

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5812994号
(P5812994)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 9 B 7/38 (2006.01)

B 2 9 B 7/38

B 2 9 B 7/04 (2006.01)

B 2 9 B 7/04

B 2 9 C 47/10 (2006.01)

B 2 9 C 47/10

C 0 8 J 3/20 (2006.01)

C 0 8 J 3/20

C E R C

B 2 9 K 33/04 (2006.01)

C 0 8 J 3/20

C E Z

請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-531300 (P2012-531300)
 (86) (22) 出願日 平成22年8月20日 (2010.8.20)
 (65) 公表番号 特表2013-505863 (P2013-505863A)
 (43) 公表日 平成25年2月21日 (2013.2.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/062156
 (87) 国際公開番号 WO2011/038990
 (87) 国際公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)
 審査請求日 平成25年8月7日 (2013.8.7)
 (31) 優先権主張番号 102009045122.6
 (32) 優先日 平成21年9月29日 (2009.9.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 390009128
 エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
 ット ベシュレンクテル ハフツング
 Evonik Roehm GmbH
 ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
 ルシェンアレー (番地なし)
 Kirschenallee, D-64
 293 Darmstadt, Germ
 any
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大
 (74) 代理人 100114292
 弁理士 来間 清志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック成形材料を着色するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性リキッドカラーを用いた着色プラスチック成形材料の製造法において、該水性リキッドカラーを溶融したプラスチック成形材料に、1 つ以上の脱気帯域を有する押出機中で、脱気帯域の後に添加し、

前記押出機が複数の脱気帯域を有する場合、最後の脱気帯域の後に、前記水性リキッドカラーを前記プラスチック成形材料に添加する

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記プラスチック成形材料がポリ(メタ)アクリレートを含む、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

前記水性リキッドカラーが色素 0.5 質量% ~ 50 質量%を含む、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記水性リキッドカラーが、該水性リキッドカラーの全質量に対して 5 質量% ~ 50 質量%の分散剤を含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記水性リキッドカラー中で、分散剤として、親水性又はイオン性基を有するポリアクリレートを使用する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

20

水対分散剤の質量％比が2 : 1 ~ 1 : 2の範囲内である、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

前記水性リキッドカラーを、前記溶融したプラスチック成形材料に圧力下に導入する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

前記水性リキッドカラーを導入する圧力が0 . 1 ~ 2 0 0 バール（ゲージ圧）の範囲内である、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

前記押出機中で前記水性リキッドカラーの導入の領域内で保たれている圧力と、前記水性リキッドカラーを導入する圧力との差が、0 . 1 ~ 1 0 0 バールの範囲内である、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

10

【請求項10】

成形材料のフィード部での前記プラスチック成形材料の温度が1 8 0 ~ 3 3 0 の範囲内である、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

成形材料のフィード部での温度及び圧力が、水が平衡状態でガス状である値を示す、請求項1から1 0までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

前記水性リキッドカラー対前記プラスチック成形材料の質量比が1 : 1 0 ~ 0 . 0 0 0 1 : 1 0 の範囲内である、請求項1から1 1までのいずれか1項記載の方法。

20

【請求項13】

前記プラスチック成形材料を、押出機中での連続的な重合法により製造又は後処理する、請求項1から1 2までのいずれか1項記載の方法。

【請求項14】

請求項1から1 3までのいずれか1項記載の方法を実施するための装置において、該装置は少なくとも1つの押出機を有しており、該押出機はリキッドカラーのためのフィード部を含んでおり、ここで、水性リキッドカラーのための供給管路は第一のポンプを含んでおり、該ポンプは制御装置により調節可能となるように構成されていることを特徴とする、前記装置。

30

【請求項15】

前記リキッドカラーのためのフィード部が、流れ方向で見て脱気部の後に設けられている、請求項1 4記載の装置。

【請求項16】

流れ方向で見て、第一のポンプの吸込み領域の前に第二のポンプが配置されている、請求項1 4又は1 5記載の装置。

【請求項17】

圧力センサが第一のポンプの吸込み領域内に配置されている、請求項1 4から1 6までのいずれか1項記載の装置。

【請求項18】

40

前記押出機が前記リキッドカラーのためのフィード部の後に少なくとも1つのフィルターを含んでいる、請求項1 4から1 7までのいずれか1項記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色プラスチック成形材料の製造法に関する。さらに、本発明は該方法を実施するための装置を記載する。

【0002】

プラスチック成形材料は久しい以前から色素で着色されている。通常、このために、それぞれ様々な利点及び欠点を有する種々の方法が用いられる。

50

【 0 0 0 3 】

例えば、着色すべきプラスチックに固体色素を添加することができる。しかしながらこの場合、プラスチックへの該顔料の均一な分散はプラスチックの長時間のコンパウンディングなしには極めて困難であり、該コンパウンディングによってポリマーの分解並びにそれに伴うその機械的特性の劣化が生じ得ることが欠点である。

【 0 0 0 4 】

それに応じて、しばしば予備着色されたプラスチック、いわゆるマスターバッチが使用される。該マスターバッチは、使用すべき色素、特に顔料を濃縮形で有する。しかしながら、使用すべき担体プラスチックは、着色すべきプラスチックの機械的特性の劣化を招き得る。さらに、この予備着色されたプラスチックの使用はしばしば比較的高価であり、それというのも、このプラスチックの製造には、色素の均一な分配を達成するために長いコンパウンディングが必要とされるためである。

10

【 0 0 0 5 】

さらに、着色すべきプラスチックにおける色素の十分な分配を達成するために、有機溶剤を使用することもできる。しかしながら、有機溶剤は着色されたプラスチック中に比較的多量に残留してしまう。これにより、しばしばプラスチックの機械的特性はマイナスの影響を受ける。特にノッチ付衝撃強さが低下する。さらに、該成形材料から得られる成形体が有機溶剤と接触すると、応力亀裂が生じる傾向が増大する。さらに、成形材料中の有機溶剤の残分は、後加工、例えば射出成形プロセスの際に、被覆物の形成を招くことがある。

20

【 0 0 0 6 】

上記理由から、水性着色剤の使用が試みられた。

【 0 0 0 7 】

例えば刊行物 US 6, 649, 122 には、色素約 10 ~ 約 80 %、分散剤 30 % まで、及び水 25 ~ 90 % を含む水性リキッドカラーが記載されている。プラスチックペレットの着色のためには、有利には、該ペレットの表面が、記載されている水性リキッドカラーで湿潤され、その後、着色剤中に含まれる水が除去される。それに応じて有利に、着色剤を用いたプラスチックペレットの前処理が行われ、その際、着色剤と混合されたプラスチックペレットが押出機に投入される前に、水が除去される。確かに該刊行物の実施例 2 には、得られた混合物を、前に記載された予備混合工程なしで押出機の取込み領域に投入することもできるとの説明がされている。しかしながら該刊行物によれば、これによりしばしば発泡した押出物が得られる。それに応じて該刊行物では、押出機中に水性リキッドカラーを直接添加しないようにとの忠告がなされている。

30

【 0 0 0 8 】

刊行物 US 6, 649, 122 において有利であると説明されている方法の欠点は、殊に予備混合に付随するエネルギーコストである。さらに、この有利であると説明されている方法を実施する際には投資の必要性が増大する。さらに、前に説明されている押出機の 2 つのバリエーションでは、押出機は完全に着色剤で湿潤される。これは、色替えを行う際に高いコストを招く。これに関連して、押出機を取り外さずに装置を切り替えた場合に、規定外の色調を示す多量のプラスチック成形材料により生じる廃物が指摘される。装置を洗浄のために解体する場合、この時間は着色プラスチック成形材料の製造が不可能である。それに応じて、解体のコストに加えて製造ロスについても考慮しなければならない。

40

【 0 0 0 9 】

従来技術に鑑み、本発明の課題は、着色プラスチック成形材料を特に廉価に得ることのできる着色プラスチック成形材料の製造法を提供することであった。特に、該方法によって、装置の解体を要することなく、また多量の廃物が生じることなく、特に迅速かつ容易な色替えが可能となることが望ましい。

