dispersion hat eine hohe Viskosität von 2200 mPas. Nach 6 Tagen begann eine Sedimentation des Graphits.

#### 10 Vergleichsbeispiel 2: Graphit-Dispersion für die Schmiedeindustrie

[0052] In Anlehnung an das Vergleichsbeispiel 1 wird nun ein Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Copolymer mit einem Molekulargewicht von 12600 und einem HLB-Wert von 20 zugeführt. Die Menge des Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Copolymers wird von der Menge des im Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten Wassers von 75 kg abgezogen.

15 [0053] In einem Behälter mit Rührwerk werden 73 kg entionisiertes Wasser vorgelegt und darin 5 kg Natriumsilikat gelöst. Danach werden 2 kg Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Copolymer und daraufgehend unter Rühren 20 kg Graphit mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$  zugefügt. Danach folgt eine Passage durch eine Rührwerkskugelmühle, welche mit Zirkonoxydkugeln bestückt ist. Die fertige Dispersion hat eine hohe Viskosität von 1020 mPas. Nach 6 Tagen begann eine Sedimentation des Graphits.

20

#### Vergleichsbeispiel 3: Bornitrid-Dispersion

[0054] In Anlehnung an das Vergleichsbeispiel 2 wird nun anstelle des Graphits 20 kg Bornitrid mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse  $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$  zugefügt. Die fertige Dispersion hat eine hohe Viskosität von 1310 mPas. Nach 6 Tagen begann eine Sedimentation des Bornitrids.

25

#### Erfindungsgemässe Beispiele

##### Beispiel 1: Graphit-Dispersion für die Schmiedeindustrie

30

[0055] In diesem erfindungsgemässen Beispiel, welches in Anlehnung an das Vergleichsbeispiel 1 ausgeführt ist, wird nun das Polymer A9 als eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von 35% des Polymers A9 zugeführt. Die Menge des eingesetzten Wassers entsprechend Vergleichsbeispiel 1 wird durch die Menge des zugeführten 35%igen wässrigen Polymers A9 reduziert.

35

[0056] In einem Behälter mit Rührwerk werden 73 kg entionisiertes Wasser vorgelegt und darin 5 kg Natriumsilikat gelöst. Danach werden 2 kg Polymer A9 als 35%ige wässrige Lösung und daraufgehend unter Rühren 20 kg Graphit mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$  zugefügt. Danach folgt eine Passage durch eine Rührwerkskugelmühle, welche mit Zirkonoxydkugeln bestückt ist. Die fertige Dispersion hat eine Viskosität von 550 mPas und ist mehr als 4 Wochen lagerstabil.

40

[0057] Im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 liegt die Viskosität des erfindungsgemässen Beispiels 1 etwa 4 mal niedriger und eignet sich gut für eine Sprühapplikation. Auch die Dispersionsstabilität wird mit dem Einsatz des Polymers A9 wesentlich verbessert.

##### Beispiel 2: Molybdändisulfid-Dispersion

45

[0058] Wie in Beispiel 1 mit dem Polymer A9 ausgeführt, werden anstelle des Graphits 20 kg Molybdändisulfid mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse  $d_{50} = 1,4 \mu\text{m}$  zugefügt. Die fertige Dispersion hat eine niedrige Viskosität von 330 mPas und ist mehr als 4 Wochen lagerstabil.

50

##### Beispiel 3: Bornitrid-Dispersion

[0059] Wie in Beispiel 1 mit dem Polymer A9 ausgeführt, werden anstelle des Graphits 20 kg Bornitrid mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse  $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$  zugefügt. Die fertige Dispersion hat eine niedrige Viskosität von 460 mPas und ist mehr als 4 Wochen lagerstabil.

55

##### Beispiel 4: Graphitdispersion für Bildschirmcoating

[0060] In diesem Beispiel wird das Polymer A2 verwendet.

**[0061]** In einem Rührbehälter entsprechend Beispiel 1 wird 62 kg Wasser und 1.5 kg Polymer A2 als 40%ige wässrige Lösung vorgelegt. Unter stetigem Rühren werden 13 kg Natriumsilikat gelöst und danach 15 kg Eisenoxyd mit einer durchschnittlichen Teilchengröße  $d_{50} = 0.1 \mu\text{m}$  sowie 8.5 kg Graphit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße  $d_{50} = 1.5 \mu\text{m}$  zugesetzt. Danach erfolgt entsprechend Beispiel 1 eine Passage durch eine Rührwerkskugelmühle. Die erhaltene Dispersion hat eine niedrige Viskosität von 380 mPas und ist mehr als 4 Wochen lagerstabil.

