

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

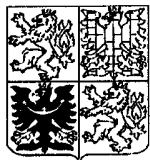
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 1490-98

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13. 05. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.05.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/9709762**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 12. 97**  
(Věstník č. 12/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 09 B 67/12**

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING  
INC., Basel, CH;

(72) Původce:

Langley Robert, Glasgow, GB;  
Kerwin Paul, Bridge of Weir, GB;  
Walls Arthur Stark, Kilmarnock, GB;  
Dykes Kenneth Grant, Glasgow, GB;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7,  
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy koncentráту nátěrové  
hmoty**

(57) Anotace:

Surový ftalocyanin kovu se mele nebo rozmíchá s kyselinou na kaši. Takto vzniklý modifikovaný surový ftalocyanin kovu se hněte spolu s nosnou látkou nátěrové hmoty obsahující jedno nebo více rozpouštědel pro nátěrovou hmotu. Ftalocyanin kovu je přítomen v množství 20 až 80 % hmotnostních hnětené směsi. Získá se koncentrát nátěrové hmoty obsahující ftalocyanin kovu v pigmentované formě dispergovaný v nosné látce nátěrové hmoty.

CZ 1490-98 A3

175 960/KB

Způsob přípravy koncentráту nátěrové hmoty

#### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy koncentráту nátěrové hmoty, t. j. disperse organického pigmentu v nosné látce nátěrové hmoty, zejména v nosné látce pro nátěrové hmoty pro automobily nebo stavebnictví, obsahující rozpouštědlo a popřípadě další složky, jako jsou pojiva a aditiva, přičemž tato disperse obsahuje 20 až 80 % hmotnostních pigmentu a může být ředěna, čímž se přidáním další nosné látky nátěrové hmoty získá konečná nátěrová hmota.

#### Dosavadní stav techniky

Běžné způsoby přípravy nátěrových hmot nebo koncentrátů nátěrových hmot obsahujících pigmenty na bázi ftalocyaninů kovů vyžadují, aby se surový ftalocyanin kovu podrobil buď dlouhodobému mletí v kulovém mlýnu nebo v hnětači v přítomnosti anorganické soli nebo rozpuštění a znovuvysrážení z koncentrované kyseliny sírové, známém jako rozmíchání s kyselinou na kaši, následovanému další úpravou a izolací, čímž se převede surový ftalocyanin kovu na pigmentovanou formu, která se potom disperguje, obvykle dalším mletím, v nosné látce nátěrové hmoty.

#### Podstata vynálezu

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že koncentráty nátěrových hmot obsahujících pigmentovaný ftalocyanin kovu lze získat bez potřeby dlouhodobého mletí a bez potřeby použití speciálních dispergačních a fluidisačních činidel především buď



rozmícháním s kyselinou na kaši nebo mletím surového ftalocyaninu kovu, čímž se zmenší velikost jeho částic a potom hnětením těchto menších částic surového ftalocyaninu kovu spolu s rozpouštědlovou složkou nátěrové hmoty a popřípadě s pojivovou složkou nátěrové hmoty. Tím se lze vyhnout možným problémům s životním prostředím spojeným s použitím anorganické soli jako pomocného mlecího činidla a značně se sníží celková doba potřebná k úpravě surového ftalocyaninu kovu na koncentrát nátěrové hmoty. Ze vzniklých koncentrátů lze získat nátěrové hmoty mající vynikající dispergovatelnost, pevnost, lesk a tekutost.

Podstatou vynálezu je způsob přípravy koncentráту nátěrové hmoty, který spočívá v tom, že se

(a) mele nebo rozmíchá s kyselinou na kaši surový ftalocyanin kovu, čímž se zmenší velikost jeho částic a tak vznikne modifikovaný surový ftalocyanin kovu, a

(b) hněte se směs modifikovaného surového ftalocyaninu kovu spolu s nosnou látkou nátěrové hmoty obsahující jedno nebo více rozpouštědel pro nátěrovou hmotu, přičemž ftalocyanin kovu je přítomen v množství 20 až 80 % hmotnostních hnětené směsi, čímž se získá koncentrát nátěrové hmoty obsahující ftalocyanin kovu v pigmentované formě dispergovaný v nosné látce nátěrové hmoty.

