

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

295 576

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-1967**
(22) Přihlášeno: **15.01.2002**
(30) Právo přednosti: **18.01.2001 DE 2001/10102019**
(40) Zveřejněno: **12.11.2003**
(**Věstník č. 11/2003**)
(47) Uděleno: **29.06.05**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **17.08.2005**
(**Věstník č. 8/2005**)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/000310**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/057341**

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl. ?

C 08 J 3/22
C 09 B 67/00
C 08 F 220/18

(73) Majitel patentu:

CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, DE

(72) Původce:

Balent Robert, Frankfurt am Main, DE
Beck Dietmar, Bad Soden, DE
Ohleier Heinfred, Kelsterbach, DE

(74) Zástupce:

JUDr. Miloš Všetečka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

Práškové pigmentové přípravky pro barvení fólií

(57) Anotace:

Práškový pigmentový přípravek, obsahující pigment dispergovaný v akrylátové pryskyřici, kde akrylátová pryskyřice má střední molekulovou hmotnost M_w 40 000 až 80 000 g/mol a je tvořena kopolymerem z 50 až 65 % mol. ethylmethakrylátu, 30 až 45 % mol. butylmethakrylátu a 0,5 až 5 % mol. kyseliny methakrylové. Práškový pigmentový přípravek je vhodný pro barvení fólií, zejména z polymethakrylátu.

CZ 295576 B6

Práškové pigmentové přípravky pro barvení fóliíOblast techniky

5

Řešení se týká práškových pigmentových přípravků, které jsou vhodné zvláště pro barvení fólií z polymethylmethakrylátu (PMMA).

10 Dosavadní stav techniky

V EP-A 718 327 jsou popsány kopolymery poly(meth)akrylátu, které mohou být použity jako dispergátory pigmentu v plastech pro výrobu vytlačovaných tvarových těles.

15 V US 4 948 546 je popsán způsob výroby flexibilních desek z PMMA, které jsou barvené anorganickými pigmenty. Při tomto způsobu se pigmenty používají jako kapalné nebo sirupovité disperze v určitých akrylových kopolymerech.

20 Barvení tenkých fólií z PMMA představuje pro odborníka zvláštní problém, neboť obvyklé pigmentové přípravky způsobují resp. nemohou zabránit tomu, že dochází ke zkřehnutí fólie nebo vznikají skvrny ve zbarvené fólii.

Podstata vynálezu

25

Úkolem předloženého vynálezu bylo nalézt práškové pigmentové přípravky, které jsou schopné obarvit tenké fólie z PMMA, aniž by vznikající fólie měla skvrny nebo dírky.

30 Bylo s překvapením zjištěno, že stanovený úkol řeší následující pigmentové přípravky, které obsahují akrylovou pryskyřici určitého složení.

Předmětem vynálezu je práškový pigmentový přípravek, obsahující organický nebo anorganický pigment dispergovaný v akrylátové pryskyřici, který se vyznačuje tím, že akrylátová pryskyřice má střední molekulovou hmotnost M_w 40 000 až 80 000 g/mol, s výhodou 50 000 až 35 70 000 g/mol, zejména 55 000 až 65 000 g/mol, a je tvořena kopolymerem z 50 až 65 % mol. ethylmethakrylátu, 30 až 45 % mol. butylmethakrylátu a 0,5 až 5 % mol. kyseliny methakrylové.

40 V rámci předloženého vynálezu jsou výhodné akrylátové pryskyřice s obsahem 55 až 60 % mol., zejména 57 až 59 % mol. ethylmethakrylátu, 35 až 40 % mol., zejména 37 až 39 % mol. butylmethakrylátu a 1 až 5 % mol., zejména 2 až 4 % mol. kyseliny methakrylové.

Jako butylmethakrylát se s výhodou použije n-butylmethakrylát nebo izobutylmethakrylát. Zvláště výhodný je n-butylmethakrylát.

