

(19) **DANMARK**



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148511 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0125/78

(51) Int.Cl.⁴: **C 09 D 7/12**

C 09 C 1/48

(22) Indleveringsdag: 11 jan 1978

(41) Alm. tilgængelig: 13 jul 1978

(44) Fremlagt: 22 jul 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 12 jan 1977 DE 2700940

(71) Ansøger: *DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; D-6000 Frankfurt 1, DE.

(72) Opfinder: Edlith *Eisenmenger; DE, Gerhard *Kuehner; DE, Lothar *Rothbuehr; DE, Hans *Schaefer; DE.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Anvendelse af efteroxideret glødeovnssod i grå lakker eller kulørte lakker med en grå komponent.**

Lak og farver anvendes i stort omfang til beskyttelse og forskønnelse af de forskelligste overflader og eventuelt til at opnå ganske bestemte farvepsykologiske og fysisk-tekniske formål, f.eks. som advarselsfarver, elektrisk ledende farver, IR-reflekterende farver og sollysabsorberende farver.

Med lakfarver forstås pigmentholdige, f.eks. sodholdige, opløsninger, suspensioner eller dispersioner af polymere eller polymerdannende stoffer, ved hvilke der ved fysisk tørring, dvs. ved afdampning af et opløsningsmiddel, dannes lakfilm eller som ved oxidation eller anden reaktion kan danne film på overfladen af en belagt genstand.

Vigtige bindemidler til forskellige laksystemer er f.eks. alkydharpikser, melaminharpikser, polyoler/polyisocyanater, polyacrylatharpikser, epoxidharpikser og chlorkautsjuk.

Afhængigt af det i hvert enkelt tilfælde tiltænkte anvendelsesområde stilles der ganske specifikke krav til udseendet og bestandigheden af overtrækslaget. Derfor må bindemidlet og det farvegivende pigmenter vælges efter de stillede krav. Til farvegivning anvendes kun i få tilfælde enkeltpigmenter, f.eks. til sorte overtræk sod og til hvide overtræk titandioxid. Overvejende anvendes dog pigmentblandinger til opnåelse af de ønskede farvetoner, som er meget varierede.

Til fremstilling af sorte lakker har man i århundreder anvendt sod. Dette sorte pigment har i forhold til alle konkurrerende produkter den fordel, at det har stor farvedybde og en meget god lysbestandighed. Dybtsorte lakeringer fremstilles idag med en speciel værdifuld farvesod, som udviser følgende fysisk-kemiske kendetegn:

Størrelse af primærdelene, elektronmikroskopisk bestemt	nm	10-25
BET-overfladen	m ² /g	100-800
Flygtige bestanddele	%	5-20
pH-værdi		3-5

Som typiske eksempler på produkter fra denne klasse kan nævnes farvesoden FW 1^(R), FW 200^(R), FW 2^(R), S 170^(R), S 160^(R), specielsort 5^(R) og specielsort 4^(R).

Foruden til fremstilling af sorte fuldtonefarver har sod en stor betydning som toningspigment. Ikke alene til de grå toner med de forskelligste lyshedsgrader og nuancer, men også til indstilling af gråværdier i kulørte farvetoner finder sod anvendelse. Til denne anvendelse opstår der dog betydelige vanskeligheder med de ovenfor nævnte sodtyper. På grund af deres findelthed fås der f.eks. ved blanding med hvidt kun brunlige farvetoner.

