



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 198 904** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **С 09 D 17/00, С 09 В 67/04, 67/16, 67/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98109353/04, 14.05.1998
(24) Дата начала действия патента: 14.05.1998
(30) Приоритет: 15.05.1997 GB 9709762.0
(43) Дата публикации заявки: 20.03.2000
(46) Дата публикации: 20.02.2003
(56) Ссылки: US 3849850 A, 19.11.1974. SU 193646 A, 23.05.1967. SU 576962 A, 21.11.1977.
(98) Адрес для переписки:
107078, Москва, Красноворотский проезд, 3-1,
к.311-313, Патентно-правовая фирма "Искона
11", пат.пов. Е.А.Гавриловой, рег.№ 50

(71) Заявитель:
ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКАЛС ХОЛДИНГ
ИНК. (СН)
(72) Изобретатель: ЛЭНГЛИ Роберт (GB),
КЕРВИН Пол (GB), УОЛЛС Артур Старк
(GB), ДАЙКС Кеннет Грант (GB)
(73) Патентообладатель:
ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКАЛС ХОЛДИНГ
ИНК. (СН)
(74) Патентный поверенный:
Гаврилова Елена Аркадьевна

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРАТА КРАСКИ

(57)
Изобретение относится к способу производства концентрата краски, т.е. дисперсии органического пигмента в носителе краски, в частности носителе автомобильной краски или краски для наружных работ. Предлагается способ получения концентрата краски, включающий измельчение или кислотное пастирование неочищенного фталоцианина металла для уменьшения размера его частиц с образованием модифицированного неочищенного фталоцианина металла и перемешивание смеси модифицированного неочищенного фталоцианина металла вместе с носителем

краски, включающим в составе один или несколько растворителей краски, с получением концентрата краски, содержащей фталоцианин металла в виде пигмента, диспергированного в носителе краски, при этом количество фталоцианина металла составляет от 20 до 80% от веса перемешанной смеси. Сочетание компонентов в определенном соотношении позволяет получать концентраты красок, содержащие пигментный фталоцианин металла, без длительного измельчения и без применения специальных диспергирующих и разжижающих агентов. 3 с. и 18 з.п. ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 198 904** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 09 D 17/00, C 09 B 67/04,**
67/16, 67/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98109353/04, 14.05.1998

(24) Effective date for property rights: 14.05.1998

(30) Priority: 15.05.1997 GB 9709762.0

(43) Application published: 20.03.2000

(46) Date of publication: 20.02.2003

(98) Mail address:
107078, Moskva, Krasnovorotskij proezd, 3-1,
k.311-313, Patentno-pravovaja firma "Iskona
11", pat.pov. E.A.Gavrilovoj, reg.№ 50

(71) Applicant:
TsIBA SPESHIALTI KEMIKALS KhOLDING INK.
(CH)

(72) Inventor: LEhNGLI Robert (GB),
KERVIN Pol (GB), UOLLS Artur Stark
(GB), DAJKS Kennet Grant (GB)

(73) Proprietor:
TsIBA SPESHIALTI KEMIKALS KhOLDING INK.
(CH)

(74) Representative:
Gavrilova Elena Arkad'evna

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF DYE CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: production of dye concentrate; dispersion of organic pigment in dye carrier. SUBSTANCE: proposed method includes (a) grinding or acid pasting of unpurified phthalocyanine of metal for reduction of sizes of its particles forming modified unpurified phthalocyanine of metal and (b) motion of mixture of modified unpurified phthalocyanine of metals together with dye carrier including one or several solvents

obtaining dye concentrate containing phthalocyanine of metal in form of pigment dispersed in dye carrier; amount of phthalocyanine of metal ranges from 20 to 80% of mass of mixture. Combination of components makes it possible to obtain required concentrates of dyes without protracted grinding and without dispersing and thinning agents. EFFECT: enhanced efficiency. 21 cl

Изобретение относится к способу производства концентрата краски, т.е. дисперсии органического пигмента в носителе краски, в частности носителе автомобильной краски или краски для наружных работ, включающем растворитель и, возможно, некоторые другие компоненты, такие как связующее вещество и присадки, при этом дисперсия содержит 20-80 вес.% пигмента и "разводится", т.е. разбавляется введением порции носителя краски с получением готовой к употреблению краски.

