

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037266**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.01

(21) Номер заявки
201891086

(22) Дата подачи заявки
2016.08.09

(51) Int. Cl. **C09B 67/22** (2006.01)
C09B 67/40 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
C09D 151/00 (2006.01)
C09D 7/45 (2018.01)

(54) **ЖИДКИЙ КОНЦЕНТРАТ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ГИБРИДНЫХ ПИГМЕНТОВ,
СОДЕРЖАЩИЙ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ, И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРАСОК В ВОДНОЙ И(ИЛИ) ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ**

(31) **15 62188**

(32) **2015.12.11**

(33) **FR**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/FR2016/052056**

(87) **WO 2017/098095 2017.06.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КОЛОРИС ГЛОБАЛ КОЛОРИНГ
КОНСЕПТ (FR)**

(56) **WO-A1-02081581
WO-A1-9728200**

(72) Изобретатель:
Лефевр Даньель, Дюфур Мишель (FR)

(74) Представитель:
**Липатова И.И., Хмара М.В.,
Новоселова С.В., Осипов К.В.,
Дощечкина В.В., Ильмер Е.Г.,
Пантелеев А.С. (RU)**

(57) Изобретение относится к жидкому концентрату пигментов, состоящих из минеральных и органических гибридных твердых частиц размером от 0,5 до 2 мкм, содержащему сополимер, состоящий из: 1) от 5 до 40 мас.% якорной последовательности (или последовательностей), состоящей из линейного сополимера, образованного из, по меньшей мере, а) первого мономера с основной азотсодержащей группой, присоединенной от одного или более соединений, выбранных из винилпиридинов и предпочтительно аминоалкилметакрилата, и б) второго мономера якорной последовательности, состоящего из этиленового мономера, содержащего фенильную группу, причем массовое содержание первого мономера относительно второго мономера лежит в диапазоне от 40 до 60 мас.%, и 2) от 25 до 90 мас.% гидрофобной последовательности (или последовательностей), полученной из полимерзамещенного этиленового макромономера, мономерные звенья которого содержат -COOR₁₀ группы, в которых R₁₀ является гидроксилзамещенной или незамещенной C₁-C₁₀-алкильной группой, и 3) от 5 до 70 мас.% гидрофильной последовательности (или последовательностей), полученной из этиленового макромономера, замещенного гидрофильной последовательностью, содержащей полиэтиленгликолевую последовательность, а) замещенную терминальной алкоксигруппой или б) соединенную с полипропиленгликолевой последовательностью.

B1**037266****037266****B1**

Настоящее изобретение относится к концентратам пигментных красителей, состоящих из гибридных пигментов, содержащих минеральные частицы в комплексе с органическими красящими пигментами или молекулами, которые называют "гибридными пигментами". Концентраты содержат привитые сополимеры, которые называют "универсальными", то есть которые могут быть смешаны или являются совместимыми как с органическими, так и с водными растворяющими средами; такой сополимер содержит по меньшей мере три последовательности различной химической природы, среди которых имеются по меньшей мере одна якорная последовательность для крепления к твердой частице, состоящей из минеральных наполнителей, по меньшей мере одна гидрофобная последовательность и по меньшей мере одна гидрофильная последовательность.

При использовании в контексте настоящего изобретения термины "гидрофильная последовательность" или "гидрофобная последовательность" означают, что соответствующая последовательность является, соответственно, более гидрофильной или более гидрофобной, чем две другие последовательности.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления красок, чернил или жидких покрытий с использованием жидких концентратов частиц минеральных наполнителей.

В жидких концентратах пигментных красителей сополимеры используют в качестве диспергатора, и/или смачивающего агента, и/или стабилизатора твердых частиц, и/или эмульгатора, и/или компатибилизатора в водной и/или органической среде для изготовления красок или чернил в водной и/или органической среде.

После изготовления используемые пигментные красители имеют форму агрегатов или агломератов. Поэтому для их включения в жидкость с получением стабильной суспензии требуется предварительная стадия диспергирования, во время которой эти структуры распадаются на элементарные частицы под действием высоких механических напряжений. Однако действие этих механических сил не может быть эффективным в отсутствие диспергирующего агента.

Настоящее изобретение относится к универсальным или мультисовместимым концентратам (в водных средах или различных растворителях) пигментных красителей, состоящих из минеральных и органических гибридных твердых частиц промежуточного размера, лежащего в диапазоне от 0,5 до 2 мкм, содержащим специфические привитые сополимеры.

Эти концентраты должны иметь высокую концентрацию пигментов и реологические свойства, подходящие для их использования в автоматизированном процессе дозирования, осуществляемом на фабрике или в точке продажи.

Изобретение также относится к способу изготовления красок, чернил, жидких покрытий и жидких полимерных материалов с использованием таких концентратов крупных частиц.

Такие "универсальные" сополимеры описаны в патенте WO 97/28200 в концентратах стандартных минеральных или органических красящих пигментов с размерами частиц менее 0,5 мкм, предназначенных для изготовления красок в водной среде или в растворяющей среде.

Соответственно эти привитые сополимеры используют в качестве диспергаторов и/или стабилизаторов твердых частиц, и/или эмульгатора в водной и/или органической среде, и/или компатибилизатора в водной и/или органической среде.

В качестве диспергатора твердых частиц в водной и/или органической среде сополимеры ускоряют и поддерживают механическое диспергирование за счет надлежащего смачивания частиц непрерывной фазой и удаления окружающей их воздушной пленки.

Эти сополимеры играют определенную роль на каждой стадии диспергирования. Во-первых, они обеспечивают надлежащее смачивание частицы непрерывной фазой за счет замещения воздушной пленки, окружающей поверхность твердого вещества, молекулами жидкости. Далее, они значительно повышают производительность диссольвера/измельчителя во время фазы деагломерации агломератов.

Поэтому, для того чтобы быть эффективным, сополимер, используемый в качестве диспергатора, должен содержать якорную последовательность, обладающую высоким сродством к поверхности частицы, и одну или более последовательностей, совместимых с непрерывной фазой, в которую включены эти твердые вещества. Если один из этих компонентов отсутствует или происходит десорбция диспергатора, то система флокулирует - феномен, который проявляется в виде реагломерации частиц и повышения вязкости дисперсии. В конкретном случае краски плохое диспергирование минеральных наполнителей в связующем приводит к быстрой седиментации агломератов наполнителя в краске с повышением ее вязкости. Кроме того, снижаются укрывистость и кроющая способность краски со снижением глянца поверхности и срока службы красочной пленки.

В качестве стабилизирующего агента для твердых частиц в водной и/или органической среде сополимеры адсорбируются на поверхности твердых веществ и покрывают частицы, образуя слой сольватированных сополимеров, ответственный за стерические силы отталкивания и, в случае полиэлектролитов в водной среде, за электростатические силы отталкивания, которые противодействуют силам притяжения Ван-дер-Ваальса, обеспечивая таким образом стабильность дисперсии. Поэтому якорная последовательность должна сильно адсорбироваться на поверхности твердой частицы, например - за счет связей Ван-дер-Ваальса, а одна из двух других последовательностей, соответственно - гидрофильная или гидрофоб-

ная, должна быть такой, чтобы она создавала стерические и/или электростатические силы отталкивания, в зависимости от используемой среды.

В качестве эмульгатора в водной и/или органической среде, если непрерывная фаза дисперсии твердых частиц не смешивается с непрерывной фазой краски, к которой ее добавляют, сополимеры ускоряют и поддерживают механическое эмульгирование непрерывной фазы дисперсии твердых частиц в непрерывной фазе краски. Эмульгирующий эффект сополимера развивается в том случае, если сополимер имеет достаточно длинные и многочисленные гидрофильные и гидрофобные последовательности, так что каждая из них может развернуться в соответствующей аффинной среде - в воде или в органическом растворителе. Якорная последовательность играет очень малую роль в эмульгирующем эффекте.

В качестве компатибилизатора по отношению к другим компонентам краски сополимеры служат для приготовления дисперсии твердых частиц в водной и/или органической среде. Компатибилизирующий эффект полимера оптимизируется, если соблюдены условия для стабилизирующего эффекта и эмульгирующего эффекта.

Множество химических функций одного и того же сополимера и возможность получения дисперсий твердых частиц без использования смол с высоким относительным удлинением и/или без использования поверхностно-активного вещества улучшают совместимость со смолами и позволяют получать краски на основе широкого спектра связующих в водной и/или органической фазе.