Til overvinding af nævnte ulemper anvendes mere grovkornene sodtyper, som kan fremstilles efter flammesodsmetoden eller efter glødeovnsmetoden (furnaceblackmetoden). Som grovkornene forstås i denne sammenhæng sod som ved elektronmikroskopisk bestemmelse udviser partikelstørrelser større end 35 nm og som udviser en iodadsorption efter DIN 53 582 mindre end 60 mg/g. Sådant sod er ganske vist mindre farvekraftig, men udviser ved blanding med hvidt den foretrukne blålige farvetone. Den har dog den uønskede egenskab, at den ikke forbliver i pigmentblandinger. Dette vil sige, at der efter påføringen af lakfarven

sker en delvis udskillelse af f.eks. det hvide grundpigment (overvejende titandioxid), og det sorte toningspigment træder frem. Udskillelsen kan vise sig ved, at soden strømmer ud i horisontal og/eller vertikal retning. Fænomenet er meget uønsket, da reproducerbarheden af den ønskede farvetone forringes. Årsagen til udstrømningen tillægges ofte den store forskel i størrelsen mellem kornene i det hvide pigment (titandioxid) og i toningspigmentet (sod).

Titandioxid er væsentligt mere grovkornet end det mest grovkornene sod. Også ladningsforhold gøres ansvarlige for udstrømningen. Man forsøger med forskellige foranstaltninger at holde udstrømningseffekten indenfor visse grænser, f.eks. ved anvendelse af befugtningsmidler og ved forøgelse af lakkens strukturviskositet. Disse foranstaltninger har imidlertid kun begrænsede virkninger.

Fransk patentskrift nr. 1.596.496 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af sod i en lukket ovn, ved hvilken der vekselvis arbejdes med fuldstændig og ufuldstændig forbrænding. Perioderne med fuldstændig forbrænding tjener til at overføre varmeenergi til ovnudsuringen, medens den således oplagrede energi atter udtages fra udmuringen i perioderne med ufuldstændig forbrænding. De dannede gasser opsamles separat. Af de på side 4 i dette patentskrift anførte grovkornede sodtyper har ingen imidlertid en pH-værdi eller et indhold af flygtige bestanddele, som muliggør, at der med de pågældende sodtyper kan fremstilles udskillelsessikre laksystemer.

I USA-patentskrift nr. 3.865.926 beskrives ganske vist fremstilling af en oxideret sod under anvendelse af en særlig reaktor med tilbagestrømning. Patentskriftet nævner imidlertid intetsteds fremstilling af en sod, som udviser en ringe udskillelsestendens i laksystemer. Der er heller ikke nævnt nogen oxideret sod med en kombination af parametre, som ville betinge, at den havde en sådan ringe udskillelsestendens.

Det har nu overraskende vist sig, at grovkornet sod er særdeles velegnet som udstrømningsbestandig sod i laksystemer, når soden behandles ved en oxidationsproces. Opfindelsen angår således anvendelse af efteroxideret glødeovnssod (furnaceblack) med følgende fysiske og kemiske kendetegn:

Størrelse af primærdelene,		
elektronmikroskopisk bestemt	nm	35-120
BET-overflade	m ² /g	10- 50
Iodadsorption	mg/g	10- 55
Flygtige bestanddele	%	2- 8
pH-værdi		3- 6
Surhed	ml N/10 syre pr. 100 g sod	2- 16
DBP-tal	ml/100 g	40-140

til fremstilling af grå lakker eller kulørte lakker med grå komponent.

Fremstillingen af soden til fremstilling af grå lakker eller kulørte lakker med en grå komponent ifølge opfindelsen kan ske ved at gå ud fra grovkornet glødeovnssod (furnaceblack), som falder inden for de anførte områder for partikelstørrelse, overfladestørrelse og struktur, hvilket udgangsmateriale underkastes en oxidation. Oxidationen kan ske ved overledning eller gennemledning af nitrogendioxid og luft ved temperaturer mellem 80 og 200°C. Overskydende nitrogendioxid fortrænges derpå med luft.

Den pågældende sod kan oparbejdes til lavviskose lagerstabile pastaer til anvendelse ved lakfremstilling.