45 Jako organické pigmenty přicházejí v úvahu zejména monoazopigmenty, disazopigmenty a lakové azopigmenty, azokondenzační pigmenty, benzimidazolové, naftolové, izoindolinové, ftalokyaninové, chinacridonové, anthantronové, perylenové, perinonové, thioindigové, thiazinindigové, chinofthalonové, dioxazinové, diketopyrrolpyrrolové pigmenty a saze. Příklady jsou C.I. pigmenty Brown 25, 41, Violet 196, Yellow 17, 110, Red 101, 185, 254, Blue 15:1, 15:3, Green 50 7. Jako anorganické pigmenty přicházejí v úvahu zejména titaničitany niklu, titaničitany chromu, oxidy železa, ultramarin, oxid chromitý a oxid titaničitý.

Hmotnostní poměr pigmentu a akrylátová pryskyřice je s výhodou 70:30 až 30:70, s výhodou 55:45 až 45:55.

55

Výhodné jsou práškové pigmentové přípravky, sestávající v podstatě z

- a) 30 až 70 % hmotn., s výhodou 45 až 55 % hmotn., pigmentu,
- b) 70 až 30 % hmotn. s výhodou 55 až 45 % hmotn. uvedené akrylátové pryskyřice,
- c) 0 až 8 % hmotn., s výhodou 2 až 4 % hmotn., kluzného prostředku, a
- 5 d) 0 až 10 % hmotn., s výhodou 0 až 1 % hmotn., dalších obvyklých přísad, přičemž součet všech složek činí 100 % hmotn.

Výroba akrylátových pryskyřic podle vynálezu se může provádět různými způsoby, např. odborníci známým způsobem roztokové nebo emulzí polymerace.

10

Jako složka c) přicházejí v úvahu kluzné prostředky jako například sójové oleje, ethoxyláty mastných alkoholů a estery mastných kyselin.

15

Jako složka d) přicházejí v úvahu například smáčedla, odprašovací prostředky, prostředky proti pění a prostředky proti napékání.

20

Výroba pigmentových přípravků se může provádět tak, že se pigment disperguje v akrylátové pryskyřici, směs se plastifikuje při teplotě 100 až 160 °C, s výhodou 100 až 150 °C, zejména 100 až 140 °C, a plastická hmota se rozdrťí. S výhodou se pigment, vhodně v práškové formě, disperguje v akrylátové pryskyřici nebo ve směsi složek b), c) a/nebo d), a směs se plastifikuje prostřednictvím zavádění vodní páry o teplotě 100 až 160 °C, s výhodou 100 až 150 °C. Dispergování se provádí zpravidla pomocí hnětače disperze. V průběhu a po zavedení vodní páry se směs s výhodou hnětá. Následně se za přidání určitého množství vody ochladí na teplotu 60 až 80 °C, aby bylo možno plastifikovanou hmotu rozdrťit. Potom se křehká hmota drťí v hnětači a mele se v mechanickém mlýnu. Je možno postupovat také tak, že se složky b), c) a/nebo d) nejprve smísí, potom se plastifikují, jak je výše popsáno, zaváděním vodní páry, a do plastické hmoty se vhnětá pigment. Doba hnětení je vhodně 10 až 60 minut. Velikost částic po mletí činí obecně 100 až 200 μm. Přípravek podle vynálezu je schopný tečení, nepráší a je dobře dávkovatelný.

30

Pigmentové přípravky podle vynálezu jsou vhodné jako barviva k barvení vysokomolekulárních hmot, jako např. plastů, laků a tiskových barev. Zvláště výhodně se použijí k barvení PMMA, zejména k barvení PMMA-fólií. To je možno provádět tak, že se pigmentový přípravek zapracuje do termoplastického PMMA, takže vznikne směs s koncentrací pigmentu například 0,5 až 8 % hmotn., vztážno na celkovou hmotnost směsi. Zapracování se může provádět pomocí obvyklých hnětacích aparátů nebo extrudérů, s výhodou při teplotách 180 až 220 °C.