Mlecí stupeň (a) se s výhodou provádí v kulovém mlýnu, i když v případě potřeby lze použít i další mlecí zařízení mající podobný účinek, například zařízení pro roztírání. V mlecím stupni je surový ftalocyanin kovu výhodně ve směsi s pryskyřicí a/nebo s organickou kapalinou. Pryskyřicí může být pryskyřice běžně používaná jako pryskyřičná nebo pojivová složka koncentráту nátěrové hmoty, nebo pryskyřice kompatibilní s takovou složkou a s ostatními složkami koncentráту nátěrové hmoty, který se má vyrobit. Jako příklady vhodných pryskyřic v případě výroby koncentráту nátěrové hmoty na basi olejového koncentráту lze uvést alkydové pryskyřice s různým obsahem oleje, jak modifikované tak nemodifikované, akrylové



pryskyřice, celulosové pryskyřice, epoxidové pryskyřice, samotné nebo jako estery, melaminové pryskyřice, fenolické pryskyřice, polyesterové pryskyřice, polyurethanové pryskyřice, kalafunu, kalafuny modifikované kyselinou maleinovou nebo fenoly, silikony, pryskyřice obsahující styren, například alkydové pryskyřice, methakryláty a polyestery, močovinnové pryskyřice a vinylové pryskyřice, například polyvinylacetáty nebo chloridy.

Má-li být vyráběný koncentrát nátěrové hmoty ve formě vodného koncentrátu, použijí se alkydové pryskyřice jak modifikované tak nemodifikované, polyesterové pryskyřice, akrylové pryskyřice, vinylové pryskyřice, například polyvinylacetátové a styren obsahující pryskyřice, například obsahující styren-butadien.

Používá-li se v mlecím stupni (a) pryskyřice, je tato pryskyřice obvykle ve formě částec.

Jako organické kapaliny vhodné pro použití v mlecím stupni (a) lze uvést kapaliny běžně používané jako rozpouštědlová složka koncentrátu nátěrových hmot nebo kapaliny, které jsou s těmito složkami kompatibilní. Kapalinou může být látka, která je pevná při běžné teplotě, ale je kapalná při zvýšené teplotě vznikající v procesu mletí. Vhodnými kapalinami jsou alifatické sloučeniny, jako je lakový benzin, alkoholy a karboxylové kyseliny, aromatické sloučeniny, jako je toluen a xylen, které mohou být smíchány s dalšími kompatibilními kapalinami a rozpouštědly, estery, jako například ethylacetát, methylacetát nebo butylacetát, ketony, jako je aceton, methylethylketon a methylisobutylketon, ethery nebo etheralkoholy, jako je diethylether, diethylenglykol a butylglykol, nebo směsi různých alifatických nebo aromatických uhlovodíků a alkoholů, například xylen a butanol.

V mlecím stupni (a) lze mlít fluidisační činidlo spolu se surovým ftalocyaninem kovu. Vhodnými fluidisačními činidly jsou soli alifatických aminů s dlouhým řetězcem, například aminů s



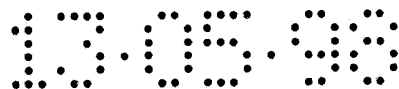
jedním nebo více řetězci s alespoň 10 atomy uhlíku, například s 10 až 20 atomy uhlíku, se sulfonovaným ftalocyaninem kovu, zejména sulfonovaným ftalocyaninem mědi a s ftalocyaniny basických kovů, jako je dimethylaminoethylftalocyanin mědi.

