(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 933121 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 933121

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09C 1/00
C09C 3/12
C09D 17/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.07.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.07.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.01.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

08.07.1992 DE 4222372

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung,** 64271 Darmstadt, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Bernhardt, Klaus,** BRD, SAKSA, (DE)
2 • **Pfaff, Gerhard,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Nokipitoisia pigmenttejä
Sothaltiga pigment

Nokipitoisia pigmenttejä

Keksintö koskee parantuneen kulumiskestävyyden omaavia nokipitoisia pigmenttejä ja menetelmää niiden valmistamiseksi.

On tunnettua, että sekoittamalla pigmentteihin nokea voidaan aikaansaada erikoisia värivaikutelmia. Tunnettuihin menetelmiin liittyy kuitenkin huomattavia varjopuolia.

Kuulutusjulkaisussa DE-AS 1 165 182 kuvataan työläs menetelmä, jonka mukaan noki valmistetaan pyrolysoimalla orgaanisia yhdisteitä päällystettävien pigmenttien läsnä ollessa. Tällöin noki erottuu luonnostaan orgaanisten yhdisteiden läsnä ollessa pelkästään pigmenttien pinnalle. Kiilteen pinnalle levitettyjen TiO_2-hiukkasten välitilat tasoittuvat tällöin.

Työlään pyrolyysimenetelmän varjopuolta ei enää esiinny DE-PS-patenttijulkaisussa 2 557 796. Siinä kuvatussa menetelmässä sekoitetaan ensin substraatti ja nokidispersio. Lisäämällä metallisuolaliuos hydrolysoivissa olosuhteissa voidaan näin saostaa nokipitoinen metallihydroksidikerros substraatille. Tällä tavoin valmistetut tuotteet otetaan talteen ja kuivataan 110 - 130 °C:ssa. On kuitenkin osoittautunut, että kuivatut pigmentit eivät sovi erinäisiin käyttötarkoituksiin, koska niiden kulumiskestävyys on liian pieni. Erityisesti lisättyinä kosmeettisiin tuotteisiin tämä ominaisuus on äärimmäisen haitallinen.

Tekniikan tasolla tunnetuissa menetelmissä noen saostus pigmentin sisään ei tapahdu kvantitatiivisesti eli noki jää pigmentin pinnalle osaksi agglomeroituneena, mikä huonontaa pigmentin peittokykyä. Pigmentin sisään saostumatta jäänyt noki on poistettava sedimentoimalla, mikä on aikaaviepää ja kallista.

Toisena varjopuolena on noen usein havaittava väririkko suspendoitaessa pigmentit orgaanisiin liuottimiin lakkasysteemien valmistusta varten.

Niinpä on ollut tarvetta valmistaa nokipitoisia, parantuneen kulumiskestävyyden ja väririkonkestävyyden omaavia pigmenttejä ilman huomattavaa teknistä panosta. Tämä tehtävä on ratkaistu käsiteltävänä olevan keksinnön avulla.

Havaittiin yllättäen, että saadaan nokipitoisia, noen kvantitatiivisesti sisäänsä sulkevia ja siten parantuneen kulumiskestävyyden ja väririkonkestävyyden omaavia pigmenttejä päällystämällä hiutalemuotoinen substraatti nokipitoisella metallioksidikerroksella, joka on seostettu anionisella tai kationisella ja ionoitumattomalla tensidillä sekä organofunktionaalisella silaaniyhdisteellä.

On ilmeistä, että happamassa ympäristössä positiivisesti varautunut substraattikerros vetää puoleensa anionisesti vaipoitetun, negatiivisesti varautuneen nokihiukkasen ja ionoitumaton tensidi estää nokihiukkasen agglomeroitumisen. Kun nokihiukkaset on vaipoitettu kationisesti, saostuminen tapahtuu vastaavasti substraatin pinnan ollessa negatiivisesti varautunut. Nokihiukkasten pieni koko toisaalta ja organofunktionaalinen silaaniyhdiste toisaalta vähentävät pitkälti noen väririkkoa.