35

Takto vyrobená směs se může použít pro další zpracování, např. pro výrobu fólie. Fólie mohou být vyrobeny například tak, že se pigmentový přípravek podle vynálezu v jedné nebo více plastifikačních jednotkách taví spolu s materiálem z PMMA, nebo ve formě uvedené směsi, např. při 40 190 až 220 °C, a pomocí následně zařazeného tvářecího stroje uvádí do formy fólie. Jako plastifikační jednotky přicházejí v úvahu především extrudéry nebo hnětače. Jako extruzní zařízení mohou být použita zařízení pro jednoduché vytlačování nebo koextruzní zařízení, jakož i kalandry. V závislosti na tloušťkách fólie, např. 5 až 1000 μm, s výhodou 80 až 120 μm, se 45 použijí různé trysky resp. štěrby kalandru. Výhodnou oblast použití fólií podle vynálezu představují kašírované fólie.

45

Zvláštní výhoda pigmentových přípravků podle vynálezu spočívá v tom, že je možno připravit PMMA-směsi s vysokou koncentrací pigmentu, které jsou přímo zpracovatelné na tenké fólie bez skvrn a dírek.

50

Pigmentové přípravky vyrobené podle vynálezu jsou vhodné také jako barviva pro elektrografické tonery a vývojky, jako např. jednosložkové nebo dvousložkové práškové tonery (označované také jako jednosložkové a dvousložkové vývojky), magnetické tonery, kapalně tonery,

polymerní tonery a speciální tonery. Typickými tonerovými pojivy jsou polymerní, polyadiční a polykondenzační pryskyřice, jako například styrenové, styrenakrylátové, butadienstyrenové, akrylátové, polyesterové a fenolepoxidové pryskyřice, polysulfony, polyurethany, jednotlivě nebo v kombinaci, jakož i polyethylen a polypropylen, které mohou obsahovat ještě další látky, jako například prostředky pro řízení náboje, vosky nebo prostředky pro roztékání, nebo mohou být těmito přísadami dodatečně modifikovány.

Dále jsou pigmentové přípravky vyrobené podle vynálezu vhodné pro prášková barviva a pro práškové laky, zejména pro triboelektricky nebo elektrokineticky stříkatelné práškové laky, které se používají pro povlákání povrchů předmětů například z kovu, dřeva, plastu, skla, keramiky, betonu, textilních materiálů, papíru nebo kaučuku.

Jako práškové lakové pryskyřice se používají typicky epoxidové pryskyřice, polyesterové pryskyřice obsahující karboxylové a hydroxylové skupiny, polyurethanové a akrylové pryskyřice spolu s obvyklými tvrdidly. Používají se také kombinace pryskyřic. Typickými vytvrzovacími složkami jsou (v závislosti na systému pryskyřice) například anhydridy kyselin, imidazol, dikyanamid a jeho deriváty, maskované izokyanáty, bisacylurethany, fenolové a melaminové pryskyřice, triglycidylizokyanuráty, oxazoliny a dikarboxylové kyseliny.

Kromě toho jsou pigmentové přípravky podle vynálezu vhodné jako barviva pro inkousty pro tryskové tiskárny na vodné i nevodné bázi, jakož i pro inkousty, které fungují v procesu hot-melt, a pro „elektronické inkousty“.

Dále jsou pigmentové přípravky podle vynálezu vhodné také jako barviva pro barevné filtry, jak pro subtraktivní, tak pro aditivní zbarvení.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude objasněn prostřednictvím následujících příkladů. Uvedené díly znamenají díly hmotnostní.

Příklad 1

V dispergačním hnětači bylo při pokojové teplotě smícháno 225 dílů akrylátové pryskyřice (sestavující z 58 % mol. ethylmethakrylátu, 39 % mol. n-butylmethakrylátu a 3 % mol. kyseliny methakrylové; molekulová hmotnost 59 000 g/mol) a 9 dílů epoxidovaného sójového oleje. Poté byla zaváděna vodní pára (130 °C) a hmota byla plastifikována. Do plastické hmoty bylo po částech v průběhu 15 minut vhněteno 225 dílů C.I. pigmentu Blue 15:1 a hněteno při teplotě 110 °C dalších 30 minut. Poté byla hmota za přidání určitého množství vody rozdrčena, hnětač byl vypnut a křehká hmota po ochlazení v hnětači rozbita. Následně byla umleta v mechanickém mlýnu. Vznikl práškový pigmentový přípravek.