Modifikovaný surový ftalocyanin kovu připravený v mlecím stupni (a) má obvykle velikost částic od 5 do 50  $\mu\text{m}$ , ve srovnání s asi 10 až 100  $\mu\text{m}$  pro surový ftalocyanin před mletím. Procento ftalocyaninu ve formě beta krystalů se obvykle mletím sníží, i když v menší míře než když se s ftalocyaninem mele organická kapalina. Rozemletý produkt má obecně charakteristiku meziprojektu mletého v kulovém mlýnu.

Připravuje-li se modifikovaný surový ftalocyanin kovu rozmícháním s kyselinou na kaši, získají se v podstatě ve 100 % krystaly ve formě alfa.

Používá-li se v mlecím stupni (a) pryskyřice, používá se obecně v množství 0,1 až 50 %, s výhodou 2 až 30 %, zejména 5 až 15 %, hmotnostních, vztaženo na surový ftalocyanin kovu. Jestliže se v mlecím stupni (a) používá organická kapalina, používá se v množství obecně 0,1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na surový ftalocyanin, takže produkt mlecího stupně (a) je ve formě částic, nikoliv spečený nebo ve vlhké formě.

Hnětací stupeň (b) způsobu podle vynálezu se provádí ve vsádkovém hnětači nebo s výhodou v extrudéru, zejména v extrudéru s dvojitým šnekem, který může mít například 1 až 30 mísících zón, obvykle 3 až 20 mísících zón. Modifikovaný surový ftalocyanin kovu získaný ve stupni (a) se plní do extrudéru ve směsi s nosnou látkou nátěrové hmoty, nebo se nosná látka nátěrové hmoty může do extrudéru přivádět odděleně. Nosná látka nátěrové hmoty může sestávat zcela z organické kapaliny, jaká byla popsána výše jakožto kapalina vhodná pro použití v mlecím stupni (a), t. j. z kapaliny běžně používané jako rozpouštědlová složka koncentráту nátěrové hmoty nebo kapaliny kompatibilní s takovou složkou, kdy tato kapalina je kapalná při teplotě místnosti. Alternativně může nosná látka nátěrové



hmoty obsahovat jedno nebo více rozpouštědel nátěrové hmoty, například jednu nebo více organických kapalin, jak byly popsány výše, popřípadě spolu s jedním nebo více pojivy nátěrové hmoty a popřípadě také další známé složky nosné látky nátěrové hmoty, jako jsou běžná aditiva.

Ve výhodném provedení stupně (b) se modifikovaný surový ftalocyanin kovu získaný ve stupni (a) přivádí do extrudéru spolu s organickou kapalinou, jako jsou jedna nebo více kapalin popsanych výše jako použitelných ve stupni (a). V dalším výhodném provedení se modifikovaný surový ftalocyanin kovu získaný ve stupni (a) a organická kapalina přivádějí do extrudéru odděleně. V obou provedeních se jakákoliv zbývající část nosné látky výhodně dodává do extrudéru jedním příívodem před mísicí zónu nebo do první mísicí zóny.

Rozpouštědlová složka nátěrové hmoty nosné látky nátěrové hmoty se může ve stupni (b) použít v množství 0,1 až 100 %, výhodně 15 až 50 %, hmotnostních, vztaženo na hmotnost ftalocyaninu kovu. Teplota, při které se hnětací stupeň (b) provádí, například teplota válce extrudéru, může být obecně od 20 do 200 °C, s výhodou od 50 do 150 °C. Střihový gradient požadovaný u materiálů, které mají být vytlačovány, lze upravit úpravou rychlosti šneku. Tento střihový gradient je obvykle od 300 do 20 000 s<sup>-1</sup>, výhodně 500 až 5 000 s<sup>-1</sup>.

Povaha rozpouštědla, pojiva a ostatních složek nosné látky nátěrové hmoty se obecně určí podle typu koncentrátu nátěrové hmoty, který má být vyráběn. Způsob podle vynálezu lze použít pro výrobu koncentrátů nátěrových hmot různého typu, například pro nátěrové hmoty pro stavebnictví, dekorativní nátěrové hmoty, běžné průmyslové a automobilové nátěrové hmoty, které jsou založeny na organických a vodných rozpouštědlech.