Keksinnön kohteena ovat siten nokipitoiset, parantuneen kulumiskestävyyden omaavat pigmentit, jolloin hiutalemuotoinen substraatti on päällystetty nokipitoisella metallioksidikerroksella, tunnettu siitä, että nokipitoinen kerros kiinnitetään anionisella tai kationisella ja ionoitumattomalla tensidillä ja organofunktionaalisella silaaniyhdisteellä.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä nokipitoisten, parantuneen kulumiskestävyyden omaavien pigmenttien valmistamiseksi, tunnettu siitä, että valmistetaan substraat-

tivesisuspensio ja lisätään samanaikaisesti joko; (a) hydrolysoituva metallisuolaliuos;

(b) anionista tai kationista tensidiä sisältävä nokidispersio;

(c) ionoitumatonta tensidiä sisältävä nokidispersio ja;

(d) organofunktionaalinen silaaniyhdiste tai;

(a) hydrolysoituva metallisuolaliuos;

(b) anionista tai kationista tensidiä sisältävä nokidispersio;

(c) ionoitumatonta tensidiä sisältävä vesiliuos ja;

(d) organofunktionaalinen silaaniyhdiste tai;

(a) hydrolysoituva metallisuolaliuos;

(b) ionoitumatonta tensidiä sisältävä nokidispersio;

(c) anionista tai kationista tensidiä sisältävä vesiliuos ja;

(d) organofunktionaalinen silaaniyhdiste,

jolloin substraattisuspension pH-arvo pidetään samanaikaisella emäs- tai happolisäyksellä alueella, jossa metallisuola hydrolysoituu, ja että valinnaisesti tämän jälkeen mainitun menetelmän toteuttamisen jälkeen toteutetaan toinen metallisuolahydrolyysi, kuitenkin ilman toista nokilisäystä, otetaan tällä tavoin päällystetty substraatti talteen ja valinnaisesti pestään, kuivataan ja hehkutetaan.

Näin valmistettuja pigmenttejä ei tarvitse enää sedimentoida vapaan noen poistamiseksi.

Keksinnön kohteena on myös keksinnön mukaisten pigmenttien käyttö formuloitaessa esim. lakkoja, väriaineita, muoveja ja kosmeettisia tuotteita.

Keksinnön kohteena ovat lopuksi keksinnön mukaisia pigmenttejä sisältävät formulaatit.

Kaikki hiutalemuotoiset substraatit ovat päällystettävissä keksinnönmukaisen menetelmän avulla.

Edullisia substraatteja ovat kerrossilikaatit, hiutalemuotoiset oksidit tai metallihiutaleet sekä metallioksideilla päällystetyt hiutalemuotoiset materiaalit. Erityisen sopivia ovat kiille, talkki, kaoliini, vismuttioksikloridi tai hiutalemuotoinen rautaoksidi ja kiillepäällysteet, joissa on värillisiä tai värittömiä metallioksideja kuten TiO_2, Fe_2O_3, SnO_2, Cr_2O_3, ZnO ja muita metallioksideja, yksinään tai seoksina yhtenäisenä kerroksena tai päällekkäisinä kerroksina. Nämä helmiäiskiiltopigmentteinä tunnetut pigmenmentit ovat tunnettuja esim. DE-patenteista ja patenttihakemuksista 1 467 468, 1 959 998, 2 009 566, 2 214 545, 2 215 191, 2 244 298, 2 313 331, 2 522 572, 3 137 808, 3 137 809, 3 151 343, 3 151 354, 3 151 355, 3 211 602 ja 3 235 017.

Keksinnön mukaisten nokipitoisten pigmenttien valmistamiseksi valmistetaan substraatista ensin vesisuspensio. Tähän suspensioon voidaan valinnaisesti lisätä vähintään yhtä metallisuolaa sisältävä liuos. Tämän jälkeen lisätään samanaikaisesti, mutta erikseen toinen metallisuolaliuos ja nokidispersio, jolloin reaktioseoksen pH-arvo pidetään samanaikaisella emäslisäyksellä alueella, jossa metallisuola hydrolysoituu. Tällöin metallihydroksidi ja nokihiukkaset, jälkimäiset hienojakoisena dispersiona, saostuvat substraatin pinnalle. Samanaikaisesti toisen metallisuolaliuoksen lisäyksen kanssa annostellaan erikseen mukaan organofunktionaalisen silaanin liuos. On myös mahdollista käyttää vain yhtä nokidispersiota, joka sisältää joko anionista tai kationista tensidiä, ja lisäksi tällöin puuttuvan tensidin (anionisen tai kationisen tai ionoitumattoman) vesiliuosta. Metallisuolaliuoksen lisääminen voidaan lisäksi keskeyttää silaanilisäyksen aikana.

Päällystämisen eli metallisuolahydrolyysin yksittäiset menetelmäparametrit ovat tavanomaisia ja ne on kuvattu perusteellisesti esim. DE-julkaisussa 2 557 796. Kaikki muutkin parametrit kuten hiukkaskoot, metallisuola-

konsentraatiot, lämpötilat ja edulliset suoritusmuodot ilmenevät esim. samasta DE-julkaisusta 2 557 796.