Den anførte sod udmærker sig ved en fremragende forarbejdelighed i praktisk taget alle laksystemer. Afhængigt af pigmentbefugtningsniveauet af de pågældende bindemidler kan sodtyperne dispergeres tilstrækkeligt blot ved indrøring, f.eks. med et opløsningsmiddel. Som følge af de gunstige reologiske forhold er det muligt at fremstille sodpasta med relativt stort sodindhold. Alt i alt medfører denne sod væsentlige fordele ved anvendelse i laksystemer. Fordelene demonstreres i følgende eksempler, som nærmere belyser opfindelsen.

Der blev anvendt følgende analytiske sodprøvningsmetoder til bestemmelse af de fysiske og kemiske kendetegn for soden:

Størrelse af primærdelene:	Denne størrelse blev fastlagt ved elektronmikroskopiske optagelser og bestemmelse af den aritmetriske middelværdi for diameteren af primærdelene.
BET-overflade:	Overfladebestemmelsen skete ved nitrogensorption efter Brunauer, Emmet und Teller - DIN 66 131
Iodadsorption:	Efter DIN 53 582

Flygtige bestanddele:	Efter DIN 53 552, dog med en afvejning på 1 g
pH-værdi:	Efter DIN 53 200
DBP-tal:	Efter ASTM D 2414/70
Surhed:	10 g sod koges med 150 ml destilleret vand, filtreres gennem et foldefilter og filterremanensen efterskylles med 100 ml destilleret vand. Det samlede filtrat titreres med 0,05 N natriumhydroxidopløsning under sammenligning med en blindprøve uden sod. Beregning (forbrugt NaOH - blindværdi) x 5 = surhed 0,1 N syre/100 g sod.

Tabel 1 viser de fysiske og kemiske kendetegn for den i eksemplerne anvendte sod.

Tabel 2 viser den i eksemplerne anvendte sammensætning af prøvningslakken.

TABEL 1

Sodtype	Iodads. mg/g	BET-overflade m ² /g	Primærpar- tikel-diamete- r, nm	Flygtige bestanddele %	DBP-tal ml/100g	pH-værdi	Surhed ml N/100 syre 100 g sod
"Printex A" (R)	55	46	41	1,5	130	8,7	0
"Printex G" (R)	38	31	51	1,5	99	8,5	0
Flammesod 101 (R)	30	21	95	1,8	110	7,5	0
Sod SRF-HS	40	22	80	1,9	110	7,5	0
"Printex" 200 (R)	40	34	45	2,0	55	9,2	0
Sod 1 ifølge opfindelsen	45	45	42	3,0	120	4,8	3
Sod 2 ifølge opfindelsen	31	26	53	4,7	94	3,1	16
Sod 3 ifølge opfindelsen	25	20	100	4,3	110	3,8	5
Sod 4 ifølge opfindelsen	21	22	82	3,0	104	3,4	11
Sod 5 ifølge opfindelsen	25	35	44	3,3	60	3,3	13

TABEL 2

Prøvelakfarve	Vægt-%		
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Phthalsyreharpiks, modificeret med sojaolie, 60 % i xylene	48,400	48,400	-
Melaminharpiks, 55% i isobutanol	22,600	22,600	-
Polymeriseret, hydroxyfunktionel acrylharpiks til tværbinding med polyisocyanater, 60% i ethylglycol-acetat/xylene 1:1	-		40,200
Alifatisk isocyanat, 75% i ethylglycolacetat/xylene 1:1	-		14,300
Xylene	7,000	6,970	11,000
Butanol	0,900	0,900	-
Ethylglycol	1,400	1,400	-
Ethylglycolacetat	1,100	1,100	11,620
Silikoneolie, 10% i xylene	1,600	1,600	-
Titandioxid (Rutil)	16,700	16,700	22,000
Sod	*)	**)	0,440
Salt af langkædede polyaminamider og højmolekylære sure estere (befugtningsmiddel)	0,150	-	-
Pyrogent siliciumdioxid	0,150	0,330	0,440
	100,000	100,000	100,000