Z rozpouštědel, která lze použít, lze uvést jedno nebo více rozpouštědel uvedených výše pro použití v mlecím stupni (a).



Z pojiv, která lze použít, lze uvést jednu nebo více pryskyřic uvedených výše pro použití v mlecím stupni (a).

Jako příklady dalších známých složek nosných látek nátěrových hmot, které lze hníst s ftalocyaninem ve stupni (b) nebo které se přidávají během následné úpravy koncentráту nátěrové hmoty, lze uvést pigmenty, například  $TiO_2$  a oxidy železa, povrchově aktivní látky, například polysiloxany, nastavovadla, plniva, egalisační prostředky, činidla zvyšující lesk, rheologická kontrolní činidla, fluidisační činidla, jako jsou ta, uvedená výše pro použití v mlecím stupni (a), smáčecí a dispergační činidla, například anionaktivní, neionogenní nebo kationaktivní činidla, stabilisátory, odpěňovače a odvzdušňovače a činidla proti zahlcování a vyplavování, například silikonový olej, mastné kyseliny ricinového oleje a sojový lecithin.

Při hnětacím stupni (b) mohou být vzájemná množství modifikovaného surového ftalocyaninu kovu ze stupně (a) a nosné látky nátěrové hmoty, která se mají hníst, taková, že hnětená směs, a tedy i vznikající koncentrát nátěrové hmoty, obsahuje od 20 do 80 %, s výhodou 30 až 70 % a zejména 40 až 60 %, hmotnostních ftalocyaninu kovu. Produktem hnětacího stupně je koncentrát nátěrové hmoty obsahující ftalocyanin kovu v pigmentované formě. Koncentrát se může ředit další nosnou látkou nátěrové hmoty, čímž se získá konečná nátěrová hmota nebo zředěný meziprodukt, který se může dodávat jako plnicí surovina do přípravy nátěrové hmoty a dále ředit nosnou látkou nátěrové hmoty, čímž se získá konečná nátěrová hmota. Ředění koncentráту se může provádět za použití běžných procedur.

Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro přípravu koncentrátů nátěrových hmot, kde ftalocyaninem kovu je ftalocyanin mědi, ale také ho lze použít pro přípravu koncentrátů nátěrových hmot obsahujících jiné ftalocyaniny kovů, například ftalocyanin zinku nebo ftalocyanin niklu nebo zejména chlorovaný a/nebo bromovaný ftalocyanin mědi.

Způsob podle vynálezu lze použít pro přípravu koncentrátů nátěrových hmot pro nátěrové hmoty různých typů, včetně nátěrových hmot pro stavebnictví, dekorativních nátěrových hmot, obecných průmyslových a automobilových nátěrových hmot.

Předložený vynález je blíže objasněn následujícími příklady, kde díly a procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

8570 g surového ftalocyaninu (CuPc) a 430 g fenolické modifikované tvrdé pryskyřice se vloží do otáčivého kulového mlýnu a mele se po dobu 5 hodin, čímž se získá rozemletý meziprodukt. Krystalová forma rozemletého meziproduktu je ze 48 % alfa. Rozemletý meziprodukt se zavádí do spolurotujícího dvoušnekového extrudéru (MP 2030 typ APV, Newcastle-under-Lyme, GB) spolu s cetylalkoholem tak, že poměr CuPc k cetylalkoholu je 3:1. Celková rychlost přivádění prášku je 0,9 kg za hodinu. Nátěrový lak sestávající z přibližně 5 dílů melaminové pryskyřice, 8,3 dílů směsi xylenu a butanolu 70:30 a 1,7 dílů olejové alkydové pryskyřice se zavádí jako kapalina do extrudéru před první mísicí zónu pouze jedním přívodem rychlostí 0,6 kg za hodinu. Teplota válce extrudéru je nastavena na 30 °C a rychlost šneku na 500 otáček za minutu, čímž se dosáhne stříhového gradientu  $1674 \text{ s}^{-1}$ . Vypouštěcí teplota koncentráту je 30 °C. Vzniklý koncentrát nátěrové hmoty má obsah pigmentovaného CuPc 43 % hmotnostních a je převážně v beta modifikaci.