Příklad 2

V dispergačním hnětači bylo při pokojové teplotě smícháno 225 dílů akrylátové pryskyřice (sestavující z 60 % mol. ethylmethakrylátu, 38 % mol. n-butylmethakrylátu a 2 % mol. kyseliny methakrylové; molekulová hmotnost 60 000 g/mol) a 9 dílů epoxidovaného sójového oleje. Poté byla zaváděna vodná pára (130 °C) a hmota byla plastifikována. Do plastické hmoty bylo po částech v průběhu 15 minut vhněteno 225 dílů C.I. pigmentu Violet 19 a hněteno při teplotě 110 °C dalších 30 minut. Poté byla hmota za přidání určitého množství vody rozdrčena, hnětač byl vypnut a křehká hmota po ochlazení v hnětači rozbita. Následně byla umleta v mechanickém mlýnu. Vznikl práškový pigmentový přípravek.

Příklad 3

V dispergačním hnětači bylo při pokojové teplotě smícháno 225 dílů akrylátové pryskyřice (sestavující z 56 % mol. ethylmethakrylátu, 40 % mol. n-butylmethakrylátu a 4 % mol. kyseliny methakrylové; molekulová hmotnost 60 000 g/mol) a 9 dílů ethoxylátu mastného alkoholu. Poté byla zaváděna vodní pára (130 °C) a hmota byla plastifikována. Do plastické hmoty bylo po částech v průběhu 20 minut vhněteno 225 dílů C.I. pigmentu Red 254 a hněteno při teplotě 110 °C dalších 30 minut. Poté byla hmota za přidání určitého množství vody rozdracena, hnětač byl vypnut a křehká hmota po ochlazení v hnětači rozbita. Následně byla umleta v mechanickém mlýnu. Vznikl práškový pigmentový přípravek.

Příklad 4

V dispergačním hnětači bylo při pokojové teplotě smícháno 225 dílů akrylátové pryskyřice (sestavující z 58 % mol. ethylmethakrylátu, 39 % mol. n-butylmethakrylátu a 3 % mol. kyseliny methakrylové; molekulová hmotnost 59 000 g/mol) a 18 dílů epoxidovaného sójového oleje. Poté byla zaváděna vodní pára (130 °C) a hmota byla plastifikována. Do plastické hmoty bylo po částech v průběhu 20 minut vhněteno 225 dílů C.I. pigmentu Yellow 17 a hněteno při teplotě 110 °C dalších 30 minut. Poté byla hmota za přidání určitého množství vody rozdracena, hnětač byl vypnut a křehká hmota po ochlazení v hnětači rozbita. Následně byla umleta v mechanickém mlýnu. Vznikl práškový pigmentový přípravek.

Příklad 5

V dispergačním hnětači bylo při pokojové teplotě smícháno 225 dílů akrylátové pryskyřice (sestavující z 57 % mol. ethylmethakrylátu, 40 % mol. n-butylmethakrylátu a 3 % mol. kyseliny methakrylové; molekulová hmotnost 59 000 g/mol) a 18 dílů ethoxylátu mastného alkoholu. Poté byla zaváděna vodní pára (130 °C) a hmota byla plastifikována. Do plastické hmoty bylo po částech v průběhu 22 minut vhněteno 225 dílů C.I. pigmentu Red 185 a hněteno při teplotě 110 °C dalších 30 minut. Poté byla hmota za přidání určitého množství vody rozdracena, hnětač byl vypnut a křehká hmota po ochlazení v hnětači rozbita. Následně byla umleta v mechanickém mlýnu. Vznikl práškový pigmentový přípravek.

Příklad 6

V dispergačním hnětači bylo při pokojové teplotě smícháno 225 dílů akrylátové pryskyřice (sestavující z 58 % mol. ethylmethakrylátu, 39 % mol. n-butylmethakrylátu a 3 % mol. kyseliny methakrylové; molekulová hmotnost 59 000 g/mol) a 18 dílů epoxidovaného sójového oleje. Poté byla zaváděna vodní pára (130 °C) a hmota byla plastifikována. Do plastické hmoty bylo po částech v průběhu 20 minut vhněteno 225 dílů C.I. pigmentu Red 101 a hněteno při teplotě 110 °C dalších 30 minut. Poté byla hmota za přidání určitého množství vody rozdracena, hnětač byl vypnut a křehká hmota po ochlazení v hnětači rozbita. Následně byla umleta v mechanickém mlýnu. Vznikl práškový pigmentový přípravek.