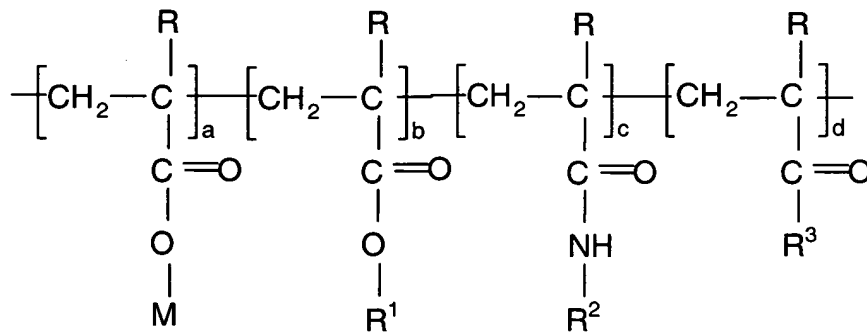
**Beispiel 5: Graphitdispersion für Gummicoating**

**[0062]** In einem Rührbehälter wird 50 kg einer hitzereaktiven Acryl-Latex-Polymer-Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 49 % vorgelegt. Diese Emulsion wird dann unter stetigem Rühren mit 30 kg entionisiertem Wasser verdünnt. Dann werden 2 kg Polymer A2 als 40%ige wässrige Lösung zugesetzt und 18 kg Graphit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße  $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$  eingerührt. Die Dispersion ist ohne weitere Behandlung gebrauchsfähig und hat eine niedrige Viskosität von 650 mPas. Auch diese Dispersion zeigt eine Lagerstabilität von mehr als 4 Wochen.

**[0063]** Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die gezeigten und beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

**Patentansprüche**

1. Stabile wässrige Dispersion von Partikeln, wobei die Partikel im wässrigen Medium durch einen polymeren Stabilisator stabilisiert werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stabilisator ein Polycarboxylat ist.
2. Stabile wässrige Dispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polycarboxylat Seitenketten entsprechend einer Kammstruktur hat..
3. Stabile wässrige Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polycarboxylat eine Strukturformel A



aufweist, wobei

- M = Wasserstoff, Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion, organische Ammonium Gruppe oder eine Mischungen davon,
- R = jedes R unabhängig von den anderen Wasserstoff oder Methyl-,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl, Cycloalkyl, oder Alkylaryl, -[AO]<sub>n</sub>-R<sub>4</sub>, wobei A = C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> Alkylen, R<sub>4</sub> = C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl, Cyclohexyl, oder Alkylaryl, und n = 2 - 250, bevorzugt n = 8 - 200, besonders bevorzugt n = 11 - 150 ist,
- R<sup>3</sup> = -NH<sub>2</sub>, -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, -OR<sup>7</sup>NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl- oder Arylgruppe ist oder eine Hydroxyalkylgruppe ist, oder eine Acetoxyethyl- (CH<sub>3</sub>-CO-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), Hydroxy-isopropyl- (HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), Acetoxyisopropylgruppe (CH<sub>3</sub>-CO-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen einen Ring bilden, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufbauen,

## EP 1 577 372 A1

wobei R<sup>7</sup> eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Alkylengruppe und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub> Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl- oder Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe ist,

dass

5

$$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.8) / (0 - 0.3),$$

und  $a + b + c + d = 1$  ist.

10

4. Stabile wässrige Dispersion nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylgruppe ist.

15

5. Stabile wässrige Dispersion nach Anspruch 3 oder 4,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

$$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.5) / (0 - 0.1), \text{ bevorzugt}$$

$$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.3) / (0 - 0.06) \text{ ist.}$$

20

6. Stabile wässrige Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel aus Graphit, Metall, Metall-Legierungen, Metallverbindung wie Metallsulfid, Metallnitrid, Metalloxide, und / oder einer organischen Verbindung sowie Kombinationen der vorgenannten Stoffe bestehen.