Эти сополимеры содержат последовательность, позволяющую им прикрепляться к твердым частицам, и по меньшей мере две последовательности гидрофильной/водорастворимой и гидрофобной/органо-растворимой природы, что, соответственно позволяет использовать их в композициях на основе водной и/или органической среды. Присутствие нерастворимой последовательности в селективной среде неожиданно увеличивает количество диспергатора, адсорбированного на поверхности частиц, что позволяет избежать феномена флокуляции при смешивании различных пигментов.

Якорные последовательности предпочтительно получают посредством радикальной сополимеризации мономеров, содержащих этиленовые мономеры, несущие основные азотсодержащие группы, эти азотсодержащие мономеры распределены вдоль цепи статистическим образом.

В публикации WO 97/28200 предложено для получения якорной последовательности сополимеризовать указанные азотсодержащие мономеры с одним или более нейтральными ненасыщенными этиленовыми мономерами, если желательно модифицировать определенные свойства, например - температуру стеклования, стабильность или механические свойства. Однако в специфических предпочтительных примерах вариантов осуществления изобретения якорные последовательности содержат только этиленовые мономеры с азотсодержащими группами и не содержат никаких других мономеров.

В публикации WO 97/28200 предпочтительные привитые сополимеры разработаны специально для изготовления жидких концентратов стандартных пигментных красителей, либо минеральных, либо органических, с малым размером частиц (менее 0,5 мкм), и они содержат

основную якорную цепь для крепления к твердой частице, содержащую диалкиламино-этил(мет)акрилатные, 2-винилпиридиновые, 4-винилпиридиновые, N,N-диметилакриламидные группы, по отдельности или в смеси,

один или более гидрофильных привитых компонентов поли(этиленоксид)метакрилата,

один или более гидрофобных привитых компонентов, содержащих алкил(мет)акрилаты, сложные виниловые эфиры, по отдельности или сополимеризованные со стиролом и алкилстирольными производными, фторированные мономеры трифторэтилметакрилата или 3-(триметоксисил)пропилметакрилат.

В публикации WO 02/081581 описаны жидкие концентраты загущающих и придающих непрозрачность бесцветных минеральных наполнителей типа карбоната, силиката, сульфата и кремнеземов, содержащие специфические для этих загущающих бесцветных минеральных наполнителей сополимеры, используемые в красках, которые пригодны для модульного производства краски, то есть с массовым содержанием сухих экстрактов бесцветных минеральных наполнителей, равным 65 мас.% или выше, в пересчете на массу жидкого концентрата. Бесцветные минеральные наполнители в краске являются основным компонентом совместно со связующим; они обеспечивают густую структуру, которая является микропористой и непрозрачной, и придают краске специфическое матовое, полуматовое или глянцевое состояние поверхности. Краска предпочтительно должна содержать по меньшей мере от 45 до 50 мас.% сухого экстракта этих бесцветных минеральных наполнителей.

Кроме конкретных кристаллографических структур и химической природы указанных минеральных соединений, эти бесцветные минеральные наполнители имеют частицы большого размера, превышающего 2 мкм, и отличаются от минеральных красящих пигментов, используемых для окрашивания красок, размер частиц которых менее 0,5 мкм.

В публикации WO 02/081581 раскрыто ограниченное семейство привитых сополимеров, описанных в первом патенте, которые предпочтительны для приготовления жидких концентратов наполнителей, содержащих сухой экстракт в количестве, равном 65 мас.% или выше, которые можно использовать для производства красок посредством объединения указанных концентратов.

Соответственно стандартные применения, описанные в этих двух патентах, состоят в диспергиро-

вании либо (а) пигментов, имеющих средний эквивалентный диаметр частиц, варьирующийся в диапазоне от 20 до 500 нм, для красок, либо (б) волокнистых наполнителей или твердых частиц, имеющих средний эквивалентный диаметр более 2 мкм, для концентратов волокнистых наполнителей или твердых частиц. Привитые полимеры, использованные в этих двух типах применений, отличаются химической структурой и диапазоном молекулярных масс. Они отличаются друг от друга по природе и числу химических групп в основной якорной цепи, по числу, природе и длине гидрофильных цепей и по числу, природе и длине гидрофобных цепей.

Гибридные частицы по настоящему изобретению, средний размер которых является промежуточным и лежит в диапазоне от 500 нм (0,5 мкм) до 2 мкм, требуют правильного выбора привитых сополимеров для приготовления концентратов частиц, оптимизированных в отношении их мультисовместимости, высокой концентрации, стабильности при хранении и реологических свойств.

Гибридные или композитные частицы пигментов, которые можно использовать в жидких или литевых композициях, таких как краски, покрытия, полимерные материалы и чернила, размер которых лежит в диапазоне средних диаметров от 500 нм до 2 мкм, по настоящему изобретению более конкретно содержат

натуральные пигменты смешанного минерального и органического растительного происхождения, известные под названием "пигментов индейцев майя", которые, среди прочего, описаны в публикациях WO 2008097837, WO 2009092104, WO 2009112646 и WO 2009114541, и

частицы комплексов пигментов, отражающих инфракрасное (ИК) излучение (IR; от англ.: infrared), со стандартными химическими органическими красящими пигментами малых размеров.

Образование комплексов органических красящих пигментов и пигментов, отражающих ИК-излучение, обусловлено их химической структурой и, в частности, высокой концентрацией ОН-групп на их поверхности.

Натуральные пигменты смешанного минерального и органического растительного происхождения, известные под названием "пигментов индейцев майя", состоят из минеральных частиц, имеющих полую или пористую структуру, в частности - имеющих форму полых волокон, заполненных органическими красящими пигментами растительного происхождения. В частности, известны минеральные частицы глины в форме полых волокон размером от 1 мкм до 2 мкм, называемые сепиолитом. Стенки полых минеральной частицы образуют защитную оболочку для содержащихся в ней органических красящих пигментов.

Отражающие ИК-излучение пигменты обладают способностью снижать нагрев поверхностей, находящихся под действием солнечных лучей, если такие поверхности покрыты краской, содержащей такие отражающие ИК-излучение пигменты. С другой стороны, из-за их слегка замутненной природы они не изменяют цвет красящего пигмента, с которым они образуют комплекс по настоящему изобретению. В частности, известны отражающие ИК-излучение частицы оксида титана в кристаллической форме, так называемые частицы рутила.

Такие гибридные твердые частицы трудно использовать посредством прямого добавления порошка в композицию. Поэтому они должны быть предварительно диспергированы с получением текучих паст. Коммерческие полимеры, смачивающие агенты и диспергаторы не дают возможности найти приемлемый компромисс для этих твердых частиц. Действительно, необходимо добиться успешного сочетания четырех следующих технических характеристик:

- концентрация твердых частиц, равная по меньшей мере 40 об.%,
- реологические свойства, обеспечивающие возможность работы с текучей пастой во время различных перемещений (розлив, перемешивание в резервуарах, перекачивание, измерение, смешивание с другими текучими средами),
- хорошая стабильность при хранении (отсутствие оседания или синерезиса по истечении нескольких месяцев, независимо от температуры) и
- хорошая совместимость с химическими средами конечного применения (вода/растворитель, химическая природа компонентов, связующих, поверхностно-активных веществ и т.п.).

В публикации WO 02081581 описан привитой сополимер, содержащий по меньшей мере три последовательности различной химической природы, состоящий из:

1) от 5 до 40 мас.%, предпочтительно от 15 до 35 мас.%, более предпочтительно от 20 до 30 мас.% якорных последовательностей, состоящих из линейного сополимера, образованного из по меньшей мере двух различных мономерных звеньев, включающих

первое этиленовое мономерное звено, содержащее по меньшей мере одну основную азотсодержащую группу, предпочтительно выбранную из $-NH_2$, $-NH-$, $-NHR$, $-NR_2$, $-CONH_2$, $-CONHR$, где R является C_1 - C_6 -алкильным радикалом, и из гетероциклических групп типа пиридина,

второе ненасыщенное этиленовое мономерное звено, содержащее ароматическую группу, предпочтительно фенильную группу,

причем массовое содержание первых мономерных звеньев относительно вторых мономерных звеньев лежит в диапазоне от 40 до 60 мас.%, предпочтительно равно примерно 50 мас.%;

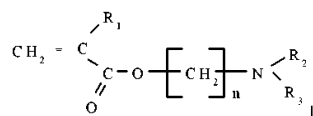
2) от 25 до 90 мас.%, предпочтительно от 40 до 80 мас.%, более предпочтительно от 50 до 70 мас.%

гидрофобных последовательностей, содержащих органорастворимый полимер; и

3) от 5 до 70 мас.%, предпочтительно от 15 до 30 мас.%, более предпочтительно от 10 до 20 мас.% гидрофильных последовательностей, содержащих органорастворимый полимер.