*) se eksempel 1

**) se eksempel 2

Eksempel 1

Under anvendelse af den i tabel 1 anførte sod fremstilles på en trevalsestol en sodpasta af 30 vægt% sod og en lak-stamopløsning med følgende sammensætning:

69,6 vægt% middelfedt sojaalkyd, 50% (Alftalat^(R) AS: 502,
50% i benzin)

29,8 vægt% prøvebenzin K 30

0,6 vægt% middel til forhindring af skinddannelse "Ascinin"
R 55 (Bayer AG) (flygtigt oxim, iodfarvetal
DIN 6162 max 1, massefylde DIN 51 757 ca. 0,85 g/ml,
flammpunkt over 30°C (DIN 53 213)).

100,0 vægt%

Af denne pasta tilsættes 1,113 g til 100 g af prøvelakken 1, og der blandes intensivt. Med denne lak påføres en lakfilm med en tykkelse på 90 μm på glas. Efter 5 minutters tørring oprives en del af lakfilmen med en finger. Ved ikke-udstrømmende grå lakker er forskellen mellem farvestyrken af den oprevne og den ikke oprevne del ringe, ved udstrømmende grå lakker derimod stor. Efter fuld-standig tørring af lakken måles derfor farvestyrkeforskellen med et farvemålingsapparat og fastslås talmæssigt. Minusværdier betyder en større farvestyrke af den oprevne flade i sammenligning med den ikke oprevne flade. Plusværdier betyder en lavere farvestyrke sammenlignet med den ikke oprevne flade.

"PRINTEX" (R) A	- 24
"PRINTEX" (R) G	- 79
Flammesod 101 (R)	- 19
Sod SRF-HS	- 28
"PRINTEX" (R) 200	-108
Sod 1 som anvendes ifølge opfindelsen	- 4
Sod 2 " " " "	- 4
Sod 3 " " " "	- 6
Sod 4 " " " "	+ 4
Sod 5 " " " "	-16

Af disse resultater fremgår, at soden ifølge opfindelsen udmærker sig i forhold til de kendte sodtyper ved en meget kraftigt formindsket udstrømningstendens.

Eksempel 2

Der anvendes den i eksempel 1 beskrevne pasta med 30% sod, hvilken pasta i en mængde på 1,113 g indrøres i 100,0 g af prøvelakken 2. Som beskrevet i eksempel 1 påføres atter en lakfilm på 90 μm 's tykkelse og efter 5 minutters tørring oprives en del af laklaget. Den efter tørring målte forskel i farvestyrke er anført nedenfor.

"PRINTEX" (R) A	- 12
"PRINTEX" (R) G	- 34
Flammesod 101 (R)	- 6
Sod SRF-HS	- 25
"PRINTEX" (R) 200	- 95

Sod 1	som	anvendes	ifølge	opfindelsen	- 1
Sod 2	"	"	"	"	- 1
Sod 3	"	"	"	"	+ 1
Sod 4	"	"	"	"	+11
Sod 5	"	"	"	"	+ 2

Det i tabel 2 anvendte laksystem adskiller sig fra det i eksempel 1 benyttede ved, at der ikke er anvendt et kommercielt befugtningsmiddel. Herved bliver virkningen af soden ifølge opfindelsen tydeligere.

Eksempel 3

I et laboratoriedispergeringsapparat af typen "Red Devil" fremstilles en grå sod- og titandioxidholdig tokomponentlakfarve svarende til prøvelak 3. Sodindholdet andrager 2% beregnet på titandioxid. Efter påføring af en film med en tykkelse i fugtig tilstand på 90 µm oprives denne efter 5 minutters tørring, og de to dele af laklaget måles med hensyn til farvestyrkedifferens:

"PRINTEX" (R) A	- 56
"PRINTEX" (R) G	- 21
Flammesod 101 (R)	- 85
Sod SRF-HS	- 67
"PRINTEX" (R) 200	- 77

Sod 1	som	anvendes	ifølge	opfindelsen	- 8
Sod 2	"	"	"	"	- 4
Sod 3	"	"	"	"	-26
Sod 4	"	"	"	"	+10
Sod 5	"	"	"	"	+ 5

Også ved denne direkte inkorporering af soden i den grå lak fås en væsentlig forbedring af udstrømningsforholdene i forhold til, hvad der opnås med de kendte sodtyper.