## P A T E N T O V É      N Á R O K Y

1. Způsob přípravy koncentráту nátěrové hmoty, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se  
(a) mele nebo rozmíchá s kyselinou na kaši surový ftalocyanin kovu, čímž se zmenší velikost jeho částic a tak vznikne modifikovaný surový ftalocyanin kovu, a  
(b) hněte se směs modifikovaného surového ftalocyaninu kovu spolu s nosnou látkou nátěrové hmoty obsahující jedno nebo více rozpouštědel pro nátěrovou hmotu, přičemž ftalocyanin kovu je přítomen v množství 20 až 80 % hmotnostních hnětené směsi, čímž se získá koncentrát nátěrové hmoty obsahující ftalocyanin kovu v pigmentované formě dispergovaný v nosné látce nátěrové hmoty.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se mlecí stupeň (a) provádí v kulovém mlýnu.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v mlecím stupni (a) je surový ftalocyanin kovu ve směsi s pryskyřicí nebo s organickou kapalinou nebo s pryskyřicí a organickou kapalinou.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že pryskyřicí je alkydová pryskyřice, akrylová pryskyřice, celulosová pryskyřice, epoxidová pryskyřice, melaminová pryskyřice, fenolická pryskyřice, polyesterová pryskyřice, polyurethanová pryskyřice, kalafuna, silikonová pryskyřice, pryskyřice obsahující styren, močovinová pryskyřice nebo vinylová pryskyřice.
5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že organickou kapalinou je aromatické rozpouštědlo, lakový benzin, alkohol, karboxylová kyselina, ester, keton, ether nebo etheralkohol nebo jejich směsi.

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 3 až 5, v y -  
z n a č u j í c í s e t í m , že se pryskyřice používá v  
množství 0,1 až 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost  
surového ftalocyaninu kovu.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 3 až 6, v y -  
z n a č u j í c í s e t í m , že se organická kapalina  
používá v množství 0,1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na  
hmotnost surového ftalocyaninu kovu.

8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že hnětací stupeň (b) se  
provádí v extrudéru s dvojitým šnekem.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že se modifikovaný surový ftalocyanin kovu zavádí do  
extrudéru spolu s organickou kapalinou použitou v mlecím stupni  
(a) nebo se modifikovaný surový ftalocyanin kovu a organická  
kapalina zavádí do extrudéru odděleně.

10. Způsob podle nároku 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í  
s e t í m , že extrudér má jednu nebo více mísících zón a  
zbylá část nosné látky nátěrové hmoty se zavádí do extrudéru  
jedním přívodem před mísící zónu nebo do první mísící zóny.

11. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že hnětací stupeň (b) se  
provádí při teplotě 20 až 200 °C.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že se hnětací stupeň (b) provádí při teplotě 50 až 150  
°C.

13. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že během hnětacího stupně (b) se aplikuje stříhový gradient od 300 do 20 000 s<sup>-1</sup>.

14. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hnětená směs obsahuje 30 až 70 % hmotnostních ftalocyaninu kovu.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hnětená směs obsahuje 40 až 60 % hmotnostních ftalocyaninu kovu.

16. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nosná látka nátěrové hmoty obsahuje také pojivo a popřípadě jedno nebo více aditiv.

17. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ftalocyaninem kovu je ftalocyanin mědi.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ftalocyanin mědi je chlorovaný.

19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ftalocyanin mědi obsahuje 1 až 20 % chloru.

20. Způsob podle nároku 1, jak je v podstatě popsán v předchozím příkladu.

21. Nátěrová hmota připravená ředěním koncentrátu nátěrové hmoty získaného způsobem podle kteréhokoliv z předcházejících nároků s nosnou látkou nátěrové hmoty obsahující jedno nebo více rozpouštědel nátěrové hmoty.