25

7. Stabile wässrige Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel mineralisch, insbesondere plättchenförmige Minerale wie Graphit, Tonminerale, Kaolinen, Molybdändisulfid, Glimmer, Bornitrid, Mikrotalk, Hydrotalcit, Montmorillonit oder Mischungen davon sind.

30

8. Stabile wässrige Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel elektrisch leitfähig sind.

35

9. Stabile wässrige Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Dispersion eine Viskosität von 200 bis 900 mPas, insbesondere von 300 bis 600 mPas, aufweist.

40

10. Verwendung der stabilen wässrigen Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Schmiermittel, Trennmittel, Ueberzug und / oder in einer Sprühapplikation.

45

11. Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** Wasser vorgelegt wird, dass eine wässrige Lösung des Polycarboxylates zugegeben wird, und dass die zu suspendierenden Partikel zugegeben werden.

50

12. Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Dispersion nach Anspruch 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** nach der Zugabe der Partikel die so erhaltene Lösung in einer Rührwerkskugelmühle weiterverarbeitet wird.

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 00 6670

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 2003/148915 A1 (MOHR BERNHARD ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) * Absätze [0027], [0053], [0057] - [0065]; Ansprüche 1-9 *	1-7	C10M173/02 C08F220/10
X	EP 1 260 535 A (BASF AG) 27. November 2002 (2002-11-27) * Absätze [0011], [0062] - [0071]; Ansprüche 1-10 *	1-5,7	
X	US 4 303 537 A (LAEPPLER WERNER ET AL) 1. Dezember 1981 (1981-12-01) * Spalte 3, Zeile 55 - Zeile 61; Ansprüche 1-5; Beispiele 1,2 *	1,6-12	
X	US 3 873 458 A (PARKINSON ROBERT E) 25. März 1975 (1975-03-25) * Ansprüche 1-5; Beispiele 1,2,4 *	1,6-12	
D,A	EP 1 136 508 A (SIKA AG) 26. September 2001 (2001-09-26) * Ansprüche 1-13; Tabellen 1-4 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C10M C10L C08F C04B C11D
1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 5. August 2004	Prüfer Glod, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 6670

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-08-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003148915 A1	07-08-2003	DE 10028216 A1	13-12-2001
		AU 7844001 A	17-12-2001
		CA 2410445 A1	26-11-2002
		WO 0194518 A1	13-12-2001
		EP 1287105 A1	05-03-2003
		JP 2003535962 T	02-12-2003
EP 1260535 A	27-11-2002	DE 10125237 A1	28-11-2002
		BR 0201893 A	13-04-2004
		EP 1260535 A1	27-11-2002
		JP 2003096147 A	03-04-2003
		US 2002188093 A1	12-12-2002
US 4303537 A	01-12-1981	DE 2849617 A1	29-05-1980
		AR 219422 A1	15-08-1980
		AU 527010 B2	10-02-1983
		AU 5278979 A	22-05-1980
		BE 880033 A1	14-05-1980
		BR 7907396 A	09-09-1980
		CA 1141745 A1	22-02-1983
		ES 8105377 A1	16-08-1981
		FR 2441657 A1	13-06-1980
		GB 2036071 A ,B	25-06-1980
		IT 1124674 B	14-05-1986
		JP 55066998 A	20-05-1980
		NL 7908317 A ,B,	19-05-1980
		PT 70446 A	01-12-1979
		SE 444449 B	14-04-1986
		SE 7908922 A	16-05-1980
US 3873458 A	25-03-1975	BE 814678 A1	07-11-1974
		CA 1039704 A1	03-10-1978
		DE 2422013 A1	05-12-1974
		FR 2229477 A1	13-12-1974
		GB 1473235 A	11-05-1977
		IT 1011835 B	10-02-1977
		JP 50027802 A	22-03-1975
EP 1136508 A	26-09-2001	EP 1136508 A1	26-09-2001
		CA 2342011 A1	22-09-2001
		DE 1136508 T1	18-04-2002
		ES 2164618 T1	01-03-2002
		GR 2001300069 T1	31-12-2001
		JP 2001316152 A	13-11-2001
		US 2004127607 A1	01-07-2004
		US 2002007019 A1	17-01-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82