Традиционные способы производства красок или концентратов красок, содержащих пигменты фталоцианина металла, требуют либо продолжительного измельчения неочищенного фталоцианина металла в шаровой мельнице или месильной машине в присутствии неорганической соли, либо растворения и переосаждения из концентрированной серной кислоты, известного как кислотное пастирование, с последующим кондиционированием и выделением для преобразования неочищенного фталоцианина металла в пигментный вид, который затем диспергируют, как правило, с дальнейшим измельчением в носителе краски (см., например патент GB 1402011).

Неожиданно было выявлено, что концентраты красок, содержащие пигментный фталоцианин металла, можно получить без длительного измельчения и без применения специальных диспергирующих и разжижающих агентов вначале либо кислотным пастированием, либо измельчением неочищенного фталоцианина металла для уменьшения размера его частиц, а затем перемешиванием более мелких частиц неочищенного фталоцианина металла с компонентом растворителя и, возможно, компонентом связующего вещества краски. Таким образом, можно избежать возникновения возможных проблем нанесения ущерба окружающей среде, связанных с использованием средств измельчения неорганической соли, и, кроме того, существенно сократить общее количество времени, затраченное на преобразование неочищенного фталоцианина металла в концентрат краски, из которого можно получить краски с отличными дисперсными свойствами, хорошей текучестью, блеском и прочностью.

Итак, настоящее изобретение предлагает способ получения концентрата краски, включающий:

(a) измельчение или кислотное пастирование неочищенного фталоцианина металла для уменьшения размера его частиц с образованием модифицированного неочищенного фталоцианина металла, и

(b) перемешивание смеси модифицированного неочищенного фталоцианина металла вместе с носителем краски, включающем один или несколько растворителей, для получения концентрата краски, содержащего фталоцианин металла в виде пигмента, диспергированного в носителе краски, при этом количество фталоцианина металла в данной смеси составляет 20-80 вес.% от общего ее количества.

Стадию измельчения (a) предпочтительно проводят в шаровой мельнице, хотя здесь можно применять любое подходящее

устройство с аналогичным действием, например дезинтегратор. На этой стадии неочищенный фталоцианин металла желательно измельчать, предварительно смешав его со смолой и/или органической жидкостью. Смолой может быть смола, обычно применяемая в качестве таковой или в качестве компонента связующего вещества концентрата краски, или смола, совместимая с таким компонентом и другими компонентами целевого концентрата краски. Примерами подходящих смол в случае получения концентрата краски на масляной основе являются алкиды разной жирности, как модифицированные, так и немодифицированные, акрилы, целлюлозы, эпоксидные смолы в чистом виде или в виде эстеров, меламины, фенолы, полиэфир, полиуретаны, канифоли, канифоли, модифицированные фенолформальдегидной или малеиновой смолами, силиконы, стирен-содержащие смолы, например алкиды, метакрилаты и полиэфир, смолы карбамидного происхождения и винилы, например поливинилацетаты, или хлориды.

В случае получения концентрата на водной основе это могут быть как модифицированные, так и немодифицированные алкиды, полиэфир, акрилы, винилы, например поливинилацетат, и стирен-содержащие вещества, например стирен-бутадиен.

Если смолу вводят на стадии измельчения (a), то в виде микрочастиц.