Keksinnön mukaiset pigmentit voidaan haluttaessa jälkipäällystääkin, jolloin ei kuitenkaan edullisesti lisätä enää nokea. Tällä tavoin voidaan pigmenttien väriä ("mustumisastetta") säädellä halutulla tavalla ja aikaansaada uusia värivaikutelmia.

Tällä tavoin valmistettujen tuotteiden talteenoton, pesun ja kuivaamisen jälkeen pigmenttejä valinnaisesti hehkutetaan N_2-virtauksessa 700 - 900 °C:ssa. Hehkutuslämpötila riippuu yleensä metallihydroksidista ja saostetun kerroksen paksuudesta; hehkutusaika voi olla muutamasta minuutista useaan tuntiin, edullisesti kuitenkin välillä 20 ja 120 minuuttia.

Päällystysaineen olennaisena aineosana on nokiseos, joka koostuu saman nokilajin kahdesta nokidispersiosta. Mutta on myös mahdollista käyttää vain yhtä nokilajia seoksen asemasta, kun mukana on tarvittavat tensidit.

Nokidispersio I sisältää anionista tai kationista tensidiä ja nokidispersio II sisältää ionoitumatonta tensidiä. Nokidispersiot I ja II sekoitetaan veteen ja lisätään samanaikaisesti metallisuolaliuoksen kanssa, mutta erikseen siitä substraattisuspensioon. On myös mahdollista käyttää vain yhtä nokidispersiota. Käytettäessä anionista tai kationista tensidiä sisältävää nokidispersiota on lisäksi lisättävä ionoitumatonta tensidiä. Käytettäessä ionoitumattomasti stabiloitua nokidispersiota on kääntäen lisättävä anionista tai kationista tensidiä. Itse nokidispersiot voidaan valmistaa siten, että noki, vesi ja tensidi dispergoidaan veteen, mutta voidaan myös käyttää kaupallisia, esim. firmasta Degussa, BRD saatavia vedellisiä nokidispersioita kuten Derussol^R.

Nokien tai nokidispersioiden valinta ei ole kovinkaan kriittinen. Primaarihiukkaskoko on edullisesti 10 - 50 nm ja erityisesti 10 - 25 nm. Käytettävä nokimäärä on

alueella 0,1 - 5,0 paino-% substraatista laskettuna, edullisesti kuitenkin 0,5 - 2,0 paino-%. Nämä arvot pätevät kerrospaksuuteen 50 nm saakka. Suuremmilla kerrospaksuuksilla voidaan substraatista laskettuna käyttää suurempaa nokimäärää 20 paino-%:iin saakka.

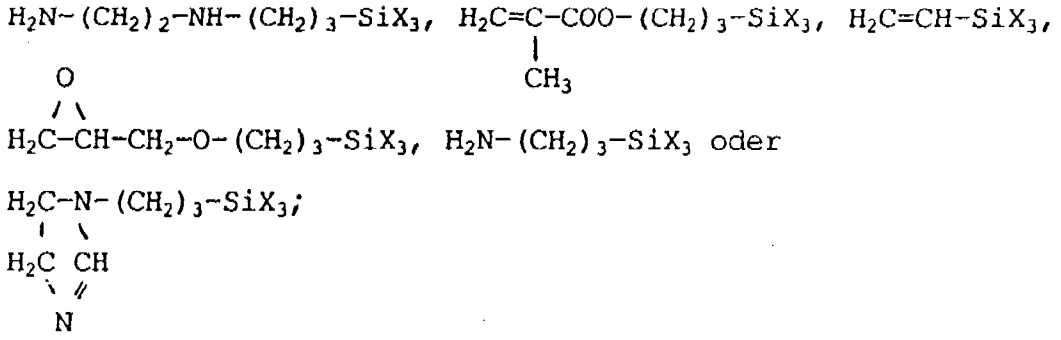
Noen osuus keksinnön mukaisissa pigmenteissä on välillä 0,1 ja 10 paino-% pigmentin kokonaismäärästä laskettuna. Substraattieroista johtuen voi noen painomäärä tällöin vaihdella erittäin paljon. Helmiäiskiiltopigmenteillä osuus on yleensä välillä 0,2 ja 5,0 paino-% nokea.

Käytettävä nokidispersio sisältää yhteensä 0,1 - 10 paino-%, edullisesti 0,1 - 3 paino-% anionisia ja ionoitumattomia tensidejä.