【 0 0 1 0 】

そのうえ、本発明の課題は、高品質のプラスチックをもたらす着色プラスチック成形材料の製造法を提供することであった。この場合、プラスチックが卓越した機械的特性、特

50

に高いノッチ付衝撃強さ又は高いビカー軟化温度を示すことが望ましい。さらに、着色に伴うポリマーの分解が出来る限りわずかであることが望ましい。さらに、着色されたプラスチックが極めて均一な色調を示すことが望ましく、その際、着色の再現性が出来る限り高いことが望ましい。さらに、着色されたプラスチック成形材料が、加工の際、特に射出成形プロセスの際に被覆物形成の傾向を示さないことが望ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明のもう一つの課題は、出来る限り一定の高い生成物品質をもたらす、本方法を実施するための装置を創作することであった。さらに、該装置は、煩雑なメンテナンス作業を要せずに長時間にわたる運転が可能であることが望ましい。

【 0 0 1 2 】

さらに、該方法を、環境リスクを伴うことなく、容易かつ廉価に実施できることが望ましい。

【 0 0 1 3 】

上記課題、並びに、明示されてはいないものの本願明細書の冒頭で議論された文脈から容易に導出可能又は推論可能である更なる課題は、請求項 1 の全ての特徴を有する方法によって解決される。本発明による方法の目的に適った変形例は、請求項 1 を引用する従属請求項において保護される。該方法を実施するための装置に関して、請求項 1 5 が、基礎をなす課題の解決手段を提供する。

【 0 0 1 4 】

それに応じて本発明の対象は、水性リキッドカラーを用いた着色プラスチック成形材料の製造法において、該水性リキッドカラーを溶融したプラスチック成形材料に添加することを特徴とする方法である。

【 0 0 1 5 】

これにより、予見不可能な方法で、着色プラスチック成形材料が特に廉価に得られる着色プラスチック成形材料の製造法を提供することができる。特に、該方法によって、装置の解体を要することなく、また多量の廃物が生じることなく、特に迅速かつ容易な色替えが可能となる。

【 0 0 1 6 】

さらに、本発明による方法は、高品質の着色プラスチックの製造を提供する。この場合、該プラスチックは、例えば特に高いノッチ付衝撃強さ又は高いビカー軟化温度により視認可能な卓越した機械的特性を示す。意想外にも、本発明による方法によって、ポリマーの実質的な分解を伴うことなく着色プラスチックを製造することができる。さらに、該着色プラスチックは極めて均一な色調を示しており、その際、着色の再現性は極めて高い。さらに、該着色プラスチック成形材料が、後加工の際、特に射出成形プロセスの際に示す被覆物形成の傾向は極めてわずかである。

【 0 0 1 7 】

さらに、該方法は、環境リスクを伴うことなく容易かつ廉価に実施可能である。

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明は、意想外にも一定した高い生成物品質をもたらす、該方法を実施するための装置を提供する。さらに、該装置は、煩雑なメンテナンス作業を要せずに長時間にわたる運転が可能である。

【 0 0 1 9 】

本方法により着色可能な成形材料は自体公知であり、その際、該成形材料は必須成分として熱可塑性加工可能なポリマーを含有する。有利なポリマーには、例えば、ポリ(メタ)アクリラート、特にポリメチルメタクリラート(PMMA)、ポリ(メタ)アクリルイミド、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボナート、ポリビニルクロリドが属する。ここで、ポリ(メタ)アクリラート及びポリ(メタ)アクリルイミドが有利である。該ポリマーは、単独でも混合物としても使用することができる。さらに、該ポリマーはコポリマーの形で存在していてもよい。有利なコポリマーは、とりわけ、スチレン - アクリロニトリル - コポリマー、スチレン - マレイン酸 - コ

10

20

30

40

50

ポリマー及びポリメチルメタクリレート - コポリマー、特にポリメチルメタクリレート - ポリ(メタ)アクリルイミド - コポリマーである。

【0020】

本発明の特別な観点の一つによれば、ポリカーボナートを含む成形材料を着色することができる。ポリカーボナートは当業界において公知である。ポリカーボナートは、形式上、炭酸と脂肪族又は芳香族ジヒドロキシ化合物とからのポリエステルと見なすことができる。ポリカーボナートは、ジグリコール又はビスフェノールとホスゲンないし炭酸ジエステルとを重縮合ないしエステル交換反応により反応させることにより、容易に得られる。

【0021】

ここで、ビスフェノールから誘導されているポリカーボナートが有利である。該ビスフェノールには、特に、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン(ビスフェノールA)、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - ブタン(ビスフェノールB)、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールC)、2, 2' - メチレンジフェノール(ビスフェノールF)、2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(テトラブromoビスフェノールA)及び2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(テトラメチルビスフェノールA)が属する。

【0022】

通常、このような芳香族ポリカーボナートは、界面重縮合又はエステル交換により製造され、その際、詳細はEncycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718に記載されている。

【0023】

本発明の特別な一実施態様によれば、ポリカーボナートを少なくとも20質量%、有利には少なくとも40質量%、極めて特に有利には少なくとも80質量%含有する成形材料を着色することができる。

【0024】

本発明のもう一つの実施態様によれば、特に有利な成形材料は、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリルイミド及び/又はポリメチルメタクリレート - コポリマーを、該成形材料の全質量に対して少なくとも15質量%、有利には少なくとも50質量%、特に有利には少なくとも80質量%有する。

【0025】

本発明により着色することができる成形材料は、有利にはポリ(メタ)アクリラートを含有することができる。(メタ)アクリレートとの表現は、メタクリレート及びアクリレート並びに双方からの混合物を包含する。

【0026】

ポリ(メタ)アクリレートは、モノマーの質量に対して(メタ)アクリラートを少なくとも60質量%、有利には少なくとも80質量%有するモノマー混合物の重合により得ることができるポリマーである。該モノマーは当業界において一般に公知であり、かつ市販されている。該モノマーには、とりわけ(メタ)アクリル酸、及び、飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート；

不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばオレイル(メタ)アクリレート、2 - プロピニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート等；

(メタ)アクリル酸のアミド及びニトリル、例えばN - (3 - ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、N - (ジエチルホスホノ)(メタ)アクリルアミド、1 - メタクリロイルアミド - 2 - メチル - 2 - プロパノール；

シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば3 - ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

ラート、ボルニル（メタ）アクリラート；

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリラート、例えば 3 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリラート、3, 4 - ジヒドロキシブチル（メタ）アクリラート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリラート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリラート；

グリコールジ（メタ）アクリラート、例えば 1, 4 - ブタンジオール（メタ）アクリラート、エーテルアルコールの（メタ）アクリラート、例えばテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリラート、ビニルオキシエトキシエチル（メタ）アクリラート；及び

多価アクリラート、例えばトリメチロイルプロパントリ（メタ）アクリラートが属する。

【0027】

前に説明した（メタ）アクリラートに加えて、ポリ（メタ）アクリラートの製造には、前記のメタクリラートと共重合可能である他の不飽和モノマーも使用することができる。一般に、該化合物は、モノマーの質量に対して 0 ~ 40 質量%、有利には 0 ~ 20 質量%の量で使用され、その際、該モノマーは単独か又は混合物として使用することができる。これにはとりわけ、1 - アルケン、例えば 1 - ヘキセン、1 - ヘプテン；分枝したアルケン、例えばビニルシクロヘキサン、3, 3 - ジメチル - 1 - プロペン、3 - メチル - 1 - ジイソブチレン、4 - メチル - 1 - ペンテン；ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；スチレンモノマー、例えばスチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば - メチルスチレン及び - エチルスチレン、環にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエン及び p - メチルスチレン；ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレン及びテトラブロモスチレン；複素環式ビニル化合物、例えば 2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、3 - エチル - 4 - ビニルピリジン、2, 3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9 - ビニルカルバゾール、3 - ビニルカルバゾール、4 - ビニルカルバゾール、1 - ビニルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、3 - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール及び水素化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール及び水素化ビニルオキサゾール；ビニル - 及びイソプレニルエーテル；マレイン酸誘導体、例えばマレイン酸無水物、メチルマレイン酸無水物、マレインイミド、メチルマレインイミド；及びジエン、例えばジビニルベンゼンが属する。