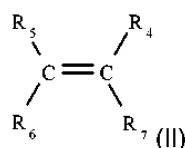
В публикации WO 02081581 привитой сополимер содержит якорную последовательность, включающую:

а.1. - первые мономеры с основными азотсодержащими группами, образованные из одного или более соединений, выбранных из винилпиридинов и предпочтительно аминоалкилметакрилата следующей формулы I:



в которой R₁ является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом; каждый из радикалов R₂ и R₃, которые могут быть идентичными или различными, является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом, n лежит в диапазоне от 0 до 6, и

а.2. - второй мономер якорной последовательности, состоящий из мономера следующей формулы II:



в которой

R₄, R₅, R₆ являются идентичными или различными, и каждый из них является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом, предпочтительно атомом водорода,

R₇ является ароматической группой, в частности фенильной группой, которая необязательно является замещенной, в частности - C₁-C₄-алкильным радикалом.

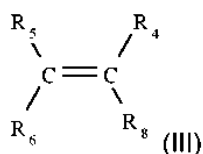
Первый мономер может быть, в частности, аминоалкилметакрилатом или винилпиридином.

Второй мономер может быть, в частности, стиролом или алкилстиролом, например-α-стиролом или метилстиролом или трет-бутилстиролом.

Более конкретно, в якорной последовательности первый мономер является 2-диметиламиноэтилметакрилатным мономером (DMAEMA; от англ.: dimethylaminoethylmethacrylate), а второй мономер является стиролом.

Гидрофобная последовательность (или гидрофобные последовательности) выбрана так, что ее свойства растворимости комплементарны свойствам растворимости гидрофильной последовательности (или последовательностей), указанной выше, чтобы сообщить бипривитому сополимеру его свойства универсального диспергатора по отношению к растворителям и связующим.

В публикации WO 02081581 предпочтительная гидрофобная последовательность получена из макромономера следующей формулы (III):



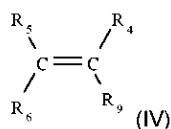
в которой:

R₄, R₅, R₆ являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом, предпочтительно атомом водорода, и

R₈ является группой -COOR₁₀, причем R₁₀ является C₁-C₁₀-алкильным радикалом, предпочтительно замещенным C₄-C₈-алкильным радикалом.

Тем не менее, более конкретно, гидрофобный макромономер является этилгексилметакрилатом (EHMA; от англ.: ethylhexylmethacrylate).

В публикации WO 02081581 гидрофильная последовательность получена из макромономера следующей формулы (IV):



в которой

R₄, R₅, R₆ являются идентичными или различными, и каждый из них является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом, предпочтительно атомом водорода,

R₉ является гидрофильной последовательностью, состоящей из полимера, в котором гидрофильные

мономерные звенья предпочтительно выбраны из этиленоксида, (мет)акриловых кислот, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты.

Тем не менее, предпочтительно, чтобы в формуле (IV), приведенной выше, R_9 был полиэтиленгликолем, а макромономер IV - полиэтиленгликоля метакрилатом.

Более конкретно, в публикации WO 02081581 привитые сополимеры по настоящему изобретению получены по радикальному пути (техника "макромономеров") из таких макромономеров, как полиэтиленгликоля (мет)акрилаты, предпочтительно имеющие молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 500 и выше, например - НЕМА-10 производства компании Bimax Chemicals Ltd.

Специфические привитые сополимеры, использованные в композициях концентратов пигментов согласно WO 9728200 или в композициях концентратов наполнителей и волокнистых твердых веществ согласно WO 02081581, описанные выше, не дают возможности получить компромиссное решение для гибридных пигментов по настоящему изобретению. Если концентрация является достаточной (больше или равна 40 мас.%), то либо реологические свойства являются не подходящими (слишком высокие значения вязкости) для удовлетворительного обращения с композициями, либо стабильность является абсолютно неадекватной (оседание и синерезис через несколько дней). Если приемлемыми являются реологические свойства и стабильность, то абсолютно неадекватной является концентрация в текучей пасте (менее 25 об.%). В этом случае для добавления необходимого количества активных частиц в композицию будет необходимо добавить большую долю текучей пасты и, соответственно, большое количество чужеродных веществ (воды, растворителей, смачивающих агентов, диспергаторов, стабилизаторов и т.п.) к композициям красок, чернил, жидких покрытий и жидких полимерных материалов, что ухудшит их эксплуатационные свойства.

Поэтому целью настоящего изобретения является обеспечение жидкого концентрата твердых частиц гибридных пигментов, содержащего универсальные сополимеры, обладающие свойствами, указанными выше, в растворителе или водной среде, и имеющего высокое содержание сухих экстрактов пигментов, в частности содержание сухого экстракта наполнителя, равное 40 мас.% или выше, и являющегося стабильным и совместимым с другими компонентами красок, так что можно непосредственно изготавливать краски, окрашенные этими концентратами пигментов.

Безусловно выгодной является возможность изготавливать краски с использованием модулей жидких концентратов пигментов, которые можно хранить в резервуарах, перекачивать с использованием насосов, автоматически дозировать и легко смешивать, в результате чего производство красок становится быстрым и экономичным. Это позволяет сократить время производства красок, а также сопутствующие затраты на сырьевые материалы по их числу и количеству, а также затраты на производство и составление композиций красок. Также это дает возможность увеличить разнообразие красок и обеспечить большую гибкость производства и автоматизации производства цветных красок.

Эти концентраты пигментов должны быть жидкими, чтобы их можно было хранить, перекачивать насосами и дозировать с использованием стандартного оборудования, доступного в лакокрасочной промышленности. Термин "жидкий" при использовании в контексте настоящего изобретения означает текучую среду, реологические характеристики которой, измеренные при 20°C, являются следующими:

порог текучести ниже 15 Н/м^2 и

вязкость при 500 с^{-1} ниже $40 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

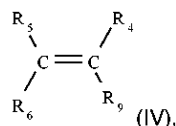
Эти концентраты пигментов должны быть стабильными для сохранения однородности во время транспортировки и хранения: не должно наблюдаться ни оседания, ни синерезиса, если они не подвергаются временному взбалтыванию. Также не должно наблюдаться флокуляции твердых частиц при контакте с другими компонентами краски во время включения в композицию краски.

Поэтому проблема, поставленная перед настоящим изобретением, состоит в разработке специфических сополимеров, отвечающих за эти дополнительные свойства, позволяющие приготовление концентрата минеральных и органических гибридных пигментов с размером частиц от 0,5 до 2 мкм, и обладающих указанными свойствами сополимеров (диспергирование, стабилизация, эмульгирование).

Из испытаний, проведенных авторами настоящего изобретения, следует, что трудно получить сополимер, который соответствовал бы всем искомым свойствам согласно задачам настоящего изобретения.

В частности, существует вероятность того, что гибридная природа частиц будет препятствовать химическому сродству якорной последовательности полимеров к твердым частицам и абсорбции за счет водородных связей и/или полярных связей.

Согласно настоящему изобретению обнаружено, что различные задачи настоящего изобретения решены за счет жидкого концентрата пигментов, состоящих из минеральных и органических гибридных частиц, содержащего привитые сополимеры, содержащие специфические гидрофильные последовательности, содержащие полипропиленгликолевые последовательности, в частности - гидрофильную последовательность, полученную из макромономера следующей формулы (IV):



в которой

R_4 , R_5 , R_6 являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом, предпочтительно атомом водорода, и

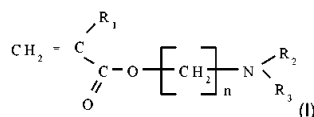
R_9 содержит замещенную полиэтиленгликолевую или полипропиленгликолевую последовательность, определенную ниже.

Термин "размер от 0,5 до 2 мкм" при использовании в контексте настоящего изобретения означает, что медианное значение диаметра в распределении частиц по размеру в среднем составляет от 0,5 до 2 мкм.

Более конкретно, задачей настоящего изобретения является жидкий концентрат пигментов, состоящих из минеральных и органических гибридных твердых частиц размером от 0,5 до 2 мкм, предпочтительно с относительной массовой долей органических молекул красителей в пигментах, состоящих из гибридных твердых частиц, лежащей, по меньшей мере, в диапазоне от 1 до 45 мас.%, который можно использовать для производства красок, содержащих водный или органический растворитель, который содержит привитой сополимер, содержащий по меньшей мере три последовательности различной химической природы, среди которых имеются по меньшей мере одна якорная последовательность, способная абсорбироваться на твердых частицах, по меньшей мере одна гидрофобная последовательность и по меньшей мере одна гидрофильная последовательность, отличающийся тем, что он содержит сополимер, состоящий из:

1) от 5 до 40 мас.%, предпочтительно от 15 до 35 мас.%, более предпочтительно от 20 до 30 мас.% якорных последовательностей, состоящих из линейного сополимера, образованного из по меньшей мере двух различных мономерных звеньев, включающих:

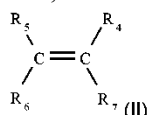
а) первый мономер, содержащий по меньшей мере одну основную азотсодержащую группу, образованный из одного или более соединений, выбранных из винилпиридинов и предпочтительно аминоалкил(мет)акрилата следующей формулы I:



в которой R_1 является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом;

R_2 и R_3 являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом, n лежит в диапазоне от 0 до 6, и

б) второй мономер якорной последовательности, состоящий из мономера следующей формулы II:



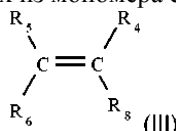
в которой

R_4 , R_5 , R_6 являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом, предпочтительно атомом водорода,

R_7 представляет собой фенильную группу,

причем массовое содержание первого мономера относительно второго мономера лежит в диапазоне от 40 до 60 мас.%, предпочтительно равно примерно 50 мас.%; и

2) от 25 до 90 мас.%, предпочтительно от 40 до 80 мас.%, более предпочтительно от 50 до 70 мас.% гидрофобных последовательностей, полученных из мономера следующей формулы (III):

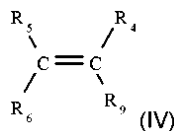


в которой

R_4 , R_5 , R_6 являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом, и

R_8 состоит из полимера, мономерные звенья которого содержат $-COOR_{10}$ группы, в которых R_{10} является гидроксильно-замещенным или незамещенным C_1 - C_{10} -алкильным радикалом, и

3) от 5 до 70 мас.%, предпочтительно от 15 до 30 мас.%, более предпочтительно от 10 до 20 мас.% гидрофильных последовательностей, полученных из макромономера следующей формулы (IV):



в которой

R_4 , R_5 , R_6 являются идентичными или различными, и каждый из них является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом, и

R_9 является гидрофильной последовательностью, содержащей полиэтиленгликолевую последовательность, (а) замещенную терминальной алкоксигруппой или (b) соединенную с полипропиленгликолевой последовательностью.

В первом варианте осуществления настоящего изобретения гибридные твердые частицы содержат минеральные частицы, имеющие полую или пористую структуру, заполненную органическими красящими пигментами, причем относительная массовая доля органических красящих пигментов в пигментах, состоящих из гибридных твердых частиц, лежит, по меньшей мере, в диапазоне от 1 до 30 мас. %.

Более конкретно, гибридные частицы содержат частицы глинистого минерала в форме полых волокон, называемого сепиолитом, причем внутри этих волокон добавлены органические красящие пигменты растительного происхождения.

Во втором варианте осуществления настоящего изобретения гибридные частицы содержат частицы комплексов отражающих инфракрасное (ИК) излучение пигментов с органическими молекулами красителей, причем относительная массовая доля органических молекул красителей в пигментах, состоящих из гибридных твердых частиц, предпочтительно лежит по меньшей мере в диапазоне от 1,5 до 15 мас. %.

Более конкретно, частицы комплексов отражающих инфракрасное (ИК) излучение пигментов содержат белые оксиды металлов, предпочтительно диоксид титана в кристаллической форме, известный как рутил, или черные оксиды металлов, предпочтительно оксид хрома.

Более конкретно, в гидрофильной последовательности сополимера по настоящему изобретению, полученной из макромономера полипропиленгликоля-этиленгликоля метакрилата, R_9 является полипропиленгликолевой последовательностью, замещенной терминальной полиэтиленгликолевой последовательностью, предпочтительно имеющей молекулярную массу, равную 500 или выше.

Еще более конкретно, гидрофильная последовательность сополимера по настоящему изобретению получена из макромономера метоксиполиэтиленгликоля метакрилата, где R_9 является гидрофильной последовательностью, содержащей полиэтиленгликолевую последовательность, замещенную терминальной метоксигруппой, и предпочтительно имеющей молекулярную массу, равную 500 или выше.

Еще более конкретно, в якорной последовательности сополимера по настоящему изобретению первый мономер является 2-диметиламиноэтилметакрилатным мономером, а второй мономер является стиролом.

Более конкретно, гидрофобная последовательность сополимера по настоящему изобретению получена новым способом из макромономера формулы (III), который является полимером, состоящим из этилгексилметакрилатных (ЕНМА) звеньев.

Еще более конкретно, молекулярная масса привитого сополимера по настоящему изобретению лежит в диапазоне от 5000 до 25000, предпочтительно от 10000 до 20000.

Еще более конкретно, сополимер по настоящему изобретению содержит

гидрофильную последовательность, полученную из макромономера полипропиленгликоля-этиленгликоля метакрилата или метоксиполиэтиленгликоля метакрилата,

якорную последовательность, полученную из первого мономера, который является 2-диметиламиноэтилметакрилатным мономером, и второго мономера, который является стиролом; и

гидрофобную последовательность, полученную из макромономера, являющегося полимером этилгексилметакрилата (ЕНМА).

Еще более конкретно, жидкий концентрат пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, по настоящему изобретению содержит водный растворитель.

Еще более конкретно, жидкий концентрат пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, по настоящему изобретению содержит сухой экстракт пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, в количестве, большем или равном 45%.

Еще более конкретно, жидкий концентрат пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, по настоящему изобретению имеет массовое содержание сухого экстракта привитых сополимеров, лежащее в диапазоне от 10 до 30 мас. %, в пересчете на массу жидкого концентрата.

Последовательности сополимеров по настоящему изобретению, определенные выше, дают возможность получать жидкие концентраты пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, с высоким содержанием сухих экстрактов (равным по меньшей мере 40 или даже 45 мас. %), которые остаются стабильными и совместимыми с другими компонентами красок как в растворяющей среде, так и в водной среде, и это имеет место в случае различных наполнителей пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц.

Причины, по которым эти сополимеры, определенные по настоящему изобретению, особенно хорошо подходят для прикладных задач по настоящему изобретению, еще не до конца выяснены авторами настоящего изобретения.

Синтез этих привитых сополимеров основан на использовании "макрономерной" техники и/или прививки функционализированных теломеров на линейную цепь или предварительно сформированную прививаемую структуру. Поэтому их можно получить посредством радикальной сополимеризации одного или более гидрофильных макрономеров и одного или более гидрофобных макрономеров с одним или более азотсодержащими сомономерами.

Эти синтезы проводят в атмосфере инертного газа в присутствии подходящего растворителя или смеси растворителей, то есть тех растворителей, в которых реагенты, макрономеры и сомономеры растворимы полностью, а конечные продукты растворимы полностью или по меньшей мере частично. Эти растворители, в частности, выбраны из ароматических углеводородов, таких как толуол или ксилол; простых эфиров, таких как диоксан или тетрагидрофуран; кетонов, таких как ацетон или метилэтилкетон; сложных эфиров, таких как этилацетат или бутилацетат. Предпочтительно для получения привитых сополимеров используют диоксан или тетрагидрофуран.

Синтез начинают с получения макрономеров посредством теломеризации, затем проводят стадию присоединения конечной двойной связи цепи, за которой следует сополимеризация макрономеров с сомономерами.

Привитые сополимеры по настоящему изобретению также можно получить посредством присоединения одной или более функционализированных молекул,

одного из двух типов гидрофильных или гидрофобных прививаемых структур, или даже обоих типов прививаемых структур, к предварительно сформированному полимеру с использованием химически активных мономеров, причем эта цепь уже может содержать одну или более гидрофильных или гидрофобных прививаемых структур, включенных с использованием радикального пути. В этом случае проведение реакции требует использования по меньшей мере двух различных реакторов, первый из которых используют для получения основной цепи, а второй - для получения теломера.

Затем можно обеспечить прививку этих боковых цепей на предварительно сформированный полимер посредством добавления в первый реактор содержимого реактора (или реакторов), содержащего теломеры.

Привитые сополимеры по настоящему изобретению имеют распределенные вдоль якорной последовательности мономерные звенья, содержащие основные азотсодержащие группы, распределенные статистическим образом.

Основные группы можно определить по значению их рКа, лежащему в диапазоне от 2 до 14, предпочтительно от 5 до 14, в частности от 5 до 12. Измерения рКа проводят при 25°C в воде при молярной концентрации, равной 0,01.

Гидрофобную последовательность (или последовательности) выбирают так, чтобы ее свойства растворимости были комплементарными свойствам растворимости гидрофильной последовательности (или последовательностей), указанным ниже, чтобы придать бипривитому сополимеру его свойства универсального диспергатора в отношении растворителей и связующих.

Органорастворимые полимеры, полученные из мономерных звеньев, имеющих параметр растворимости, меньший или равный $21,5 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$, предпочтительно менее $19 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$, образуют гидрофобные последовательности и обеспечивают диспергирование частиц в неполярной среде.

Эту последовательность (или последовательности) или прививаемую структуру (или структуры) можно включить в сополимер посредством радикальной сополимеризации одного или более органорастворимых макрономеров с одним или более ненасыщенными этиленовыми сомономерами, указанными выше в описании якорной последовательности, а именно - с одним или более азотсодержащими этиленовыми мономерами, необязательно - с одним или более нейтральными ненасыщенными этиленовыми мономерами, и по меньшей мере с одним гидрофильным макрономером, описанным ниже (из обычно используемых инициаторов, например - органических пероксидов, окислительно-восстановительных систем или предпочтительно азосоединений), что приведет к образованию бипривитого сополимера.

Эти гидрофобные прививаемые структуры также можно присоединить посредством радикальной сополимеризации или посредством прививки на линейный или разветвленный сополимер, полученный из одного или более ненасыщенных или азотсодержащих этиленовых мономеров, указанных выше в описании якорной последовательности, и/или из одного или более гидрофильных макрономеров, описанных ниже.

Гидрофобные последовательности по настоящему изобретению предпочтительно обладают гидрофобностью, то есть параметр растворимости мономеров гидрофобной последовательности составляет менее $22,5 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$.

Параметры растворимости, выраженные в $\text{Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$, рассчитывали с использованием способа инкрементов Хоффизера и Ван Кревелена или измеряли экспериментально (в случае полидиметилсилоксана). Молярные объемы, необходимые для расчета параметров растворимости, рассчитывали по данным Fedors. Эти способы расчета и экспериментальные значения описаны в работе: D.W. van Krevelen, "Properties of polymers.

Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Third edition, Elsevier, 1990, p. 189-225.

Гидрофильная последовательность (или последовательности), статистически распределенная вдоль основной цепи сополимера, ответственна за водорастворимость сополимеров. Это последовательности, которые стабилизируют дисперсии частиц в водной среде. Параметр растворимости мономерных звеньев, образующих эти гидрофильные прививаемые структуры, больше или равен $22 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$, предпочтительно - больше $22,5 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$.

Эти боковые цепи можно добавить к сополимеру с использованием одного или более гидрофильных макромономеров. Макромономер такого типа получают из водорастворимого полимера.

Сополимеризация одного или более этих гидрофильных мономеров с одним или более ненасыщенными этиленовыми сомономерами, указанными выше в описании якорной последовательности, а именно - с одним или более нейтральными ненасыщенными этиленовыми мономерами, и по меньшей мере с одним гидрофобным макромономером, описанным выше (из обычно используемых инициаторов, например - органических пероксидов, окислительно-восстановительных систем или, предпочтительно, азосоединений), приведет к образованию бипривитого сополимера по настоящему изобретению.

Эти гидрофильные прививаемые структуры также можно присоединить посредством радикальной сополимеризации или посредством прививки на линейный или разветвленный сополимер, полученный из одного или более ненасыщенных или азотсодержащих этиленовых мономеров, указанных выше в описании якорной последовательности.

Как указано выше, в привитом сополимере по настоящему изобретению гидрофильная последовательность, с одной стороны, имеет химическую природу, отличающуюся от химической природы гидрофобной последовательности и от химической природы якорной последовательности, и, с другой стороны, гидрофильность гидрофильной последовательности выше, чем гидрофильность гидрофобной и якорной последовательностей.

Гидрофильные последовательности предпочтительно имеют такую гидрофильность, что параметр растворимости мономеров гидрофильной последовательности выше $22,5 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$, более предпочтительно - выше $24 \text{ Дж}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$.

Молекулярная масса привитого сополимера предпочтительно лежит в диапазоне от 5000 до 25000, предпочтительно от 10000 до 20000.

Сополимеры можно получить посредством радикальной сополимеризации из макромономеров и/или посредством прививки функционализированных полимеров на предварительно сформированную цепь, и по этой причине они имеют хорошо контролируемую структуру.

Этот способ синтеза также обеспечивает возможность регулирования молекулярной массы якорной последовательности с целью повышения скорости адсорбции сополимеров на частицах, как минеральных, так и органических, молекулярной массы боковых цепей для улучшения их совместимости с непрерывной фазой.

Соответственно, за счет использования привитых сополимеров по настоящему изобретению для изготовления концентратов пигментов обеспечивается диспергированное состояние, которое лучше, чем состояние, полученное с использованием диспергаторов согласно предшествующему уровню техники. Также высокая молекулярная масса продуктов по настоящему изобретению обеспечивает получение концентратов пигментов без использования смол с высоким относительным удлинением.

Радикальную сополимеризацию предпочтительно проводят при температуре, лежащей в диапазоне от 50 до 140°C, а реакцию прививки предпочтительно проводят при температуре, лежащей в диапазоне от 20 до 150°C.

Порядок, в котором мономеры добавляют во время радикальной сополимеризации, предпочтительно является следующим:

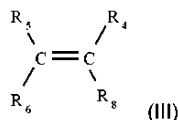
макромомеры, имеющие высокую молекулярную массу и поэтому являющиеся менее химически активными, добавляют в реактор первыми вместе с растворителем;

сомономеры, образующие основную цепь, которые являются более химически активными, добавляют непрерывно с течением времени так, чтобы их концентрация всегда оставалась низкой по сравнению с концентрацией макромономеров.

Согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения способ получения привитого сополимера, определенного выше, который содержит по меньшей мере три последовательности различной химической природы, которые включают якорную последовательность для крепления к твердой частице, одну или более гидрофобных последовательностей и одну или более гидрофильных последовательностей, причем основная цепь является якорной последовательностью для крепления к твердой частице, отличается тем, что радикальную сополимеризацию осуществляют с использованием:

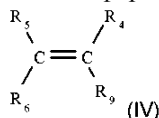
i) первого мономера (или мономеров), содержащего по меньшей мере одну основную азотсодержащую группу, в частности - мономеров формулы I, указанных выше, и вторых мономеров, содержащих ароматическую группу, в частности мономеров формулы II, указанных выше;

ii) гидрофобных макромономеров, отображаемых формулой III



в которой R_4 , R_5 , R_6 и R_8 имеют значения, указанные выше;

iii) гидрофильных макромономеров, отображаемых формулой IV



в которой R_4 , R_5 , R_6 и R_9 имеют значения, указанные выше.

Изобретение также относится к сополимеру в форме одной из его солей, полученной посредством кватернизации или нейтрализации основных функциональных групп.

Следует напомнить, что термин "жидкий концентрат" в контексте настоящего изобретения означает текучую среду, реологические характеристики которой, измеренные при 20°C, являются следующими:

порог текучести ниже 15 Н/м² и

вязкость при 500 с⁻¹ ниже 40 Па·с.

Композиция концентрата по настоящему изобретению дает возможность снизить

время производства красок до нескольких минут,

текущие расходы на сырьевые материалы (их число и количество) и

расходы на производство красок и составление композиций и повысить разнообразие красок и креативность (новые краски), а также гибкость производства, и, наконец автоматизировать производство красок.

Еще одним объектом настоящего изобретения является способ изготовления краски с использованием жидкого концентрата по настоящему изобретению, который смешивают с другими компонентами краски, такими как красящие вещества, связующие в органической или водной среде и другие добавки, в частности ускорители высыхания покрытия или бактерицидные агенты, противовспенивающие агенты, как разъяснено в примере 3.

Другие признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидными в свете подробного описания примеров вариантов осуществления настоящего изобретения, приведенного ниже.

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1. Получение сополимеров

А) Сополимеры

Сополимеры имеют "гребенчатую" структуру, в которой основная цепь является якорной последовательностью для крепления к твердой частице, а боковые цепи состоят из гидрофобных и гидрофильных последовательностей. В соответствии с природой частиц, к которым будет прикреплен сополимер, альтернативно якорными последовательностями также могут быть гидрофильные и/или гидрофобные последовательности.

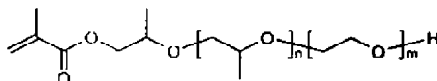
Якорная последовательность состоит из аминоакриловых мономеров (например, из DMAEMA), или из неаминоакриловых мономеров (метакриловой кислоты), и/или из винилароматических мономеров (например, стирола или 2-винилпиридина).

Гидрофобную последовательность получают из этилгексилметакрилатного полимерного макромера, имеющего молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 1000 до 3000, индекс полидисперсности, лежащий в диапазоне от 1:3 до 1:5, структуру: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Гидрофильные последовательности получают из макромеров NEMA 10, PPGEGMA 750, PPGMA, CLA и MPEGMA.

3a) PPGEGMA 750 - полипропиленгликоля-этиленгликоля метакрилат (от англ.: polypropyleneglycol-ethyleneglycol methacrylate)

Структура:

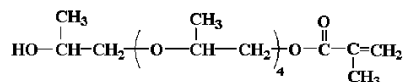


PPGEGMA - это сложный эфир метакриловой кислоты, этерифицированный n звеньями пропиленгликоля и m звеньями этиленгликоля.

PPGEGMA 750, имеющий среднемассовую молекулярную массу, равную примерно 750 г/моль, соответствует значению n, лежащему в диапазоне от 2 до 4, для пропиленгликолевых звеньев и значению m, лежащему в диапазоне от 8 до 10, для этиленгликолевых звеньев.

3b) PPGMA - полипропиленгликоля метакрилат (от англ.: poly-propyleneglycol-methacrylate)

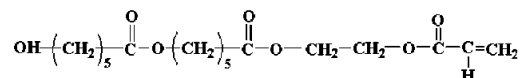
Структура:



PPGMA - это монометакрилат, содержащий n пропиленгликолевых звеньев, в частности, n равно 5 для среднemasовой молекулярной массы, равной примерно 376 г/моль.

3с) CLA - капролактона акрилат (от англ.: caprolactone acrylate)

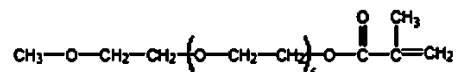
Структура:



CLA - это капролактона акрилат. Его среднemasовая молекулярная масса равна примерно 344 г/моль.

3d) MPEGMA - метоксиполиэтиленгликоля монометакрилат (от англ.: methoxypolyethyleneglycol monomethacrylate)

Структура:



MPEGMA 550 - это монометакрилат, содержащий n=6 этиленгликолевых звеньев. Его среднemasовая молекулярная масса равна примерно 550 г/моль.

3е) НЕМА 10 - полиэтиленгликоля метакрилат (или гидроксиполиэтоксид(10)метакрилат).

Структура: $\text{OH}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, где n=10.

Его среднemasовая молекулярная масса при n=10 равна примерно 600 г/моль.

Представленная в табл. 1 информация соответствует относительным массовым долям различных компонентов.

Таблица 1

Сополимеры	Состав	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Якорная последовательность	Метакриловая кислота			20	20						20	
	Стирол	20	20	20		20	20	20	20	20		
	DMAEMA(1)	20	20		20	20	20	20	20	20		20
	2-винилпиридин										20	20
Гидрофобная последовательность	pHEMA 2000(2) макромер	100		100	100	100	100	100	100		100	100
	pHEMA 2700(3) макромер		100							100		
Гидрофильная последовательность	HEMA-10 макромер	22	22	22	22							
	PPGEGMA 750 макромер					22						
	PPGMA макромер						22					
	CLA макромер							22				
	MPEGMA 550 макромер								22	22	22	22
Характеристики полимера	Молекулярная масса	14500	19200	12000	11000	15000	17300	18700	14000	15500	11800	15500
	Индекс полидисперсности	1,60	1,72	1,43	1,51	1,78	1,83	1,52	1,55	1,64	1,57	1,64

(1) DMAEMA: 2-диметиламиноэтилметакрилат

(2) Молекулярная масса: 2000, индекс полидисперсности 1,26.

(3) Молекулярная масса: 2700, индекс полидисперсности 1,45.

В) Протокол:

Различные компоненты, указанные ниже, загрузили в резервуар полунепрерывным способом, чтобы избежать изменения композиции из-за различной реакционной способности различных реагентов. Сополимеризацию выполнили при 80°C.

Условия описаны ниже:*

После завершения загрузки реактор оставили при 80°C примерно на 5 ч для обеспечения полной конверсии.

Полученный раствор после охлаждения выглядел прозрачным без признаков формирования геля.

Фазовый переход полученного полимера произвели посредством добавления его к водной фазе, а обмен произвели посредством азеотропной дистилляции.

Конечная суспензия полимера в водной фазе после охлаждения была полупрозрачной.

Композиция полимера, загруженная в резервуар:

Гидрофобный макромер: 438 г

Гидрофильный макромер: 237 г

Стирол: 54 г

DMAEMA: 54 г

Толуол: 748 г

NBMA: 17,3 г

Сополимеры №№ 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10 и 11 содержат якорные последовательности по настоящему изобретению. С учетом сравнительных результатов примера 3, приведенного ниже, сополимеры №№ 1, 2, 5, 6, 7, 8 и 9 содержат предпочтительную якорную последовательность.

Из них сополимеры №№ 1, 5, 6, 7 и 8 содержат предпочтительную гидрофобную последовательность по настоящему изобретению (ЕНМА 2000), а сополимеры №№ 5, 8, 9 и 10 содержат предпочтительную гидрофильную последовательность по настоящему изобретению (PPGEGMA 750 и MPEGMA 550).

Исследовали также другие якорные последовательности, содержавшие только один из двух элементов, но получили неудовлетворительные результаты в комбинации с лучшими гидрофильными последовательностями и лучшими гидрофобными последовательностями, с одной стороны, и с другой стороны, исследовали другие гидрофобные последовательности, в частности - PLMA макромер, с лучшими якорными последовательностями и лучшими гидрофильными последовательностями с получением худших результатов, в частности - с PPGMA и CLA с более высокими молекулярными массами.

Пример 2. Приготовление концентратов пигментов

А) Протокол:

Жидкие водные концентраты частиц промежуточного диаметра приготовили посредством смешивания следующих компонентов:

Вода

Сополимер

Частицы промежуточного диаметра

Добавки: противовспенивающий агент, бактерицидные средства, модификаторы реологических свойств.

Процедура изготовления концентратов частиц промежуточного диаметра была следующей:

1. Загрузка воды в резервуар
2. Добавление соответствующего количества сополимера
3. Помещение резервуара под мешалку с переменной скоростью с диспергирующим диском, соответствующим размеру резервуара.
4. Постепенное добавление частиц промежуточного диаметра при перемешивании с умеренной скоростью (от 500 до 800 об./мин).

Эта первая фаза была определена как фаза нанесения покрытия с целью смачивания поверхности частиц промежуточного диаметра; частицы промежуточного диаметра во время этой фазы еще не находятся в состоянии максимального диспергирования (полное отделение частиц, образующих агломераты частиц промежуточного диаметра); время нанесения покрытия лежало в диапазоне от примерно 20 до примерно 40 мин, в зависимости от характеристик частиц промежуточного диаметра. Часть добавок также добавили во время этой фазы нанесения покрытия.

5. Операцию "размола" выполнили посредством повышения скорости диспергирования до 1500 об/мин с высокой периферической скоростью, лежавшей в диапазоне от примерно 15 м/с до примерно 20 м/с. Эта стадия размола предназначена не для измельчения элементарных частиц промежуточного диаметра, а для диспергирования этих частиц, содержащихся в агломератах. Время размола может варьироваться от 20 до 60 мин в зависимости от природы частиц промежуточного диаметра, в частности - от размера частиц и их удельной площади поверхности. После завершения размола можно добавить вторую порцию добавок.

6. Характеристики концентрата частиц промежуточного диаметра проверили посредством измерения

содержания сухого экстракта,
реологических характеристик,
стабильности,
совместимости.

Также успешно приготовили концентраты в растворяющей фазе с использованием разбавителя краски в качестве растворителя.

Характеристики частиц промежуточного диаметра, использованных в примерах осуществления настоящего изобретения, описаны ниже и указаны в табл. 2 ниже.

В табл. 2, приведенной ниже, использованы следующие частицы:

а) Частицы №№ 1-3: гибридные пигменты типа "красителей индейцев майя" синего (№ 1), красного (№ 2) и желтого (№ 3) цветов.

Эти частицы продает компания PIGM'AZUR (Франция) под торговой маркой PIRM'ART. Они состоят из мелких полых волокон глины типа сепиолита, внутрь которых введены окрашенные органические или минеральные молекулы растительного происхождения, а именно, в частности, красящие молекулы, выбранные из индигоидов, антрахиноновых красителей, флавоноидов, азокрасителей, меланинов, тетрапирроловых красителей, нитратных красителей, нитрозокрасителей, полиметиновых красителей, ди- или трифенилметановых красителей. При этом красящий материал защищен от окружающей среды глиняными стенками.

Использовали следующие пигменты, перечисленные ниже:

PIGM'ART BLUE, содержащий индиго синий,

PIGM'ART RED, содержащий гидроксильные производные антрахинона, и

PIGMART YELLOW, содержащий производные флавоноидов.

Размеры мелких частиц в виде маленьких полых волокон были следующими:

средняя длина - от 1 до 2 мкм,

диаметр (ширина) волокна - примерно 0,01 мкм,

внутренний диаметр и длина внутренних трубчатых осевых отверстий: $3,6\text{\AA} \times 10,6\text{\AA}$.

б) Частицы № 4 и 5: отражающие ИК-излучение Солнца пигменты в комплексе с окрашенными органическими пигментами.

Частицы № 4 содержат белые отражающие ИК-излучение Солнца пигменты на основе диоксида титана TiO_2 рутилового типа большого размера - пигмент ALTIRIS® 800 с размером частиц, равным 800 нм. Частицы № 5 содержат черные отражающие ИК-излучение Солнца пигменты на основе оксида хрома - пигмент ALTIRIS® 550 с размером частиц, равным 550 нм.

Частицы № 4 (ALTIRIS® 800) находились в комплексе с синим органическим пигментом фталоцианинового ряда. Частицы № 5 (ALTIRIS® 550) находились в комплексе с красными органическими пигментами толуидинового ряда.

Таблица 2. Типы частиц промежуточного диаметра

Тип частиц	Размер частиц	№
Гибридные пигменты типа «красителей индейцев Майя», синие	1 мкм-2 мкм	1
Гибридные пигменты типа «красителей индейцев Майя», красные	1 мкм-2 мкм	2
Гибридные пигменты типа «красителей индейцев Майя», желтые	1 мкм-2 мкм	3
Отражающий ИК-излучение Солнца пигмент ALTIRIS, 800 нм + органический синий пигмент	700 нм – 900 нм	4
Отражающий ИК-излучение Солнца пигмент ALTIRIS, 550 нм + органический красный пигмент	500 нм – 600 нм	5

Примеры концентратов частиц промежуточного диаметра с сополимерами №№1-11 из примера 1 приведены в табл. 3 ниже.

Таблица 3. Концентраты частиц

Масс. %	A	B	C	D	E	F	G	H
Вода, %	29	29	29	29	29	29	29	29
Сополимер	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
%	25	25	25	25	25	25	25	25
Частица	№1	№1	№1	№1	№1	№1	№1	№1
%	45	45	45	45	45	45	45	45
Противовспенивающее средство + бактерицидный препарат	1	1	1	1	1	1	1	1
Реологические свойства	12	12	35	40	10	27	62	10
Стабильность	1	1	1	1	3	2	1	3
Совместимость	1	1	1	1	3	2	1	3

Масс. %	I	J		K	L	M	N		
Вода, %	29	29		29	29	29	29		
Сополимер	№9	№10		№11	№8	№8	№8		
%	25	25		25	25	25	25		
Частица	№1	№1		№1	№2	№4	№5		
%	45	45		45	45	45	45		
Противовспенивающее средство + бактерицидный препарат	1	1		1	1	1	1		
Реологические свойства	25	58		36	15	9	11		
Стабильность	2	1		2	3	3	3		
Совместимость	2	2		2	3	3	3		

Реологические свойства: Измеряли с использованием реометра при 500 с^{-1} при 20°C и выражали в пуазах (П). Хорошие результаты лежат в диапазоне от 8 до 15 П.

Испытание на стабильность: Шкала, использованная в таблицах:

3 - хорошо

2 - удовлетворительно

1 - плохо

Испытание на стабильность провели на концентратах частиц промежуточного диаметра и на красках, содержащих эти концентраты.

Это испытание проводят на образце концентрата частиц промежуточного диаметра, который помещают в термостат при 50°C на 3 недели. Три контейнера объемом по 200 мл подготавливали и инспектировали перед помещением в термостат.

В конце каждой недели контейнер вынимали из термостата и после его пребывания в течение ночи для стабилизации температуры (при комнатной температуре) проводили следующие исследования, чтобы проанализировать, хорошей была стабильность или нет:

Проверка концентрата частиц промежуточного диаметра в контейнере: наличие или отсутствие всплытия (синерезиса) или оседания (наличие осадка на дне контейнера, является ли он твердым, мягким, крупнозернистым или нет).

Измерение вязкости и сравнение результатов с контрольными результатами, полученными до нагрева в термостате: анализ предназначен для проверки, произошло ли разжижение, загущение или отверждение продукта.

Эти наблюдения и измерения провели по истечении 1, 2 и 3 недель; на основании различных анализов оценили концентрат частиц промежуточного диаметра по шкале, приведенной выше.

Испытание на совместимость:

Шкала, использованная в таблицах:

3 - хорошо,

2 - удовлетворительно,

1 - плохо.

Испытание на совместимость предназначено для проверки физико-химических свойств концентрата частиц промежуточного диаметра в красках, жидких покрытиях, жидких чернилах и жидких композициях для покрытий.

После перемешивания дисковой мешалкой со скоростью, равной примерно 600 об/мин, смесь анализировали:

Визуальная оценка смеси: наличие агломератов, разделение фаз, седиментация и т.п.

Измерение вязкости.

Нанесение аппликатором, откалиброванным на 100 мкм, на основу, обычно используемую для нанесения красок, чернил, покрытий - контрастную карточку, для проверки прозрачности нанесенной пленки во влажном состоянии и в сухом состоянии после высыхания.

Проверка характеристик сухой пленки: непрозрачность, цвет, глянец.

На основании результатов этого анализа концентрат частиц промежуточного диаметра оценивают по приведенной выше шкале как по существу совместимый.

Из этих результатов следует, что существует возможность получения концентрата частиц промежуточного диаметра, обладающего хорошими реологическими свойствами и хорошими или удовлетворительными свойствами совместимости и стабильности, только при использовании сополимеров, содержащих два типа мономеров в якорной последовательности согласно настоящему изобретению, а именно - сополимеров 5, 6 и 8-11.

Кроме того, сополимеры с гидрофобными последовательностями, полученными с использованием макромеров ЕНМА, и гидрофильными последовательностями, полученными с использованием макромеров РРГЕГМА 750 и МРЕГМА 550, обладали наилучшей стабильностью и совместимостью (сополимеры 5 и 8).

Пример 3. Изготовление красок, содержащих концентрат частиц по настоящему изобретению

А) Водную краску приготовили посредством добавления и смешивания каждого концентрата частиц промежуточного диаметра с пастельной (Р; от англ.: pastel) или прозрачной (TR; от англ.: transparent) базовой краской согласно применению с использованием гироскопического смесителя. Характеристики красок проверяли посредством измерения следующих параметров жидкой краски: плотности, массового содержания сухого экстракта, вязкости и стабильности. Результаты оценивали следующим образом: 3 = хорошо; 2 = удовлетворительно и 1 = плохо в табл. 4.

Таблица 4. Краски, содержащие концентраты частиц

№ краски			1			2	3	4	5
Р основа, %	95	95	95	95	95	95	95	95	95
TR основа, %									
Концентрат частиц	A	B	E	F	G	H	L	M	N
%	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Результаты	1	1	2	1	1	3	1	3	3

Наилучшие результаты получили с концентратами, содержащими сополимер № 8.

Композиции Р (пастельной) основы и TR (прозрачной) основы представлены в табл. 5 ниже, в которой значения являются массовыми долями, выраженными в процентах.