Anionisen tai kationisen ja ionoitumattoman tensidin massojen välinen suhde on välillä 1:1 ja 1:5. Anionisina tensideinä tulevat kysymykseen karboksylaatit, isotionaatit, fosfaattiesterit, sarkosinaatit, orgaaniset sulfaatit, sulfosuksinaatit, sulfosuksinamaatit sekä tauraatit. Sopivia kationisia tensidejä ovat kvartaariset ammoniumyhdisteet, amiini- ja imidatsoliumsuolat. Käytetään edullisesti sulfonaatteja. Ionoitumattomana tensidinä voidaan käyttää esim. alkanoliamideja, amiinioksideja, hiilihydraattijohdannaisia, etoksyloituja alkanoliamideja, etoksyloituja, pitkäketjuisia amiineja, etyleenioksidi/propyleenioksidikopolymeerejä, rasvahappojen etoksylaatteja, sorbitaanijohdannaisia, etyleeniglykoli-, propyleeniglykoli-, glyseroli- ja polyglyseroliestereitä ja niiden etoksyloituja johdannaisia, alkyyliamiineja ja alkyyliimidatsoliineja, etoksyloituja öljyjä ja rasvoja, alkyylifenolietoksylaatteja sekä asetyleenisiä tensidejä, edullisesti käytetään alkoholietoksylaatteja.

Pieni nokihiukkaskoko toisaalta ja silaanin levittäminen pigmenttien pinnalle toisaalta ja valinnsaisesti metallisuolan jälkisaostus vähentävät drastisesti noen väririkkoa.

Sopivia silaaniyhdisteitä ovat organofunktionaaliset silaanit, joilla on kaava $Y-(CH_2)_n-SiX_3$, jossa Y, X ja n merkitsevät kuten patenttivaatimuksessa 6. Käytetään edullisesti aminosilaaneja. Edullisia ovat lisäksi seuraavat silaaniyhdisteet:



$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-SiX_3$, $H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3-SiX_3$, $H_2C=CH-SiX_3$,

$H_2C-CH-CH_2-O-(CH_2)_3-SiX_3$, $H_2N-(CH_2)_3-SiX_3$ oder

$H_2C-N-(CH_2)_3-SiX_3$;

X on edullisesti 1 - 6 hiiliatomia sisältävä alkoksi, erityisesti metoksi tai etoksi.

Niiden osuus on 0,5 - 10 paino-%, edullisesti 1 - 3 paino-% pigmenttien kokonaismäärästä laskettuna.

Keksinnön mukaisesti valmistetut pigmentit kestävät kulutusta lähes täysin, joten niitä voidaan käyttää erilaisiin tarkoituksiin, erityisesti autolakkoihin, painovärеihin sekä kosmetiikassa.

Orgaanisten liuottimien aiheuttamaa hiilen väririkkoa ei juurikaan voida havaita ja jälkipäällystettäessä se jopa häviää täysin. Keksinnön mukaisille pigmenteille on lisäksi ominaista parantunut kiilto samoin kuin hyvä peittokyky. Pigmentit ovat lisäksi säänkestäviä ja ne eivät johda sähköä.

Seuraavien esimerkkien tehtävänä on tarkemmin selventää keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta.

Esimerkki 1

100 g kiillettä, hiukkaskoko 5 - 25 µm, suspendoitiin 2 litraan vettä ja kuumennettiin 75 °C:seen. Lisättiin annostellen 20 minuutin aikana 0,009 M $SnCl_4$-liuosta (2,99 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$:ta 75 ml:ssa vettä ja 7,5 ml:ssa 5-pro-

senttista HCl:ää). Lisäyksen päätyttyä jälkisekoitettiin 10 minuuttia saostusreaktion saattamiseksi loppuun. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin samanaikaisesti, mutta erikseen yhden tunnin aikana 150 ml $TiCl_4$-vesiliuosta (385 g $TiCl_4$/l vettä) ja nokidispersio (4,66 g Derussol A:ta ja 8,12 g Derussol A N1-61/1:tä (Degussa) 150 ml:ssa vettä).

pH-arvo pidettiin lisäyksen aikana vakiona arvossa 1,8 lisäämällä 32-prosenttista NaOH-liuosta Nokidispersion ja TiCl4-liuoksen lisäyksen päätyttyä reaktioseokseen lisättiin vielä tiputtaen 100 ml $TiCl_4$-liuosta. Tämän jälkeen lisättiin annostellen samanaikaisesti, mutta erikseen $TiCl_4$-liuos ja silaaniliuos [3 g Z 6020:ta ($DAMOH_2N$-$(CH_2)_2$-NH-$(CH_2)_3$-Si$(OCH_3)_3$), Dow Corning, 150 ml:ssa vettä]. Kun haluttu hopeavärisävy oli saavutettu, lopetettiin $TiCl_4$-liuoksen lisääminen (yhteensä noin 380 ml). Tämän jälkeen jälkisekoitettiin 0,5 h. Annettiin pigmenttisuspension laskeutua ja noin 1,5 tunnin kuluttua päällä oleva liuos poistettiin imulla. Pigmentti pestiin lopuksi vedellä ja kuivattiin 16 h 120 °C:ssa.