Eksempel 4

Dette eksempel viser, at den ifølge opfindelsen anvendte sod, foruden de gode egenskaber med hensyn til udstrømning har den fordel, at man kan fremstille sodpasta med usædvanlig ringe viskositet. Dette er af stor betydning for forarbejdningen i praksis. Til påvisning af denne effekt foretages der sammenligning med sod, som har til-

nærmelsesvis samme overfladeareal og struktur. Bindemidlet for pastaen har følgende sammensætning:

69,6 vægt%	middelfedt sojaalkyd, 50% ("Alftalat" AS 502, 50% i benzin)
29,8 vægt%	prøvebenzin K 30
0,6 vægt%	middel til forhindring af skinddannelse (jfr. eksempel 1)
100,0 vægt%	

Viskositetsmåling efter 14 dage: (forskydningshastighed 8 sek.⁻¹)

30% "PRINTEX" (R) _A	77.000 cP
30% Sod 1 som anvendes ifølge opfindelsen	5.500 cP

Pastaen med sod ifølge opfindelsen er ved samme sodkoncentration væsentligt mindre viskos end den tilsvarende pasta med kendt sod. Den samme effekt kan også konstateres, når man sammenligner pasta med kendte, lavstrukturerede sodtyper med pastaer, som indeholder lavstrukturerede sodtyper ifølge opfindelsen. Bindemidlet er det samme som ovenfor.

	Viskositetsmåling efter 10 døgn, forskydningshastighed 8 sek. ⁻¹
30% "PRINTEX" (R) ₂₀₀	2.000 cP
30% sod 5 som anvendes ifølge opfindelsen	1.100 cP

Eksempel 5

Som udgangssod til fremstilling af en sod til anvendelse ifølge opfindelsen blev benyttet et produkt med følgende egenskaber:

Iodadsorption	mg/g	38
BET-Overflade	m ² /g	32
Elektronmikroskopisk bestemt diameter for primærdelene	nm	51
Flygtige bestanddele	%	1,3
DBP-Absorption	ml/100 g	99
pH-Værdi		8,5
Surhed	ml/100 g	0

10 kg af denne sod blev fyldt i en beholder, som blev gennemstrømmet i 1-2 timer med 2 Nm³/h varm luft (100°C) og 0,15 Nm³/h nitrogendioxid. Derpå blev NO₂-tilførslen afbrudt og lufttilførslen indstillet til 8 Nm³/h kold luft. Temperaturen i beholderen steg til 120°C og faldt atter under udblæsningen. Efter afslutning af udblæsningen blev soden udtaget fra beholderen. Den havde da følgende

egenskaber:

Iodadsorption	mg/g	31
BET-overflade	m ² /g	26
Elektronmikroskopisk bestemt diameter for primærdelene	nm	53
Flygtige bestanddele	%	4,7
DBP-absorption	ml/100 g	94
pH-værdi		3,1
Surhed	ml/100 g	16

P A T E N T K R A V

Anvendelse af efteroxideret glødeovnssod med følgende fysiske og kemiske egenskaber:

Størrelse af primærdelene	nm	35 - 120
BET-overflade	m ² /g	10 - 50
Iodadsorption	mg/g	10 - 55
Flygtige bestanddele	%	2 - 8
pH-værdi		3 - 6
Surhed, ml N/10 syre/100 g sod		2 - 16
DBP-tal	ml/100 g	40 - 140

til fremstilling af grå lakker eller kulørte lakker med grå komponent.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 1596496
US patent nr. 3865926.