Таблица 5

ПАСТЕЛЬНАЯ ОСНОВА		ПРОЗРАЧНАЯ ОСНОВА	
5,500	ВОДА	5,500	ВОДА
38,900	МЕЛКИЙ КАРБОНАТ	38,900	МЕЛКИЙ КАРБОНАТ
30,000	UCAR LATEX DL	30,000	UCAR LATEX DL
0,800	COAPUR W	0,800	COAPUR W
22,000	MOWILITH LDM	22,000	MOWILITH LDM
0,400	ACRYSOL DR	0,400	ACRYSOL DR
0,150	PREVENTOL	0,150	PREVENTOL
0,200	DEA	0,200	DEA
1,700	NEXCOA.NX	1,700	NEXCOA.NX
0,100	CALGON N	0,100	CALGON N
0,250	BYK 023	0,250	BYK 023

В) Два других типа краски изготовили с использованием водных концентратов и органических растворителей соответственно.

Водная краска	Краска на основе растворителя
• Вода	• Алифатические, ароматические, изопарафиновые растворители
• Водное связующее: виниловый и/или акриловый латекс	• Связующие на основе растворителей: алкидные смолы, глицерофталевые смолы
• Водные модули наполнителей	• Модули наполнителей на основе растворителей или универсальные
• Добавки: бактерицидные средства, противоспенивающее средство, средство, модифицирующее реологические свойства	• Добавки: средство, модифицирующее реологические свойства, сушильное средство и пластификатор
• Красители	• Красители

Все модульные компоненты были жидкостями и поэтому их можно хранить в резервуарах, перекачивать насосами, автоматически отмерять и легко смешивать.

Поэтому краску можно изготавливать быстро и экономично.

Процедура производства модульных красок, которую можно применять к любым массовым или объемным комбинациям различных жидких компонентов, включает следующие последовательные стадии:

1. Загрузка различных компонентов в резервуар.
2. Помещение резервуара под мешалку с переменной скоростью со смесительным шнеком, пригод-

ным для жидких смесей, в соответствии с размером резервуара, с временем перемешивания, равным примерно 20 мин при скорости, равной 700 об/мин. Смесь также можно приготовить с использованием смесителя вибрационного типа в контейнерах, объем которых варьируется от 1 до 20 л, в которые дозируют различные жидкие компоненты. Смесь получают после закрытия крышки и встряхивания контейнера в смесителе в течение примерно 5 мин.

3. Характеристики красок проверили посредством измерения следующих параметров:

* Для жидкой краски:

Плотность (г/см³)

Содержание сухого экстракта

Вязкость

Стабильность

* Для сухой пленки:

Колориметрические координаты

Непрозрачность

Поверхностный глянец

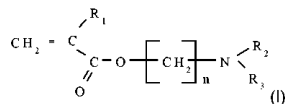
Составы изготовленных красок приведены в табл. 5. Наилучшие результаты получены с концентрациями, содержащими сополимеры № 5 и № 8.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Жидкий концентрат пигментов, который можно использовать для производства содержащих водный или органический растворитель красок, включающий в растворяющей фазе (а) пигменты, состоящие из минеральных и органических гибридных твердых частиц размером от 0,5 до 2 мкм, и (б) привитой сополимер, содержащий по меньшей мере три последовательности различной химической природы, среди которых имеются по меньшей мере одна якорная последовательность, способная абсорбироваться на твердых частицах, по меньшей мере одна гидрофобная последовательность и по меньшей мере одна гидрофильная последовательность, отличающийся тем, что он содержит сополимер, состоящий из:

1) от 5 до 40 мас.% якорных последовательностей, состоящих из линейного сополимера, образованного из по меньшей мере двух различных мономерных звеньев, включающих:

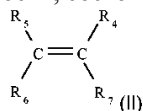
а) первый мономер, содержащий по меньшей мере одну основную азотсодержащую группу, образованный из одного или более соединений, выбранных из винилпиридинов и аминоалкил(мет)акрилата следующей формулы I:



в которой R₁ является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом;

R₂ и R₃, являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом, n лежит в диапазоне от 0 до 6, и

б) второй мономер якорной последовательности, состоящий из мономера следующей формулы II:



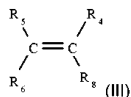
в которой

R₄, R₅, R₆ являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом,

R₇ является фенильной группой,

причем массовое содержание первого мономера относительно второго мономера лежит в диапазоне от 40 до 60 мас.%; и

2) от 25 до 90 мас.% гидрофобных последовательностей, полученных из макромономера следующей формулы (III):

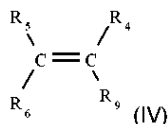


в которой

R₄, R₅, R₆ являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C₁-C₄-алкильным радикалом, и

R₈ состоит из полимера, мономерные звенья которого содержат -COOR₁₀ группы, в которых R₁₀ является гидроксильно-замещенным или незамещенным C₁-C₁₀-алкильным радикалом, и

3) от 5 до 70 мас.% гидрофильных последовательностей, полученных из макромономера следующей формулы (IV):



в которой

R_4 , R_5 , R_6 являются идентичными или различными и каждый из них является атомом водорода или C_1 - C_4 -алкильным радикалом, и

R_9 является гидрофильной последовательностью, содержащей полиэтиленгликолевую последовательность, (а) замещенную терминальной алкоксигруппой или (б) соединенную с полипропиленгликолевой последовательностью.

2. Жидкий концентрат по п.1, отличающийся тем, что гибридные твердые частицы содержат минеральные частицы, имеющие полую или пористую структуру, заполненные органическими красящими пигментами, причем относительная массовая доля органических красящих пигментов в указанных пигментах, состоящих из гибридных твердых частиц, лежит по меньшей мере в диапазоне от 1 до 30 мас. %.

3. Жидкий концентрат по п.2, отличающийся тем, что гибридные частицы содержат минеральные частицы глины в форме полых волокон, называемые сепиолитом, причем внутрь этих волокон добавлены органические красящие пигменты растительного происхождения.

4. Жидкий концентрат по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что гибридные частицы содержат частицы комплексов отражающих инфракрасное (ИК) излучение пигментов с органическими молекулами красителей, причем относительная массовая доля органических молекул красителей в пигментах, состоящих из гибридных твердых частиц, предпочтительно лежит по меньшей мере в диапазоне от 1,5 до 15 мас. %.

5. Жидкий концентрат по п.4, отличающийся тем, что частицы комплексов отражающих инфракрасное (ИК) излучение пигментов содержат белые оксиды металлов, предпочтительно диоксид титана в кристаллической форме, известный как рутил, или черные оксиды металлов, предпочтительно оксид хрома.

6. Жидкий концентрат по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что гидрофильная последовательность R_9 получена из макромономера полипропиленгликоля-этиленгликоля метакрилата, причем R_9 является полипропиленгликолевой последовательностью, замещенной терминальной полиэтиленгликолевой последовательностью, предпочтительно имеющей молекулярную массу, равную 500 или выше.

7. Жидкий концентрат по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что гидрофильная последовательность получена из макромономера метоксиполиэтиленгликоля метакрилата, причем R_9 является гидрофильной последовательностью, содержащей полиэтиленгликолевую последовательность, замещенную терминальной метоксигруппой, предпочтительно имеющей молекулярную массу, равную 500 или выше.

8. Жидкий концентрат по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что в якорной последовательности первый мономер является 2-диметиламиноэтилметакрилатным мономером, а второй мономер является стиролом.

9. Жидкий концентрат по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что гидрофобная последовательность получена из полимерного макромономера, состоящего из этилгексилметакрилатных звеньев.

10. Жидкий концентрат по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что молекулярная масса привитого сополимера лежит в диапазоне от 5000 до 25000, предпочтительно от 10000 до 20000.

11. Жидкий концентрат по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что сополимер содержит гидрофильную последовательность, полученную из макромономера полипропиленгликоля-этиленгликоля метакрилата или макромономера метоксиполиэтиленгликоля метакрилата, якорную последовательность, полученную из первого мономера, который является 2-диметиламиноэтилметакрилатным мономером, и второго мономера, который является стиролом; и гидрофобную последовательность, полученную из макромономера, являющегося полимером этилгексилметакрилата.

12. Жидкий концентрат по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что он содержит водный растворитель.

13. Жидкий концентрат по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что он содержит сухой экстракт пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, в количестве, большем или равном 45%.

14. Жидкий концентрат по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что массовое содержание сухого экстракта привитых сополимеров лежит в диапазоне от 10 до 30 мас. % от массы жидкого концентрата.

15. Способ изготовления краски, отличающийся тем, что в нем используют жидкий концентрат пигментов, состоящих из гибридных твердых частиц, по любому из пп.1-14, который смешивают с другими компонентами краски.