Päällystetty pigmentti sisälsi 1,3 % SnO_2:ta, 2 % nokea, 3 % silaania ja 61,4 % TiO_2:ta ja se oli väriltään hopeanharmaa.

Esimerkki 2

100 g kiillettä, hiukkaskoko 10 - 60 µm, suspendoitiin 2 litraan vettä ja kuumennettiin 75 °C:seen. $SnCl_4$-liuos (2,3 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$:ta 50 ml:ssa vettä ja 5 ml:ssa 5-prosenttista HCl:ää) lisättiin annostellen 15 minuutin aikana pigmenttisuspensioon. Lisäyksen päätyttyä jälkisekoitettiin 10 minuuttia. Kuten esimerkissä 1 reaktioseokseen lisättiin sitten samanaikaisesti, mutta erikseen 1 250 ml $TiCl_4$-liuosta (385 g $TiCl_4$/l vettä) ja nokidispersio (2,5 g Derussol A:ta ja 7,05 g Derussol A N1-16/1:tä (Degussa) 250 ml:ssa vettä). pH-arvo pidettiin lisäyksen aikana vakiona arvossa 1,8 lisäämällä 32-prosenttista

NaOH-liuosta. Lisäyksen päätyttyä reaktioseokseen lisättiin tiputtaen vielä pelkästään 10 ml $TiCl_4$-liuosta ja jälkisekoitettiin sitten 5 minuuttia. Sitten lisättiin tiputtaen 1 minuutin aikana 150 ml silaaniliuosta (3 g Z 6020:ta, Dow Corning, 150 ml:ssa vettä) ja sekoitettiin 5 minuuttia.

Tämän jälkeen jatkettiin päällystämistä $TiCl_4$-liuoksella siksi, kunnes haluttu hopeavärisävy oli saavutettu. ($TiCl_4$-liuoksen kokonaiskulutus noin 280 ml). Sitten jälkisekoitettiin 0,5 h. Pigmenttisuspension annettiin laskeutua ja noin 1,5 tunnin kuluttua päällä oleva liuos poistettiin imulla ja korvattiin vedellä. Pigmenttivesidispersion pH-arvo säädettiin arvoon 10,0 lisäämällä sekoittaen 32-prosenttista NaOH:ta. Kun oli sekoitettu 15 minuuttia liuos poistettiin imulla ja valmis pigmentti pestiin suolattomaksi. Pigmentti kuivattiin lopuksi 16 h 120 °C:ssa ja sitten hehkutettiin 50 g pigmenttiä N_2-virtauksessa 45 minuuttia 850 °C:ssa.

Päällystetty pigmentti sisälsi 1 % SnO_2:ta, 1,5 % nokea, 3 % silaania ja 44,5 % TiO_2:ta ja se oli väriltään hopeanharmaa.

Esimerkki 3

100 g kiillettä, hiukkaskoko 10 - 60 µm, suspendoitiin 2 litraan vettä ja kuumennettiin 75 °C:seen. $SnCl_4$-liuos (2,3 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$:ta 50 ml:ssa vettä ja 5 ml:ssa 5-prosenttista HCl:ää) lisättiin annostellen 40 minuutin aikana pigmenttisuspensioon. Lisäyksen päätyttyä jälkisekoitettiin 10 minuuttia. Tämän jälkeen lisättiin 0,3 g Brij 30:a (ionoitumaton tensidi, valmistaja Th. Goldschmidt AG, Essen). Sitten reaktioseokseen lisättiin samanaikaisesti, mutta erikseen 1 tunnin aikana 150 ml $TiCl_4$-vesiliuosta (385 g $TiCl_4$/l) ja laimennettu nokidispersio (10 g Derussol A:ta (Degussa) laimennettuna vedellä 150 ml:ksi). pH-arvo pidettiin vakiona arvossa 1,8 lisäämällä 32-prosenttista NaOH:ta. Lisäyksen päätyttyä reaktioseokseen

lisättiin vielä 10 ml $TiCl_4$-liuosta ja sekoitettiin 5 minuuttia. Sitten lisättiin tiputtaen 1 minuutin aikana 150 ml silaaniliuosta (3 g Z 6020:a, Dow Corning, 150 ml:ssa vettä) ja jälkisekoitettiin 5 minuuttia.