Příklad použití:

V diskontinuálním procesu míchání byly polymethylmethakrylát (PMMA), přísady, jako např. kluzné prostředky, přísady snižující lepivost, tepelné stabilizátory a změkčovadla, a práškový pigmentový přípravek z příkladů 1 až 6, míchány až do vzniku homogenní směsi. Takto vzniklá směs byla pod tlakem za zvýšené teploty dopravena do extrudéru s planetovými válci a roztažena.

Při tomto procesu se pigmentový přípravek podle vynálezu rovněž roztaví a optimálně rozdělí v plastifikovaném materiálu, takže dojde k homogennímu obarvení.

- 5 Plastifikovaný a obarvený materiál se pomocí tvářecího nástroje extrudéru s planetovými válci vytlačuje na dopravníkový pás a dostává se tak na kalandrovací válec, kde se nejprve ve štěrbině dvou stejnosměrně se otáčejících ohříváných kovových válců dále taví.

- 10 Následující další válce slouží pro další homogenizaci a odpovídající nastavení tloušťky plošného finálního produktu.

Tím způsobem byly získány obarvené PMMA-fólie, bez skvrn a dírek.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

- 20 1. Práškový pigmentový přípravek, obsahující pigment dispergovaný v akrylátové pryskyřici, **vyznačující se tím**, že akrylátová pryskyřice má střední molekulovou hmotnost M_w 40 000 až 80 000 g/mol, a je tvořena kopolymerem z 50 až 65 % mol. ethylmethakrylátu, 30 až 45 % mol. butylmethakrylátu a 0,5 až 5 % mol. kyseliny methakrylové.
- 25 2. Pigmentový přípravek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že akrylátová pryskyřice má střední molekulovou hmotnost M_w 50 000 až 70 000 g/mol.
- 30 3. Pigmentový přípravek podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že akrylátová pryskyřice sestává z 55 až 60 % mol. ethylmethakrylátu, 35 až 40 % mol. butylmethakrylátu a 1 až 4 % mol. kyseliny methakrylové.
4. Pigmentový přípravek podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že butylmethakrylát je n-butylmethakrylát.
- 35 5. Pigmentový přípravek podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr pigmentu a akrylátové pryskyřice je 70:30 až 30:70.
- 40 6. Pigmentový přípravek podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že pigment je monoazopigment, disazopigment, lakový azopigment, azokondenzační pigment, benzimidazolový, naftolový, izoindolinonový, izoindolinový, ftalokyaninový, chinacridonový, anthantronový, perylenový, perinonový, thioindigový, thiazinindigový, chinofthalonový, dioxazinový, diketopyrol-pyrolový pigment nebo saze.
- 45 7. Pigmentový přípravek podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že pigment je titaničitan niklu, titaničitan chromu, oxid železa, ultramarin, oxid chromitý nebo oxid titaničitý.
8. Pigmentový přípravek podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že sestává ze
- 50 a) 30 až 70 % hmotn., s výhodou 45 až 55 % hmotn., pigmentu,
 b) 70 až 30 % hmotn. s výhodou 55 až 45 % hmotn. uvedené akrylátové pryskyřice,
 c) 0 až 8 % hmotn., s výhodou 2 až 4 % hmotn., kluzného prostředku, a
 d) 0 až 10 % hmotn., s výhodou 0 až 1 % hmotn., dalších obvyklých přísad, přičemž součet všech složek činí 100 % hmotn.

9. Způsob výroby pigmentových přípravků podle některého z nároků 1 až 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se pigment disperguje v akrylátové pryskyřici, směs se plastifikuje při teplotě 100 až 160 °C a plastická hmota se rozdrtí.

5

10. Použití pigmentových přípravků podle některého z nároků 1 až 8 k barvení plastů, zejména polymethylmethakrylátu, laků, tiskových barev, elektrografických tonerů a práškových laků.

10

11. Použití pigmentových přípravků podle nároku 10 k barvení fólií, zejména z polymethylmethakrylátu.

15

Konec dokumentu