Применяемыми на стадии измельчения (a) органическими жидкостями могут быть жидкости, традиционно применяемые в качестве растворяющего компонента концентрата краски, или жидкости, совместимые с таким компонентом. Жидкость может представлять собой материал в твердом состоянии при температуре окружающей среды, которое переходит в жидкое при повышенной температуре, обусловленной процессом измельчения. Подходящие жидкости включают алифатические соединения, такие как уайт-спирит, спирты и карбоновые кислоты; ароматические соединения, такие как толуол и ксилол, которые можно смешивать с другими совместимыми жидкостями/растворителями; сложные эфиры, такие как этил-, метил- или бутилацетаты; кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон и метилизобутилкетон; эфиры или неполные эфиры многоатомных спиртов, такие как диэтиловый эфир, диэтилглицерин и диэтилглицерин; или смеси разных алифатических/ароматических углеводородов и спиртов, например ксилол:бутанол.

Разжижающий агент можно измельчать вместе с неочищенным фталоцианином металла на стадии измельчения (a). Подходящие разжижающие агенты включают соли алифатических аминов с длинной цепью, например аминов с одной или несколькими цепями по меньшей мере с 10 атомами углерода, например 10-20 атомами углерода, с сульфированным фталоцианином металла, в частности сульфированным фталоцианином меди и основными фталоцианинами металла, такими как диметиламиноэтиловая соль фталоцианина меди.

Размер частиц модифицированного неочищенного фталоцианина металла после

стадии измельчения (а) становится от 5 до 50 микрон, до измельчения размеры его частиц составляют около 10-100 микрон. Процентное содержание фталоцианина в виде бета-кристаллов обычно снижается измельчением, хотя и в меньшей степени в случае измельчения фталоцианина с органической жидкостью. Как правило, измельченный продукт имеет характеристики промежуточного продукта после измельчения в шаровой мельнице.

Если модифицированный неочищенный фталоцианин металла получать кислотным пастированием, он фактически на 100% имеет вид альфа-кристаллов.

Если смолу применяют на стадии измельчения (а), ее добавляют обычно в количестве от 0,1 до 50%, предпочтительно 2-30%, конкретнее 5-15% от веса неочищенного фталоцианина металла. При использовании органической жидкости на стадии измельчения (а) ее обычно добавляют в количестве от 0,1 до 20% от веса неочищенного фталоцианина, так чтобы продукт на стадии измельчения (а) был в виде измельченном, но не спекшимся и не влажным.

Стадию перемешивания (b) способа по изобретению можно проводить в порционной месилке или лучше червячной машине, например двухшнековой червячной машине, в которой может быть, например, от 1 до 30, а чаще от 3 до 20 зон смешивания. Модифицированный неочищенный фталоцианин металла, полученный на стадии (а), можно подавать в червячную машину, предварительно смешав его с носителем краски, или носитель краски подают в червячную машину отдельно. Носитель краски может полностью состоять из органической жидкости, как упоминалось выше, что приемлемо для применения на стадии измельчения (а), т.е. жидкости, традиционно применяемой в качестве компонента растворителя концентрата краски, или жидкости, совместимой с таким компонентом, если такая жидкость находится в жидком состоянии при температуре окружающей среды. В другом случае носитель краски может включать один или несколько растворителей краски, например, одну или несколько органических жидкостей, как указано выше, которые в свою очередь могут включать одно или несколько связующих веществ краски, кроме того, возможно введение других известных компонентов носителей краски, таких как традиционные присадки.

В одном предпочтительном варианте на стадии (b) модифицированный неочищенный фталоцианин металла, полученный на стадии (а), подают в червячную машину вместе с органической жидкостью, такой как одна или несколько из упомянутых выше, применяемых на стадии (а). В другом предпочтительном варианте модифицированный неочищенный фталоцианин металла, полученный на стадии (а), подают в червячную машину отдельно от органической жидкости. В обоих случаях остальную часть носителя лучше подавать в машину через одно впускное отверстие до зоны смешивания или до первой зоны смешивания.

На стадии (b) компонент растворителя носителя краски вводят в количестве от 0,1

до 100%, лучше от 15 до 50% от веса фталоцианина металла. Температура, при которой проводят стадию смешивания (b), в частности температура цилиндра червячной машины, может быть от 20 до 200°C, предпочтительно от 50 до 150°C. Градиент сдвига для перемешиваемых материалов можно регулировать установкой скорости шнека. Этот градиент сдвига составляет обычно от 300 до 20000 с⁻¹, а лучше 500-5000 с⁻¹.