Tämän jälkeen jatkettiin päällystämistä $TiCl_4$-liuoksella siksi, kunnes haluttu hopeavärisävy oli saavutettu. ($TiCl_4$-liuoksen kokonaiskulutus noin 280 ml). Sitten jälkisekoitettiin 0,5 h huoneenlämpötilassa. Pigmenttisuspension pH-arvo säädettiin arvoon 5 - 6 lisäämällä 32-prosenttista NaOH:ta. Kun oli sekoitettu 5 minuuttia pigmenttisuspensio poistettiin imulla ja valmis pigmentti pestiin suolattomaksi. Pigmentti kuivattiin lopuksi noin 16 h 120 - 140 °C:ssa. 50 g tuotetta hehkutettiin N_2-virtauksessa 45 minuuttia 850 °C:ssa.

Päällystetty tuote sisälsi 1 % SnO_2:ta, 1,5 % nokea, 3 % silaania (Z 6020) ja noin 40 % TiO_2:ta ja se oli väriltään hopeanharmaa.

Esimerkki 4

100 g esimerkin 3 mukaan valmistettua hopeanharmaata pigmenttiä sekoitettiin 15 minuuttia 2 litrassa vettä ja annettiin sitten sedimentoitua yli yön. Päällä oleva liuos poistettiin imulla ja korvattiin 2 litralla vettä. Pigmenttisuspensioon lisättiin tiputtaen 11 tunnin aikana 1,4 litraa $TiCl_4$-liuosta (384 g $TiCl_4$/l vettä). pH-arvo pidettiin päällystämisen aikana vakiona arvossa 1,8 lisäämällä 32-prosenttista NaOH:ta. Halutun vihreän värisävyn saavuttamisen jälkeen päällystäminen keskeytettiin. Sitten sekoitettiin vielä 0,5 h huoneenlämpötilassa. Työstettiin kuten esimerkissä 3.

Saatiin peittoväriltään harmaita pigmenttejä, joissa interferenssi oli selvästi korostunut ja jotka olivat hyvin kiiltäviä.

Esimerkki 5

100 g kiillettä, hiukkaskoko 10 - 60 µm, suspendoitiin 2 litraan vettä ja kuumennettiin 75 °C:seen. $SnCl_4$-

liuos (2,3 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$:ta 50 ml:ssa vettä ja 5 ml:ssa 5-prosenttista HCl:ää) lisättiin annostellen 40 minuutin aikana kiillesuspensioon. Lisäyksen päätyttyä jälkisekoitettiin 10 minuuttia. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin samanaikaisesti, mutta erikseen 9,5 tunnin aikana 1 200 ml $TiCl_4$-liuosta (385 g $TiCl_4$/l vettä) ja laimennettu nokidispersio (50 g Derussol A:ta laimennettuna vedellä 1 200 ml:ksi). pH-arvo pidettiin lisäyksen aikana vakiona arvossa 1,8 lisäämällä 32-prosenttista NaOH:ta. Lisäyksen päätyttyä reaktioseokseen lisättiin tiputtaen vielä 10 ml $TiCl_4$-liuosta. Kun oli sekoitettu 5 minuuttia lisättiin 1 minuutin aikana 150 ml silaaniliuosta (3 g Z 6020:ta, Dow Corning, 150 ml:ssa vettä). Sitten sekoitettiin 5 minuuttia. Tämän jälkeen jatkettiin päällystämistä $TiCl_4$-liuoksella siksi, kunnes oli saavutettu haluttu vihreä värisävy ($TiCl_4$-liuoksen kokonaiskulutus 1 400 ml). Työstettiin kuten esimerkissä 3.

Päällystetty kiille sisälsi 1 % SnO_2:ta, 7,5 % nokea, 3 % silaania (Z 6020) ja 200 % TiO_2:ta ja se oli peittoväriltään vihreä interferoiden selvän korostuneesti vihreän värin kanssa.