【0028】

有利なポリ（メタ）アクリラートは、メチルメタクリラートを、重合すべきモノマーの全質量に対してそれぞれ少なくとも 20 質量%、特に少なくとも 60 質量%、特に有利には少なくとも 80 質量%有する混合物の重合により得ることができる。該ポリマーは、本発明の範囲内でポリメチルメタクリラートと呼称される。有利な成形材料は、例えば分子量又はモノマー組成物が異なる種々のポリ（メタ）アクリラートを含むことができる。

【0029】

ラジカル重合の種々の方法による上述のモノマーからの（メタ）アクリラート - ホモ - 及び/又はコポリマーの製造は、自体公知である。例えば、ポリマーは塊状 - 、溶液 - 、懸濁 - 又は乳化重合で製造することができる。塊状重合は例えばHouben-Weyl, Volume E2 0, Part 2 (1987), pp. 1145に記載されている。溶液重合に関する有用な指摘は、同文献の第 1156 頁以下に記載されている。懸濁重合技術についての説明は同文献の第 1149 頁以下に記載されており、また乳化重合は同文献の第 1150 頁以下に記載及び説明されている。

【0030】

さらに、有利な成形材料はポリ（メタ）アクリルイミドを含むことができる。該ポリ（メタ）アクリルイミドは式（I）

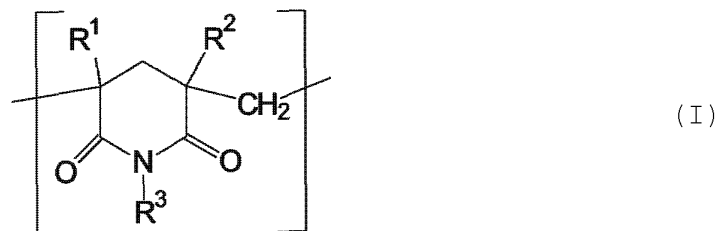
10

20

30

40

【化 1】



〔式中、
 R^1 及び R^2 は同じか又は異なって、水素又はメチル基であり、 R^3 は水素であるか、又は、20個までの炭素原子を有するアルキル - 又はアリール基を表す〕
 により表すことができる繰り返し単位を有する。

【0031】

有利に、構造式 (I) の単位は、ポリ (メタ) アクリルイミドの30質量%超、特に有利には50質量%超、極めて特に有利には80質量%超を占める。

【0032】

ポリ (メタ) アクリルイミドの製造は自体公知であり、例えば GB - PS 1 0 7 8 4 2 5、GB - PS 1 0 4 5 2 2 9、DE - PS 1 8 1 7 1 5 6 (= US - PS 3 6 2 7 7 1 1) 又は DE - PS 2 7 2 6 2 5 9 (= US - PS 4 1 3 9 6 8 5) に開示されている。

【0033】

さらに、該コポリマーは、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸と、特に1~4個のC原子を有する低級アルコールとのエステル、スチレン、マレイン酸又はその無水物、イタコン酸又はその無水物、ビニルピロリドン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンから生じる他のモノマー単位を含むことができる。環化が不可能であるか又は可能ではあるが極めて困難であるコモノマーの割合は、モノマーの質量に対して30質量%以下、有利には20質量%以下、特に有利には10質量%以下である。

【0034】

有利には、ポリ (N - メチルメタクリルイミド) (PMMAI) 及び/又はポリメチルメタクリレート (PMMA) を含む成形材料を使用することができる。ポリ (N - メチルメタクリルイミド) (PMMAI)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 及び/又は PMMAI - PMMA - コポリマーは、有利には、PMMAの部分的なシクロイミド化により製造される PMMAI 及び PMMA のコポリマーである。(PMMAの部分イミド化により製造される PMMAI は、通常、使用される PMMA の最大83%がイミド化されるように製造される。この場合に生じる生成物は PMMAI と呼称されるが、厳密には PMMAI - PMMA - コポリマーである)。PMMA も PMMAI 又は PMMAI - PMMA - コポリマーも、例えば Evonik Roehm 社より PLEXIGLAS 又は PLEXIMID の商標名で市販されている。例示的なコポリマー (PLEXIMID 8803) は、MMI 単位33%、MMA 単位54.4%、メタクリル酸単位2.6%及び無水物単位1.2%を有する。生成物並びにその製造は公知である (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, pp. 223; H. G. Elias, Makromolekuele, Huthig und Wepf Verlag Basel - Heidelberg - New York; US - PSS 2 1 4 6 2 0 9、4 2 4 6 3 7 4)。

【0035】

さらに、該成形材料はスチレン - アクリロニトリル - ポリマー (SAN) を含むことができる。特に有利なスチレン - アクリロニトリル - ポリマーは、重合すべきモノマーの全質量に対してそれぞれ、
 スチレン70~92質量%、
 アクリロニトリル8~30質量%、及び
 他のコモノマー0~22質量%

からなる混合物の重合により得ることができる。

【 0 0 3 6 】

耐衝撃性値を改善するために、該成形材料にシリコーンゴムグラフトコポリマーをブレンドすることができ、ここで、該コポリマーは、

該コポリマーの全質量に対して 0 . 0 5 ~ 9 5 質量%の、一般式 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ (ここで、 $x = 0 \sim 99.5$ モル%、 $y = 0.5 \sim 100$ モル%、 $z = 0 \sim 50$ モル%であり、R は 1 ~ 6 個の C 原子を有する同じか又は異なるアルキル - 又はアルケニル基、アリール基又は置換炭化水素基を意味する) に相当するオルガノシリコンポリマーからのコア a)、

該コポリマーの全質量に対して 0 ~ 94 . 5 質量%の、ポリジアルキルシロキサン層 b)、及び、

該コポリマーの全質量に対して 5 ~ 95 質量%の、有機ポリマーからのシェル c) から構成されており、

ここで、該コア a) はグラフト前にビニル基を含み、かつ該シェル c) は、アクリル酸エステルとメタクリラートとを含む混合物のラジカル重合により得ることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明による成形材料は、さらにアクリラートゴム変性剤を含むことができる。このようなアクリラートゴム変性剤は自体公知である。これはコア・シェル構造を有するコポリマーであり、その際、コア及びシェルは高い割合の上記(メタ)アクリラートを有する。ここで、有利なアクリラートゴム変性剤は組成の異なる 2 つのシェルを備えた構造を有している。

【 0 0 3 8 】

特に有利なアクリラートゴム変性剤は、とりわけ以下の構成を有する：

コア：コアの質量に対して少なくとも 90 質量%のメチルメタクリラート割合を有するポリマー。

シェル 1：一番目のシェルの質量に対して少なくとも 80 質量%のブチルアクリラート割合を有するポリマー。

シェル 2：二番目のシェルの質量に対して少なくとも 90 質量%のメチルメタクリラート割合を有するポリマー。

【 0 0 3 9 】

例えば、好ましいアクリラートゴム変性剤は、次の構成を有してよい：

コア：メチルメタクリラート(95 . 7 質量%)、エチルアクリラート(4 質量%)及びアリルメタクリラート(0 . 3 質量%)からのコポリマー。

S 1：ブチルアクリラート(81 . 2 質量%)、スチレン(17 . 5 質量%)及びアリルメタクリラート(1 . 3 質量%)からのコポリマー。

S 2：メチルメタクリラート(96 質量%)及びエチルアクリラート(4 質量%)からのコポリマー。

【 0 0 4 0 】

アクリラートゴム変性剤のコア対シェルの比は、幅広い範囲内で変動可能である。好ましくは、1つのシェルを有する変性剤の場合にはコア対シェルの質量比 K / S は 20 : 80 ~ 80 : 20、好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30 の範囲内であり、また、2つのシェルを有する変性剤の場合には、コア対シェル 1 対シェル 2 の比 K / S 1 / S 2 は 10 : 80 : 10 ~ 40 : 20 : 40、特に好ましくは 20 : 60 : 20 ~ 30 : 40 : 30 の範囲内である。