Тип растворителя, связующего вещества и других компонентов носителя краски обычно определяется типом концентрата краски, которую нужно получить. Способ изобретения можно применять для получения концентратов красок различных типов, например декоративных, автомобильных красок, красок для наружных работ и промышленного применения на основе органических или водных растворителей.

Среди растворителей, которые можно применять, следует назвать один или несколько растворителей, указанных выше для стадии измельчения (а).

Среди связующих веществ приемлемы одна или несколько из смол, указанных выше для применения в стадии измельчения (а).

Примерами других известных компонентов носителей краски, которые можно перемешивать с фталоцианином на стадии (b) или добавлять во время последующей обработки концентрата краски, являются пигменты, например TiO₂ и окислы Fe, ПАВ, например полисилоксаны, наполнители, выравнивающие агенты, агенты, усиливающие блеск, реологические агенты, разжижающие агенты, такие как те, которые указаны выше для применения на стадии измельчения (а), смачивающие/диспергирующие агенты, например анионные, неионные или катионные агенты, стабилизаторы, агенты, препятствующие образованию пены/деаэраторы и агенты, препятствующие всплыванию, например жирные кислоты силиконового масла, касторового масла и соевый лецитин.

На стадии перемешивания (b) относительные количества модифицированного неочищенного фталоцианина металла из стадии (а) и носителя краски, с которым его смешивают, могут быть такими, что смесь в перемешанном состоянии, а следовательно, и полученный концентрат краски содержит от 20 до 80 вес.%, точнее от 30 до 70, в частности, 40-60 вес.% фталоцианина металла. Продукт стадии перемешивания представляет собой концентрат краски, содержащий фталоцианин металла в пигментном виде. Концентрат можно развести, т.е. разбавить дополнительным количеством носителя до готовой к употреблению краски или до промежуточного разведенного продукта, поставляемого конечному производителю краски, который разбавляет ее до концентрации готовой к употреблению краски. Разведение концентрата проводят с применением традиционной технологии.

Способ изобретения наиболее приемлем для получения концентратов краски, в которых фталоцианином металла является фталоцианин меди, но может применяться и в

производстве концентратов краски, содержащих фталоцианины других металлов, например фталоцианин цинка или никеля или особенно хлорированный и/или бромированный фталоцианин меди.

Способ по изобретению можно применять в производстве концентратов краски для красок различных типов, включая краски для наружных работ, декоративные, промышленные и автомобильные краски.

Изобретение представлено следующими примерами, в которых части и процентное содержание даются по весу, если не оговорено иначе.

Пример 1.

8570 г неочищенного фталоцианина (CuPc) и 430 г твердой канифоли, модифицированной фенолформальдегидной смолой, помещают во вращающуюся шаровую мельницу и измельчают в течение 5 часов с получением промежуточного продукта, измельченного в шаровой мельнице. Кристаллическая форма измельченного промежуточного продукта 48% альфа. Этот промежуточный продукт подают в двухшнековую червячную машину совместного вращения (AVP, тип MP 2030, Newcastle-under-Lyme, UK) вместе с цетиловым спиртом в соотношении CuPc и цетилового спирта 3: 1. Общая скорость подачи порошка составляет 0,9 кг/ч⁻¹. Лак для краски, состоящий приблизительно из 5 частей меламина канифоли, 8,3 частей смеси ксилена/бутанола в соотношении 70:30 и 1,7 частей масляной алкидной смолы с небольшим содержанием масляной части в смоле, подают в жидком состоянии в червячную машину до первой зоны смешивания только через одно впускное отверстие со скоростью 0,6 кг/ч⁻¹. Температуру барабана червячной машины устанавливают на 30 °C, а скорость шнека на 500 об/мин, что дает применяемый градиент сдвига в 1674 с⁻¹. Температура концентрата на выходе составляет 30 °C. Содержание пигментного CuPc в полученном концентрате краски составляет 43 вес.% с преобладанием бета модификации.

Формула изобретения:

1. Способ получения концентрата краски, включающий (а) измельчение неочищенного фталоцианина металла для уменьшения размера его частиц с образованием модифицированного неочищенного фталоцианина металла и (б) перемешивание смеси модифицированного неочищенного фталоцианина металла вместе с носителем краски, включающим один или несколько растворителей краски, при количестве фталоцианина металла, составляющем от 20 до 80% от веса перемешанной смеси, и при градиенте сдвига на стадии перемешивания (б), составляющем от 300 до 20,000 с⁻¹, с получением концентрата краски, содержащей фталоцианин металла в пигментной форме, диспергированный в носителе краски.

2. Способ по п.1, в котором стадию измельчения (а) проводят в шаровой мельнице.

3. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии измельчения (а) неочищенный фталоцианин металла подают, предварительно смешав его со смолой или органической жидкостью или смолой и

органической жидкостью.

4. Способ по п.3, в котором смолой является алкидная, акриловая, целлюлозная, эпоксидная, меламиновая, фенольная, полиэфирная, полиуретановая, силиконовая, стиролсодержащая, карбамидная или виниловая смола.

5. Способ по п. 3, в котором органической жидкостью является ароматический растворитель, уайт-спирит, спирт, карбоновая кислота, сложный эфир, кетон, простой эфир или эфироспирт или их смеси.

6. Способ по любому из пп.3-5, в котором смолу применяют в количестве от 0,1 до 50 вес.% от веса неочищенного фталоцианина металла.

7. Способ по любому из пп.3-6, в котором органическую жидкость применяют в количестве от 0,1 до 20 вес.% от веса неочищенного фталоцианина металла.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию перемешивания (б) проводят в экструдере.

9. Способ по п.8, в котором стадию перемешивания (б) проводят в двухшнековом экструдере.

10. Способ по п.8 или 9, в котором модифицированный неочищенный фталоцианин металла подают в экструдер вместе с органической жидкостью, применяемой на стадии измельчения (а), или модифицированный неочищенный фталоцианин металла и указанную органическую жидкость подают в экструдер раздельно.

11. Способ по пп.8, 9 или 10, в котором экструдер имеет одну или несколько зон перемешивания, и остальную часть носителя подают в экструдер через одно впускное отверстие, находящееся до зоны перемешивания или в зоне перемешивания.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию перемешивания (б) проводят при температуре от 20 до 200 °C.

13. Способ по п.12, в котором стадию перемешивания (б) проводят при температуре от 50 до 150 °C.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перемешанная смесь содержит от 30 до 70 вес.% фталоцианина металла.

15. Способ по п.14, в котором перемешанная смесь содержит от 40 до 60 вес.% фталоцианина металла.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором носитель краски также содержит связующее вещество и необязательно одну или несколько добавок.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фталоцианином металла является фталоцианин меди.

18. Способ по п.17, в котором фталоцианин меди является хлорированным.

19. Способ по п. 18, в котором фталоцианин меди содержит от 1 до 20% хлора.

20. Способ получения концентрата краски, включающий (а) кислотное пастирование неочищенного фталоцианина металла, затем (б) перемешивание смеси кислотного-пастированного неочищенного фталоцианина металла вместе с носителем краски, включающим один или несколько растворителей краски, при количестве фталоцианина металла, составляющем от 20

до 80% от веса перемешанной смеси, и при градиенте сдвига на стадии перемешивания (b), составляющем от 300 до 20,000 с⁻¹, с получением концентрата краски, содержащей фталоцианин металла в пигментной форме,

диспергированный в носителе краски.
21. Краска, изготовленная разбавлением концентрата краски, полученного способом по любому из предшествующих пунктов, носителем краски, включающим один или несколько растворителей для такой краски.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 9 8 9 0 4 C 2

RU 2 1 9 8 9 0 4 C 2