Esimerkit 6 - 10

100 g kiillettä, hiukkaskoko 10 - 60 µm, suspendoitiin 1 litraan vettä ja kuumennettiin 75 °C:seen. $SnCl_4$-liuos (2,3 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$:ta 50 ml:ssa vettä ja 5 ml:ssä 5-prosenttista HCl:ää) lisättiin annostellen 40 minuutin aikana kiillesuspensioon. Lisäyksen päätyttyä jälkisekoitettiin 10 minuuttia. Nyt lisättiin 0,8 g Brij 30:a (ionoitumaton tensidi, valmistaja Th. Goldschmidt AG, Essen). Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin samanaikaisesti, mutta erikseen 2 tunnin aikana 200 ml $TiCl_4$-vesiliuosta (385 g $TiCI_4$/l vettä) ja laimennettu nokidispersio (10 g Derussol A:ta (Degussa) laimennettuna vedellä 200 ml:ksi). pH-arvo pidettiin lisäyksen aikana vakiona arvossa 1,8 lisäämällä 32-prosenttista natriumhydroksidiliuosta. Li-

säyksen päätyttyä reaktioseokseen lisättiin vielä tiputtaen 10 ml $TiCl_4$-liuosta ja sekoitettiin 5 minuuttia. Tämän jälkeen lisättiin 1 minuutin aikana 150 ml silaaniliuosta ja jälkisekoitettiin 5 minuuttia. Silaanin määrä oli kussakin tapauksessa 3 g 150 ml:ssa vettä.

Käytettiin seuraavia silaaneja:

Esimerkki 6

MEMO $H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$, valmistaja Hüls AG, Marl

Esimerkki 7

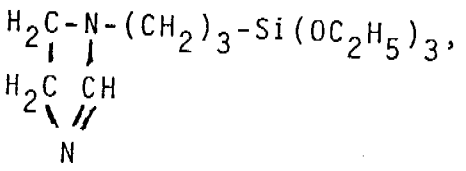
VTMO $H_2C=CH-Si(OCH_3)_3$, valmistaja Hüls AG, Marl

Esimerkki 8

Z6040 $H_2C(O)CH-CH_2-O(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, valmistaja Hüls AG, Marl

Esimerkki 9

IMEO



Esimerkki 10

AMMO $H_2N-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$, valmistaja Hüls AG, Marl.

pH-arvo säädettiin sitten arvoon 7,2 32-prosenttisella natriumhydroksidiliuoksella. Tämän jälkeen jälkisekoitettiin 15 minuuttia 75 °C:ssa. Annettiin sitten laskeutua.

Esimerkeissä 6 - 10 ilmeni selviä sedimentointieroja:

Esimerkki 6

Pigmentti vaikutti voluminöösiltä, hidas sedimentoituminen.

Esimerkki 7

Pigmentti sedimentoitui suhteellisen nopeasti.

Esimerkki 8

Pigmentti sedimentoitui kuten esimerkissä 7.

Esimerkki 9

Pigmentti sedimentoitui hitaammin kuin esimerkeissä 7 ja 8, mutta paremmin kuin esimerkissä 6.

Esimerkki 10

Pigmentti sedimentoitui kuten esimerkissä 9.

Viisi pigmenttiä (esimerkit 6 - 10) työstettiin samalla tavoin kuin esimerkissä 3.

Patenttivaatimukset:

1. Nokipitoisia, parantuneen kulumiskestävyyden omaavia pigmenttejä, jolloin hiutalemuotoinen substraatti päällystetään nokipitoisella kerroksella, t u n n e t t u siitä, että nokipitoinen kerros kiinnitetään anionisella tai kationisella ja ionotumattomalla tensidillä sekä organofunktionaalisella silaaniyhdisteellä.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten nokipitoisten pigmenttien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan substraattivesisuspensio ja lisätään samanaikaisesti joko;

(a) hydrolysoituva metallisuolaliuos;

(b) anionista tai kationista tensidiä sisältävä nokidispersio;

(c) ionoitumatonta tensidiä sisältävä nokidispersio ja;

(d) organofunktionaalinen silaaniyhdiste tai;

(a) hydrolysoituva metallisuolaliuos;

(b) anionista tai kationista tensidiä sisältävä nokidispersio;

(c) ionoitumatonta tensidiä sisältävä vesiliuos ja;

(d) organofunktionaalinen silaaniyhdiste,

tai

(a) hydrolysoituva metallisuolaliuos;

(b) ionoitumatonta tensidiä sisältävä nokidispersio;

(c) anionista tai kationista tensidiä sisältävä vesiliuos ja;

(d) organofunktionaalinen silaaniyhdiste,

jolloin substraattisuspension pH-arvo pidetään samanaikaisella emäs- tai happolisäyksellä alueella, jossa metallisuola hydrolysoituu, ja että valinnaisesti tämän jälkeen mainitun menetelmän toteuttamisen jälkeen toteutetaan toinen metallisuolahydrolyysi, kuitenkin ilman toista nokili-

säystä, otetaan tällä tavoin päällystetty substraatti talteen ja valinnaisesti pestään, kuivataan ja hehkutetaan.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että anioniset tensidit ovat sulfonaatteja.