【 0 0 4 1 】

アクリラートゴム変性剤の粒度は、通常 50 ~ 1000 nm、好ましくは 100 ~ 500 nm、特に好ましくは 150 ~ 450 nm の範囲内であるが、これにより限定が行われるものではない。

【 0 0 4 2 】

耐衝撃性改良剤の製造はとりわけ EP - A 0 1 1 3 9 2 4、EP - A 0 5 2 2 3 5 1、

10

20

30

40

50

EP 0 528 196 A 1、EP - A 0 465 049 及び EP - A 0 683 028 に記載されている。欧州特許庁に 1983 年 12 月 31 日付けで出願された出願番号 83113259.2 の刊行物 EP - A 0 113924；欧州特許庁に 1991 年 6 月 26 日付けで出願された出願番号 92110610.0 の EP - A 0 522351；欧州特許庁に 1992 年 7 月 22 日付けで出願された出願番号 92112513.4 の EP 0 528 196 A 1；欧州特許庁に 1991 年 6 月 19 日付けで出願された出願番号 91305555.4 の EP - A 0 465 049；及び欧州特許庁に 1995 年 5 月 11 日付けで出願された出願番号 95107103.4 の EP - A 0 683 028 に記載されている耐衝撃性改良剤及びその製造法は、該刊行物を参照することにより開示のために本願明細書に組み入れられる。

10

【0043】

本発明の特別な観点の一つによれば、前述の添加剤を組み合わせ使用することができる。意想外にも、前述の耐衝撃性改良剤を組み合わせ使用することによって、成形材料から製造された成形体の室温（約 23℃）での卓越した耐衝撃性挙動を達成することができる。例えば弾性率又はビカー軟化温度といった機械的及び熱的特性は、極めて高いレベルに維持される。室温で類似のノッチ付衝撃強さをアクリラートゴム変性剤又はシリコンゴムグラフトコポリマーの使用によってのみ達成しようとすると、これらの値は明らかに低下する。

【0044】

本発明の特別な観点の一つによれば、シリコンゴムグラフトコポリマー対アクリラートゴム変性剤の質量比は 1 : 10 ~ 10 : 1、有利には 4 : 6 ~ 6 : 4 の範囲内であってよい。

20

【0045】

特別な成形材料は、成分 f 1 ~ f 4 の質量に対してそれぞれ、
f 1) ポリ（メタ）アクリラート 20 ~ 95 質量%、
f 2) スチレン - アクリロニトリル - ポリマー 0 ~ 45 質量%、
f 3) シリコンゴムグラフトコポリマー 5 ~ 60 質量%
f 4) アクリラートゴムをベースとする耐衝撃性改良剤 0 ~ 60 質量%、
及び常用の添加剤及び添加物からなる。

【0046】

さらに、重合すべき組成物、本発明により使用可能な成形材料ないし該成形材料から得ることができる成形体は、他の一般に公知の添加剤を含有することができる。前記添加剤には、とりわけ、分子量調節剤、離型剤、帯電防止剤、酸化防止剤、離型剤、難燃剤、潤滑剤、着色剤、流動性改善剤、充填剤、光安定剤、顔料、風解保護剤及び可塑剤が属する。

30

【0047】

添加剤は、通常の量で、即ち全材料に対して 80 質量%まで、有利には 30 質量%までの量で使用される。該量が全材料に対して 80 質量%を上回る場合には、プラスチックの特性、例えばその加工性が著しく損なわれることがある。

【0048】

本発明によりプラスチック成形材料において使用され得るホモポリマー及び/又はコポリマーの分子量 M_w の質量平均は、広い範囲内で変動することができ、ここで、この分子量は、通常、成形材料の用途及び加工方法に適合される。しかし一般的には、該分子量は 20000 ~ 1000000 g / モル、好ましくは 50000 ~ 500000 g / モル、特に好ましくは 80000 ~ 300000 g / モルの範囲内であるが、これにより限定が行われるものではない。分子量は、PMMA 標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

40

【0049】

有利な成形材料ないし該成形材料から製造された成形体は、ISO 527 による（1 m / 分で）、1200 MPa 以上、有利には 1600 MPa 以上の弾性率を示す。さらに

50

、本発明により着色された成形材料ないし該成形材料から製造された成形体は、ISO 179による 10 kJ/m^2 以上、有利には 15 kJ/m^2 以上のシャルピー衝撃強さを示し得る。

【0050】

さらに、DIN 53455 - 1 - 3による(1 mm/分で)、55以上、有利には60以上の引張強さを有するプラスチックが生じ得る。

【0051】

上述の成形材料は、本発明の特別な観点の一つによれば、有利には連続重合法により得ることができる。このような方法は、とりわけ独国特許出願公開DE 44 24 300 A 1において説明されている。独国特許庁に1994年7月9日付けで出願番号P 44 24 300 . 6で出願された刊行物DE 44 24 300 A 1において説明されている、熱可塑性プラスチック成形材料の製造法は、該刊行物を参照することにより開示のために本願明細書に組み入れられる。該方法において、ポリマーは押出機中で製造又は後処理される。この場合、残留モノマーを反応混合物から除去した後に水性リキッドカラーを押出機に導入することができる。それに応じて意外にも、本発明による方法によって、プラスチックを繰り返し溶融させる必要なくプラスチックを容易かつ廉価に着色することが可能となる。さらに、これにより特に着色プラスチック材料を廉価に得ることができ、それというのも、製造及び着色を押出機内で行うことができるためである。ここで返送されるモノマー流は、意外にも、色素の残分を極めてわずかに含むか、有利には含まないため、色替えを煩雑な洗浄プロセスなしに行うことができる。

【0052】

もう一つの観点によれば、使用可能な成形材料は、有利には溶液重合法により得ることができる。「溶液重合」という概念は当業界で一般に公知であり、ここで、このような方法は前述の従来技術において記載されている。この場合、溶剤残分を反応混合物から除去した後に水性リキッドカラーを添加することができる。

【0053】

前述の成形材料は、水性リキッドカラーで着色される。水性リキッドカラーとは、水を含む着色剤である。該着色剤は溶液又は分散液として存在しており、その際、水性分散液が好ましい水性リキッドカラーである。「リキッドカラー」という概念は、着色剤が標準状態(25、1013ミリバール)で流動性であることを明示している。有利な水性リキッドカラーは、DIN EN ISO 2555に従って25で測定して(ブルックフィールド)、0.5 ~ 2000 mPas、有利には10 ~ 1500 mPas、極めて特に有利には100 ~ 600 mPasの範囲内の動的粘度を示す。該粘度は、水の割合及び場合により色素粒子の粒度によって、簡単に調節可能である。

【0054】

水性リキッドカラー中の水の割合は、5 ~ 95質量%の範囲内、有利には20 ~ 80質量%の範囲内、特に有利には40 ~ 60質量%の範囲内である。

【0055】

このようなリキッドカラーは、とりわけ米国特許庁(USPTO)に2000年4月7日付けで出願番号09/545014で出願された前述の刊行物US 6,649,122 B1に記載されており、ここで、該刊行物に記載されているリキッドカラー及びその製造は、該刊行物を参照することにより開示のために本願明細書に組み入れられる。

【0056】

水に加え、該リキッドカラーは通常少なくとも1の色素を含む。色素とは、DIN 55943によれば、色を付与する全ての物質の総称である。色を付与する物質には、とりわけ可溶性染料及び無機又は有機顔料が属する。該色素は、単独で、又は2以上の混合物として使用することができる。特に、有機着色顔料と可溶性有機染料との混合物を使用することができる。さらに、無機着色顔料及び有機着色顔料を含む混合物を使用することができる。さらに、無機着色顔料に対して付加的に可溶性有機染料を含有する混合物を使用することができる。さらに、可溶性染料と無機顔料と有機顔料とを含む混合物が有利であ

る。上述の色素は、とりわけKirk Orthmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, vol. 19, pp. 1-78及びUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Edition on CD-ROMにおいて説明されている。

【0057】

有利な有機着色顔料には、とりわけアゾ色素及びジアゾ色素、フタロシアニン、ペリレン、メチン及びアントラキノンが属する。

【0058】

有機可溶性染料についての例は、とりわけアントラピリミジン、キノフタロン、ペリノン又はモノアゾ染料、例えばThermoplastot^(R) 454、Thermoplast BLACK X70^(R)、Macrolexgelb^(R) G、Sandoplast^(R) Red G又はSolvaperm^(R) Red Gである。

10

【0059】

有利な無機顔料は、とりわけ、クロム酸亜鉛、硫化カドミウム、酸化クロム、ウルトラマリン顔料及び金属フレーク、さらにBaSO₄及びTiO₂、並びにカーボンブラックである。

【0060】

色素の量は、水性リキッドカラーの全質量に対して0.1質量%～80質量%、有利には0.5質量%～50質量%、極めて特に有利には10質量%～40質量%の範囲内であってよい。

【0061】

色素対水の質量比は広い範囲であってよく、その際、色素の割合が高すぎる場合には、色素をプラスチック成形材料中に分配する際に、及び、プロセスを実施する際に、例えば弁内でのカラーの沈積により問題が生じ得る。色素の割合が少なすぎる場合には、プラスチック材料へ供給する際の体積が大きすぎてしまい、かつ、例えば脱気部を通じて押出機から排出できる水の量が比較的多量になってしまう。一般に、色素対水の質量比は50:1～1:50、有利には10:1～1:10の範囲内、極めて特に有利には5:1～1:5の範囲内である。

20

【0062】

色素に応じて、該水性リキッドカラーは、界面活性物質又は界面活性剤とも呼称される分散剤を1以上含有することができる。有利な分散剤には、とりわけ、例えばSokalan HP 50の名称でBASF社より入手可能なポリビニルピロリドン；イオン性基を有するポリアクリレート（ここで、特に該ポリアクリレートのアルカリ金属塩を使用することができる）；殊にアルカリ金属塩又は鉄塩として使用することができるリグノスルホナート、縮合したナフタレンスルホナート、及び、有利にアルカリ金属塩の形で使用可能であるナフタレンスルホナートが属する。

30

【0063】

イオン性基を有するポリアクリレートは、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリレートから誘導されている単位を含むポリマーである。ポリアクリレート中に含まれるイオン性基は、エステル基の鹼化により、又は酸基を有するモノマー、有利には（メタ）アクリル酸の使用により得ることができる。該モノマーは前に説明されているため、該開示が参照される。

40

【0064】

有利な分散剤には、殊に、非イオン性界面活性剤、例えば、有利には8～40のエチレンオキシド - ないしプロピレンオキシド単位を有するエチレンオキシド / プロピレンオキシド - コポリマー、有利にはブロックコポリマー、及び、親水性基、特にポリアルキレングリコール基を有するポリアクリレートが属する。

【0065】

分散剤として好適な親水性基を有するポリアクリレートは、（メタ）アクリレートから誘導された単位を含む。「親水性基」という概念は、該基が水との相溶性を生じさせることを意味する。ここで特に、親水性をもたらす非イオン性基が挙げられる。該基は特に、水に可溶性であるか又は水中に分散可能であるモノマーから誘導されている。これには特

50

に、１以上のヒドロキシ基を有するモノマー、特にヒドロキシアルキル（メタ）アクリラート、又は、ポリアルキレングリコール基を有するモノマーが属する。

【００６６】

分散剤として好適な特に有利なポリアクリラートは、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートから誘導されている単位を含む。

【００６７】

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートは、（メタ）アクリラート基の他にポリアルキレングリコール基を有するモノマーである。該モノマーの製造は、とりわけ欧州特許庁に２００５年９月２日付けで出願番号 P C T / E P 2 0 0 5 / 0 0 9 4 6 6 で出願された W O 2 0 0 6 / 0 2 4 5 3 8 ; 及び、米国特許庁（U S P T O）に２００４年 5 月 2 0 日付けで出願番号 P C T / U S 2 0 0 4 / 0 1 5 8 9 8 で出願された W O 2 0 0 5 / 0 0 0 9 2 9 に説明されており、ここで、開示のために該刊行物が参照され、かつ該刊行物に記載されているポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラート及びその製造法は本願に組み入れられる。ヒドロキシ基を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートは、（メタ）アクリル酸とエポキシドとの反応により得ることができる。さらに、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートは、アルキル（メタ）アクリラートとアルコキシポリアルキレングリコール、特にメトキシポリアルキレングリコールとのエステル交換により得ることができる。

【００６８】

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートの質量平均分子量は、G P C により測定して、有利には 5 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / モルの範囲内、特に有利には 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g / モルの範囲内にある。

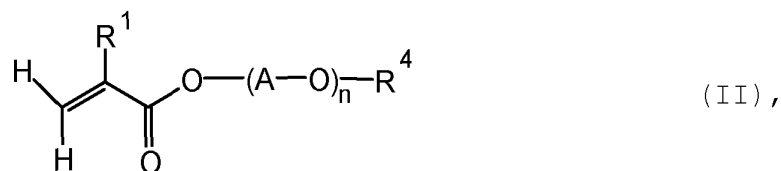
【００６９】

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートの製造に有利なポリアルキレングリコールには、特にポリ - C₂ ~ C₄ - アルキレングリコール化合物が属する。ポリ - C₂ ~ C₄ - アルキレングリコール化合物（度々ポリ - C₂ ~ C₄ - アルキレンオキシド又はポリ（オキシ - C₂ ~ C₄ - アルキレン）化合物とも呼称される）とは、C₂ ~ C₄ - アルキレングリコールから誘導されている、複数の、通常は少なくとも 3、しばしば少なくとも 5、特に少なくとも 10 でかつ通常 500 以下、しばしば 400 以下の、例えば 10 ~ 300、特に 10 ~ 200 の繰り返し単位を有する、オリゴマーないし高分子のポリエーテルであると解釈される。該化合物は直鎖又は分枝鎖であってよい。

【００７０】

有利なポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートは、一般式（I I）

【化 2】



[式中、

n は繰り返し単位の数を示しており、通常は 3 ~ 500 の範囲内、特に 5 ~ 400 の範囲内、特に有利には 10 ~ 300 の範囲内、極めて特に有利には 10 ~ 200 の範囲内の数を表し、A は C₂ ~ C₄ - アルキレン、例えば 1, 2 - エタンジイル、1, 3 - プロパンジイル、1, 2 - プロパンジイル、1, 2 - ブタンジイル又は 1, 4 - ブタンジイルを表し、R¹ は水素又はメチルを表し、R⁴ は水素、又は、有利には 1 ~ 10 の C 原子、特に 1 ~ 4 の C 原子を有するアルキル、フェニル、ベンジル、有利には 1 ~ 10 の C 原子を有するアシル（= C（O）- アルキル）、S O₃ H 基又は P O₃ H₂、特に C₁ ~ C₁₀ - アルキル、特に有利には C₁ ~ C₄ - アルキル、特にメチル又はエチルを表す]

により記述することができる。

【0071】

特に有利に使用可能な（ポリ - $C_2 \sim C_4$ - アルキレングリコール）モノ（メタ）アクリル酸エステルは、式（II）における繰返し単位 A - O の少なくとも 50 質量%、有利には少なくとも 70 質量%、特に少なくとも 90 質量%、特に全てが、エチレングリコールないしエチレンオキシドから誘導されていることを特徴とする。それに応じて、有利には、式（II）における単位 A - O の少なくとも 50 質量%、特に少なくとも 70 質量%、極めて特に有利には少なくとも 90 質量%、特に全てが、 $CH_2 - CH_2 - O$ を表す。本発明のもう一つの有利な実施態様によれば、使用されるポリ - $C_2 \sim C_4$ - アルキレングリコール化合物 P 中の繰返し単位の少なくとも 50 質量%、有利には少なくとも 70 質量%、特に少なくとも 90 質量%、特に全てが、プロピレングリコールないしプロピレンオキシドから誘導されていてよい。

10

【0072】

有利なポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートには、特に、上述の式（II）の基 R としてのアルコキシ基を特徴とする、アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートが属する。ここで特に、MPEG - （メタ）アクリラートとも呼称されるメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリラートが特に有利である。

【0073】

意想外の利点は、特に分散剤として好適なポリアクリラートにより達成されることができ、該ポリアクリラートは、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラートから誘導されている単位を、該ポリアクリラートの製造に使用されたモノマーの質量に対して 0

20

. 1 ~ 90 質量%、特に有利には 1 ~ 50 質量%、極めて特に有利には 5 ~ 30 質量% 有している。

【0074】

前に説明されたポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリラート単位の他に、有利なポリアクリラートは、それを用いることでさらなる所望の特性、特に、着色すべきプラスチック成形材料中に含まれているポリマーとの高い相容性を達成し得るようなモノマーを有する。それに応じて、該ポリアクリラートは、スチレンモノマー、（メタ）アクリラート又は他のモノマーから誘導されている単位を含むことができる。

【0075】

該ポリアクリラートの製造はラジカル重合法により行うことができ、ここで、特に溶液重合、塊状重合又は乳化重合が挙げられる。これらは、Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Editionにおいて説明されている。

30

【0076】

ポリアルキレングリコール基を有するポリアクリラートは、例えばEFKA^(R) - 4550の商標でCiba Specialty Chemicals社より市販されている。該ポリマーは、本質的にモノマー - メチルスチレン、2 - エチルヘキシルアクリラート及びMPEG - メタクリラートからなる。

【0077】

有利に、分散剤、有利には親水性基で変性されたポリアクリラートは、1 ~ 99 質量%、有利には 20 ~ 80 質量%、極めて特に有利には 48 質量% ~ 52 質量%の作用物質含

40

分を有する水溶液の形で使用することができる。

【0078】

分散剤、有利にはポリアクリラートの量は、水性リキッドカラーの全質量に対して、1 ~ 90 質量%、有利には 5 質量% ~ 50 質量%、特に有利には 5 ~ 30 質量%であってよい。

【0079】

水対分散剤の質量比は、有利には 100 : 1 ~ 1 : 5、特に有利には 10 : 1 ~ 1 : 2 の範囲内であり、極めて特に有利には 8 : 1 ~ 2 : 1 の範囲内であってよい。

【0080】

色素対分散剤の質量比は、有利には 100 : 1 ~ 1 : 5、特に有利には 10 : 1 ~ 1 :

50

1 の範囲内、極めて特に有利には 5 : 1 ~ 2 : 1 の範囲内であってよい。

【 0 0 8 1 】

前に説明された親水性基を有するポリアクリレートは、pH 値に依存しない分散剤として、水性塗装系及び顔料濃縮物において顔料解凝集のために使用することができる。

【 0 0 8 2 】

本発明により使用可能なリキッドカラーは、例えば、成分の混合及び引き続く分散により製造することができる。

【 0 0 8 3 】

本発明によれば、水性リキッドカラーは溶融したプラスチック成形材料に添加される。「溶融したプラスチック成形材料」という概念は、熱可塑性状態にある成形材料を表す。それに応じて、該プラスチック成形材料は、該プラスチック成形材料の熱可塑性加工を可能にする温度を有する。ここで、厳密な温度は使用されるプラスチックに依存し、特にポリマーの種類及び分子量に依存する。有利に、溶融したプラスチック成形材料は 80 ~ 350 、有利には 160 ~ 330 、特に有利には 190 ~ 285 の範囲内の温度を有することができる。

【 0 0 8 4 】

プラスチック溶融物へのリキッドカラーの導入は、この導入に好適ないかなる装置において行われてもよく、ここで、該装置には例えばスタティックミキサー又は押出機が含まれる。

【 0 0 8 5 】

有利には、該方法を実施するために押出機を使用することができる。「押出機」という概念は、通常、スクリーコンベアの機能原理により固体ないし高粘度の材料を開口部から押し出す搬送装置であると解釈される。このような装置は久しい以前から公知であり、例えば Chris Rauwendaal : Polymer-Extrusion, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1986, ISBN 3-446-14196-0, USA: ISBN 0-02-947500-7 に記載されている。

【 0 0 8 6 】

例えば、一軸スクリー - 又は二軸スクリー押出機を使用することができる。ここで、好適な押出機スクリー、特にその形状を、相応する方法技術的課題、例えば、取込み、搬送、均質化、溶融及び圧縮に基づいて選択しかつ適合させることは、当業者の一般知識に属する。

【 0 0 8 7 】

スクリー押出機の実施形態において、有利にシリンダー温度は 50 ~ 350 の範囲内に設定される。取込み領域において、例えば前に説明された成形材料をペレットの形で供給することができる。本発明の特別な観点の一つによれば、さらに、着色すべきポリマーを含む反応混合物も添加できる。通常、該反応混合物は、モノマー及び/又は溶剤の本質的割合を含む。取込み領域の後には材料を溶融及び均質化させる帯域が続き、この後に排出領域(ダイ)が続く。

【 0 0 8 8 】

さらに、溶融物から、均質化の前、間又は後に、易揮発性分を、常圧で又は真空の印加下で脱気することにより除去することができる。ここで、押出機は 1 以上の脱気帯域を有することができる。ここで有利には、脱気のうち 1 つを均質化の領域内か又は均質化の後に行うことができる。

【 0 0 8 9 】

有利な一実施態様によれば、プラスチック成形材料を、脱気帯域の後に水性リキッドカラーと混合することができる。押出機が複数の脱気帯域を有している場合には、リキッドカラーを有利には最後の脱気帯域の後に導入することができる。

【 0 0 9 0 】

リキッドカラーをプラスチック溶融物に導入するのに必要な液体配量は、有利に弁を通じて行うことができる。殊に、溶融物がカラー供給管路へと押し戻されるのを防ぐ噴射弁を備えた装置が特に重要である。例えば、該弁は可変の環状ギャップを有することができ

10

20

30

40

50

、該ギャップによりカラー供給管路におけるフィード圧を調節することができる。この場合、該圧力を、供給管路内に設けられたポンプにより保持することができる。さらに、弁は圧力保持弁の形で形成されていてよい。該弁は有利には、生じるデッドスペースが出来る限りわずかとなるように構成されていてよい。このことは、例えば、弁の端部が押出シリンダーの内壁と同一平面上にシールを形成することによって達成することができる。

【 0 0 9 1 】

本発明の特別な観点の一つによれば、カラー組成物中に含まれる水の早期の蒸発を防ぐために、カラー供給管路は特に押出機の領域内で冷却可能となるように構成されていてよい。これは、例えば公知の冷却要素、例えば熱交換器又はペルティエ素子により行うことができる。

10

【 0 0 9 2 】

成形材料に施与される水性リキッドカラーの量は、カラー供給管路内に設けられている第一のポンプの搬送性能により調節することができる。該ポンプは、例えば歯車ポンプとして、又はピストンダイアフラムポンプとして構成されていてよい。有利に、該ポンプの搬送性能は質量流量計により調節することができ、その際、予定量はポンプの性能出力によって測定量に適合される。ポンプの搬送性能は、その構成に応じて、例えばポンプを運転する回転数により調節することができる。カラー供給管路内の圧力は圧力センサで測定することができ、ポンプの調節により、又は実施態様に依りて、弁開口部、例えば環状ギャップのバリエーションにより調節することができる。

【 0 0 9 3 】

20

成形材料に施与する水性リキッドカラーの量を調節する際に、特に、質量流量が流れ方向で見て第一のポンプの前又は後で測定される制御回路によって、意想外の利点を達成することができる。有利に、質量流量はコリオリ質量流量計を用いて測定することができる。

【 0 0 9 4 】

水性リキッドカラーの量を制御し得る精度に関する更なる改良は、水性リキッドカラーを第一のポンプの吸込み領域に供給する第二のポンプにより達成することができる。このために、例えば、有利には圧力空気により運転されることのできるメンブレンポンプが使用可能である。2つのポンプ間には、有利には、粗いカラー粒子を阻止する1以上のフィルターが設けられていてよい。フィルター交換の間に中断なしの運転を保証する切り替え可能なフィルターによって、特別な利点が達成される。

30

【 0 0 9 5 】

特に、溶融したプラスチック成形材料及びリキッドカラーの質量流量を搬送及び配量するための装置及び設備は、有利には、この質量流量の変動が出来る限り低く保たれるように構築されている。有利に、質量流量の平均値からの偏差は、せいぜい10%、特に有利にはせいぜい5%である。

【 0 0 9 6 】

加工すべき成形材料に対して、他の液体添加剤を1以上の更なる別個の液体配量により添加することができる。所望の場合には、固体添加物を、溶解又は懸濁させて、もしくは、有利には投入帯域か又は投入帯域の後に続く帯域のうちの1つに存在する付加的な固体配量装置を用いて、添加することができる。固体添加物を添加する場合、側方に取り付けられたスクリュ配量部が設けられていてよい。

40

【 0 0 9 7 】

場合により溶融物の均質化を、有利には混練ブロックの使用により行うことができる。溶融 - 及び均質化領域において、有利に温度プロファイルは160 ~ 330、特に有利に190 ~ 285の範囲内に調節される。排出領域において、温度は有利には220 ~ 300の範囲内である。本発明による方法を実施する際に、押出機の加熱帯域の調節に関して、特に有利には、投入帯域からダイまでの上昇する温度プロファイルが用いられる。ここで、使用される温度プロファイルは使用されるポリマーに応じて変化する。

【 0 0 9 8 】

50

例えば、押出機の均質化領域内での最大のシリンダー温度は、ポリメチルメタクリレートの場合には220～285であり、ポリマーメタクリルイミドの場合には250～330である。ここで、上記温度はシリンダー温度に関するものであり、熱電対、例えばFeCuNiタイプL又はタイプJ、PT 100温度計又はIR温度計を用いて測定することができる。

【0099】

例えば水性リキッドカラーの導入後の均質化を改善するために、押出機は他の内部構造体を含むことができる。とりわけ、スタティックミキサー又は均質化帯域が、フィード部の後に設けられていてよい。しかしながら延長された帯域は、色替えの際に増大した廃物を招く。

【0100】

本発明の特別な観点の一つによれば、押出機には、流れ方向で見て水性リキッドカラーのためのフィード部の後に、不純物を阻止するメルトフィルターが設けられていてよい。意想外にも、このようなメルトフィルターはスタティックミキサーの作用を示す。フィルターインサートのメッシュ幅は、例えば5～300μm、有利には例えば10～150μmであってよい。

【0101】

相応するダイ、例えばフラットダイ、環状ダイ又はプロファイルダイの使用により、本発明による方法を用いて直接成形体を製造することが可能である。この方法で、成形体、例えば平面状の箔、シート、異形品又は他の成形体を製造することができる。該成形体は、押出機のダイを去った後に、当業者に公知の方法により冷却される。有利にペレットが製造される。製造されたペレットを後接続されたユニットにおいて後加工し、種々の厚さの射出成形品及び押出成形品とすることができる。

【0102】

さらに、本発明による方法を実施するための特に有利な装置を、添付の図1をもとに詳説する。

【0103】

図1は、水性リキッドカラーを用いて着色プラスチック成形材料を製造するのに好適な有利な装置の概略図であるが、これにより制限が行われるものではない。

【0104】

図1に示すプラスチック成形材料の着色のための装置は、押出機1を含んでおり、該押出機1において、フィード部2を通じて、連続運転した重合からのモノマー残分を含むポリマー組成物が導入される。該モノマー残分は、押出機1から脱気帯域E Z 1、3 a、3 b及び3 cを通じて引き出すことができる。本実施態様において、押出機中に存在する組成物は種々の圧力で脱気され、その際、脱気帯域3 cは真空下に運転される。脱気帯域3 cの後に、押出機1は、水性リキッドカラー用のフィード部4を有している。該押出機1内にはもう1つの供給管路5が設けられており、該供給管路5を通じて例えば他の添加剤、例えば安定剤及び/又は離型剤を成形材料に供給することができる。ここで、溶融物は加熱された溶融管6を通じて押出機から引き出され、スクリーンチェンジャー（示されていない）を通じてストランド押出機（示されていない）に供給される。

【0105】

フィード部4は、押出機シリンダー中で下方から延びる孔の形で、ねじなしに構築されている。噴射弁7はシリンダーにねじで取り付けられた金属ブロックと一緒に押出機に接続されており、弁の端部はシリンダーの内壁と同一平面上にシールを形成している。これにより、デッドスペースのない配量を達成することができる。

【0106】

ここで噴射弁7は環状ギャップを含んでおり、該環状ギャップを通じて水性リキッドカラーを押出機1に導入することができる。本実施態様において、環状ギャップの幅は調節可能である。噴射弁7は供給管路8と接続されており、該供給管路8を通じて水性リキッドカラーが噴射弁7に供給される。供給管路8内には安全弁9が設けられている。ここで

10

20

30

40

50

、供給管路 8 内の水性リキッドカラーの圧力は、第一のポンプ 10 を通じて保たれる。本装置において、リキッドカラーの量を調節部により正確に制御することができる。調節部は、質量流量測定器 13（示されているように、ポンプ 10 の吸込み側、及び、十分な耐圧設計の場合にはポンプ 10 の圧縮側で、管路 8 に取り付けられていてよい）を通じて質量流量を検出して、ポンプ駆動部 11 の回転数を調節し、それにより所定の配量を保持する。さらに、ポンプ 10 の圧縮側の配量圧力を、圧力センサ 12 b により検出する。所定の圧力基準からずれた場合には、噴射弁 7 を閉じるか、又はポンプ駆動部 11 の回転数を変化させる。さらに、ポンプ 10 の吸込み側の進入圧力を、圧力センサ 12 c により検出する。該圧力センサ 12 c は、フィルターユニット 16 a ないし 16 b の後の圧力を示す。所定の値を下回った場合には、使用したフィルターユニットが閉塞している。その場合、別のフィルターユニットに切り替えねばならず、かつ、閉塞したフィルターユニットを交換又は洗浄しなければならない。さらに、本装置は第二のポンプ 14 を有しており、該ポンプ 14 は、水性リキッドカラーを貯蔵容器 15 から第一のポンプ 10 の吸込み領域へと搬送する。該貯蔵容器には、沈降を防ぐために攪拌機が備えられていてよい。交互に運転される 2 つの装入容器を使用することもできる。ここで、第二のポンプ 14 と質量流量測定器 13 との間の領域に、二つの切り替え可能なフィルターユニット 16 a 及び 16 b が設けられている。

10

【0107】

本発明による方法の有利な一実施態様によれば、水性リキッドカラーは圧力下に押出機に導入される。有利に、水性リキッドカラーが押出機に供給される圧力は、0.1 ~ 200 パール（ゲージ圧）の範囲内、特に有利には 5 ~ 70 パール（ゲージ圧）の範囲内、極めて特に有利には 10 ~ 50 パール（ゲージ圧）の範囲内であってよい。該圧力は、特に、リキッドカラーのための供給管路内で噴射弁 7 の前でかつ第一のポンプの後に設けられている圧力センサにより測定することができる。

20

【0108】

押出機中でリキッドカラーのフィード部の領域内で保たれている圧力と、リキッドカラーを導入する圧力との差が、0.1 ~ 100 パールの範囲内、特に有利には 5 ~ 50 パールの範囲内である方法は、特に重要である。押出機中のフィード部の領域内での圧力は、この場所に設けられた圧力センサにより測定することができる。

【0109】

押出機中のフィード部の領域内での圧力は、例えば 200 ミリパール ~ 10 パールの範囲内、有利には 0.8 パール ~ 3 パール（絶対）の範囲内であってよい。

30

【0110】

有利には、フィード部での成形材料の温度は 180 ~ 330 の範囲内、特に有利には 220 ~ 285 の範囲内である。ここで、上記温度は押出機シリンダー温度に関するものであり、熱電対、例えば FeCuNi タイプ L 又はタイプ J、PT 100 温度計又は IR 温度計を用いて測定することができる。

【0111】

特に、フィード部での温度及び圧力が、水が平衡状態でガス状である値を示すことによって、意想外の利点が達成され得る。この値は、押出機中での圧力及び温度に関するものである。この方法により、特に、極めて長時間にわたり装置を中断なしに運転させることができる。

40

【0112】

本発明により、着色された成形材料が製造され、その際、プラスチック成形材料は水性リキッドカラーで着色される。水性リキッドカラー対プラスチック成形材料の質量比は、広範囲であってよい。有利には、水性リキッドカラー対プラスチック成形材料の質量比は、10 : 100 ~ 0.001 : 100、特に有利には 2 : 100 ~ 0.01 : 100 の範囲内であってよい。該比は、フィード部の領域におけるプラスチック成形材料の質量に関するものであり、その際、該比は質量流量から導出することができる。

【0113】

50

以下に、本発明を実施例に基づき、これにより制限することなく説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 4 】

【図 1】水性リキッドカラーを用いて着色プラスチック成形材料を製造するのに好適な有利な、本発明による装置の概略を示す図。

【実施例】

【 0 1 1 5 】

実施例 1

図 1 による装置において、一軸スクリュウ押出機中に、6 日間にわたり、P M M A ポリマー 1 0 8 t と未反応モノマーとを含むポリマー混合物 2 1 6 t を供給した。最初の三つの脱気帯域を大気圧で運転し、四番目を 2 0 0 ミリバール（絶対）の圧力で運転した。脱気帯域から得られるモノマーを凝縮し、ポリメチルメタクリラートの製造に使用した。

10

【 0 1 1 6 】

噴射弁として、Phoenix社製の蛇腹部材を備えたタイプ230 DN2、PN 400の噴射弁を使用した。フィード部における押出機内部の圧力はほぼ大気圧に相応しており、その際、温度は約 2 6 0 であつた。フィード部に、毎時 7 5 0 k g の成形材料を導入した。フィード部に、水性リキッドカラーを毎時 5 3 5 g で圧力 2 0 バールで供給した。水性リキッドカラーとして、分散剤としてのポリアクリレート（Ciba Specialty Chemicals社よりEFKA^(R) 4550の商標で市販されている）2 0 質量%、脱塩水 3 9 . 3 3 質量%、消泡剤（BYK Additives and Instruments社よりByk^(R) 024の商標で市販されている；ポリシロキサンベースの消泡剤）0 . 6 質量%、Thermoplastrot^(R) 454 3 1 . 7 4 質量%及びMacrolexgelb^(R) G 8 . 2 6 質量%及び防腐剤（Ebotec^(R) MT 15）0 . 0 7 質量%を含有する組成物を使用した。

20

【 0 1 1 7 】

供給の制御を図 1 に示されている配置で行い、その際、Lewa社よりFCMk 1の名称で入手可能な高圧ポンプ（ポンプ 1 0 ）及びAlmatec社よりTyp A 08 UTTの名称で入手可能な圧縮空気運転式メンブレンポンプ（ポンプ 1 4 ）を使用した。フィルターのメッシュ幅は 5 0 μ m であつた。圧力センサとして、Wika社より入手可能なIS10を使用した。管路 8 中の流量を、Endress+Hauser社よりPromass 83Fの名称で入手可能なコリオリ質量流量計を用いて測定した。

30

【 0 1 1 8 】

該装置は、6 日間にわたって中断なしに、障害が生じることなく運転可能であつた。着色された成形材料は、極めて狭い表色内にとどまる卓越した色分布を示していた。

【 0 1 1 9 】

色を表すために x、y 座標を用いた標準表色系（D I N 5 0 3 3、第 3 部）及び光透過率を用い、ここで、これらの値の測定を D I N 5 0 3 3、第 4 部及び第 7 部により行った。

【 0 1 2 0 】

着色された成形材料の通常の規定は、X 座標 0 . 6 7 2 2 ~ 0 . 6 7 6 4 の範囲内、Y 座標 0 . 3 2 2 8 ~ 0 . 3 2 6 5 の範囲内及び透過率 2 5 . 2 ~ 2 7 . 2 % の範囲内が予定される。

40

【 0 1 2 1 】

全製造時間にわたり、一定の時間間隔で約 1 1 0 個の試料を採取した。X 座標の最大値は約 0 . 6 7 5 0 であり、最小値は約 0 . 6 7 3 2 であつた。Y 座標の最大値は約 0 . 3 2 5 4 であり、最小値は約 0 . 3 2 3 8 であつた。透過率の最大値は約 2 6 . 5 % であり、最小値は約 2 5 . 6 % であつた。

【 0 1 2 2 】

上記の値は、単に、予定された規定が満足されるのみではないことを示している。そればかりか、本質的により狭い許容差を保持することができた。それに応じて、本方法により、慣用の方法によってはほとんど達成し得ないような極めて厳密な色の許容差が実現可

50

能である。

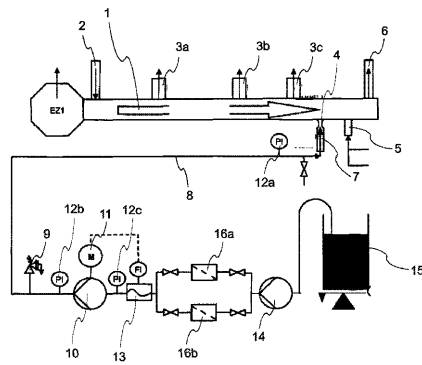
【符号の説明】

【 0 1 2 3 】

1 押出機、 2 フィード部、 3 a 脱気帯域、 3 b 脱気帯域、 3 c 脱気帯域、 4 水性リキッドカラー用のフィード部、 5 供給管路、 6 溶融管、 7 噴射弁、 8 供給管路、 9 安全弁、 10 第一のポンプ、 11 ポンプ駆動部、 12 a 圧力センサ、 12 b 圧力センサ、 12 c 圧力センサ、 13 質量流量測定器、 14 第二のポンプ、 15 貯蔵容器、 16 a フィルターユニット、 16 b フィルターユニット、 E Z 1 脱気帯域

【図 1】

Figure 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 33:04

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (74)代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 アンドレアス クルーゲ
ドイツ連邦共和国 オーベアツハウゼン ローベアト・シューマン シュトラーセ 1 3
- (72)発明者 ズィーモン ベヒト
ドイツ連邦共和国 ニッダタール・アッセンハイム ビーンガーテンヴェーク 1 4
- (72)発明者 トルステン ゴルトアッカー
ドイツ連邦共和国 ロスドアフ アム ビアケーエ 5
- (72)発明者 トーマス ヴィック
ドイツ連邦共和国 フレアスハイム・ダルスハイム フィリップ フォン フレアスハイム シュ
トラーセ 5
- (72)発明者 ミヒャエル ユツュス
ドイツ連邦共和国 オツベアク ハッセルガッセ 4 7
- (72)発明者 ウアズラ ゴルヒャート
ドイツ連邦共和国 ディーブアク ゲー . - フォン・フェヒエンバッハ・シュトラーセ 1 6 ベ
ー
- (72)発明者 クラウス シュルテス
ドイツ連邦共和国 ヴィースパーデン プラッターシュトラーセ 5 1

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 特開平05 - 1 6 9 5 1 5 (J P , A)
特表2 0 0 7 - 5 0 8 9 6 1 (J P , A)
米国特許第0 6 6 4 9 1 2 2 (U S , B 1)
実開平0 1 - 1 3 2 7 2 4 (J P , U)
国際公開第2 0 0 9 / 0 4 0 1 8 9 (W O , A 1)
米国特許第0 5 2 3 6 6 4 5 (U S , A)
実開昭6 3 - 1 0 8 7 1 7 (J P , U)
欧州特許出願公開第0 1 8 4 7 3 7 3 (E P , A 1)
特開平0 6 - 2 2 8 3 2 4 (J P , A)
国際公開第2 0 0 9 / 0 3 7 1 1 8 (W O , A 1)
米国特許第0 3 7 5 4 7 3 4 (U S , A)
米国特許第0 3 9 1 7 5 0 7 (U S , A)

特開昭50 - 143861 (JP, A)
特開平06 - 047789 (JP, A)
特開平08 - 104712 (JP, A)
特表2008 - 536983 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B	7 / 38
B29B	7 / 04
B29C	47 / 10
C08J	3 / 20