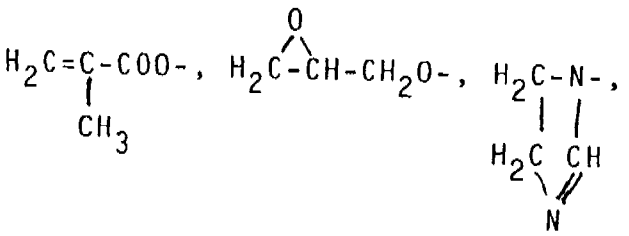
4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että kationiset tensidit ovat kvartaarisia ammoniumyhdisteitä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että ionoitumattomat; tensiidit ovat alkoholietoksylaatteja.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että organofunktionaalinen silaaniyhdiste on yhdiste, jolla on kaava

$Y-(CH_2)_n-SiX_3$, jossa

Y on H_2N-, $H_2C=CH-$,



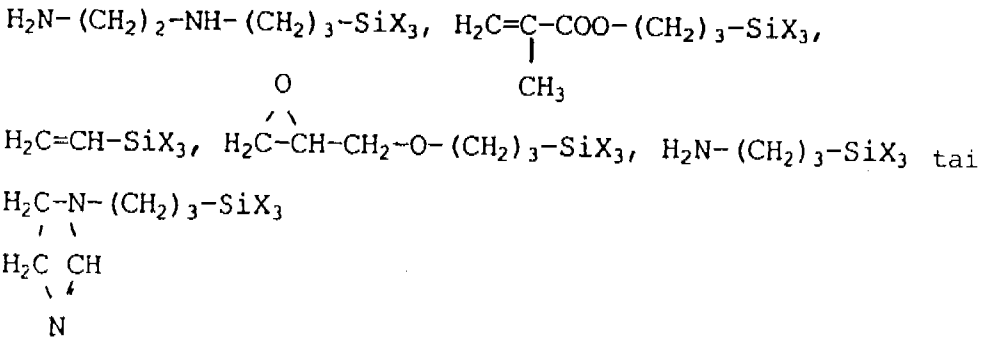
$H_2N-CH_2-CH_2-NH-$, HS-, Cl-,

X on OR, Cl, $-O-CO-CH_3$, R on 1 - 6 hiiliatomia sisältävä alkyyli ja

n on 0 - 3.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että organofunktionaalinen silaaniyhdiste on aminosilaani.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että organofunktionaalinen silaaniyhdiste on

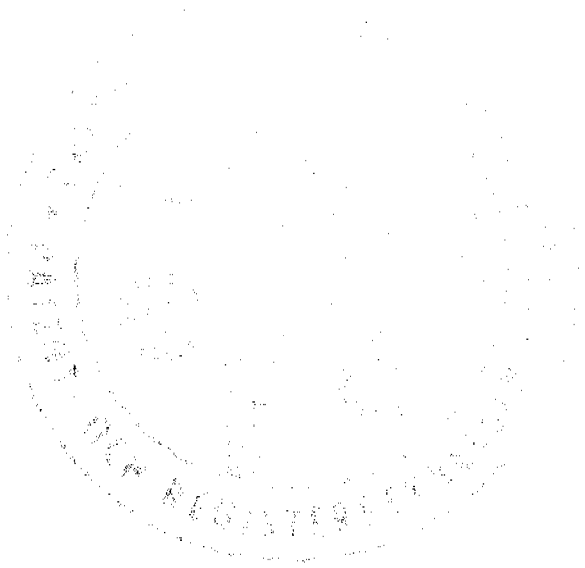


9. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, tunnetut siitä, että hiutalemuotoinen materiaali on kiille.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä, t u n n e t u t siitä, että noen osuus pigmentin kokonaismäärästä on 0,1 - 10 paino-%.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten pigmenttien käyttö formulaateissa kuten lakoissa, väriaineissa, muoveissa ja kosmeettisissa tuotteissa.

12. Formulaatteja, tunnetut siitä, että ne sisältävät patenttivaatimuksen 1 mukaisia nokipitoisia pigmenttejä.



Missing part

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**

Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
933121	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	US 4 076 751 (C09C 1/00)	
	US 4 744 821 (C04B 31/26)	
	US 4 744 417 (C09C 3/12)	

☐ jatkuu kääntöpuolella

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija