



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0916987-3 B1



(22) Data do Depósito: 10/07/2009

(45) Data de Concessão: 29/10/2019

(54) Título: PREPARAÇÃO DE CORANTE AQUOSA PARA COLORIR MATERIAIS DE MOLDAGEM DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA SUA COLORAÇÃO, POLI(MET)ACRILATO, E MOLDAGEM DE POLÍMERO"

(51) Int.Cl.: C08K 5/00; C08L 33/04.

(30) Prioridade Unionista: 19/08/2008 DE 10 2008 041 338.0.

(73) Titular(es): EVONIK RÖHM GMBH.

(72) Inventor(es): ERNST BECKER; MANUEL KAISER; JÜRGEN GRÖNEN; DANIEL CLEFF; URSULA GOLCHERT; KLAUS SCHULTES; STEFAN NAU; VIOLA ROSNER; NORBERT BENDZKO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009058784 de 10/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/020474 de 25/02/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/02/2011

(57) Resumo: PREPARAÇÃO DE CORANTE AQUOSA PARA COLORIR MATERIAIS DE MOLDAGEM DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA SUA COLORAÇÃO, POLI(MET)ACRILATO, E MOLDAGEM DE POLÍMERO A presente invenção se refere a uma preparação de corante aquosa para colorir plásticos termoplásticos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PREPARAÇÃO DE CORANTE AQUOSA PARA COLORIR MATERIAIS DE MOLDAGEM DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA SUA COLORAÇÃO, POLI(MET)ACRILATO, E MOLDAGEM DE POLÍMERO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a um processo para colorir materiais de moldagem de polímero termoplástico com preparações de corante líquidas, o material de moldagem de polímeros utilizado sendo, por exemplo, um material de moldagem de poli((met)acrilato de metila). A invenção se refere ainda a uma preparação de corante transportado por água.

TÉCNICA ANTERIOR

[002] A patente US 3,956,008 descreve uma dispersão líquida para colorir artigos plásticos, consistindo em partículas inorgânicas de tamanho entre 2 e 50 μm e um sistema ativo em superfície composto de ésteres de sorbitol. Sistemas aquosos não são descritos.

[003] A patente US 3,992,343 (Degussa) descreve um sistema de dispersão aquoso consistindo em partículas de pigmento orgânico e inorgânico, água e um dispersante, o dispersante sendo muito específico.

[004] A patente US 4,091,034 descreve uma formulação de tintura azul, solúvel em água de uma tintura de trifenilmetano. Ela é usada na forma de uma dispersão aquosa para colorir têxteis.

[005] A patente US 4,167,503 descreve uma formulação líquida à base de um veículo composta de um derivado de polioxietileno, PEG e um aditivo adicional. Água não é usada como um solvente.

[006] A patente US 4,169,203 descreve pigmentos poliméricos solúveis em água que consistem em um esqueleto polimérico não cromático e grupos cromofóricos quimicamente ligados ao mesmo.

[007] A patente US 4,341,565 descreve uma formulação de tintura líquida composta de pigmento sólido, uma fase líquida composta de ésteres de alcoóis de cadeia longa e ácidos de cadeia longa, e um auxiliar gelificante.

[008] A patente US 4,871,416 também descreve formulações de base orgânica.

[009] A patente US 4,634,471 descreve formulações compreendendo solventes orgânicos.

[0010] A patente US 4,804,719 descreve uma formulação dispersível em água compreendendo um polímero.

[0011] A patente US 4,910,236 descreve uma tinta de impressão formada de uma emulsão aquosa composta de água e emulsificante e uma fase orgânica composta de resinas olefínicas e pigmento. Em uma etapa subsequente, a água é removida da formulação.

[0012] A patente US 5,043,376 descreve um sistema não aquoso.

[0013] A patente US 5,104,913 constitui uma aplicação parcial da patente US 5.043.376 e descreve um processo para preparar uma dispersão de tintura aquosa, óleo em água.

[0014] A patente US 5,308,395 também descreve uma solução orgânica. Um corante hidrofílico e água são moldados na patente US 5,328,506 em uma pasta, que pode ser ainda processada com as ferramentas e máquinas usuais na produção de tintura.

[0015] A patente US 5,759,472 descreve um processo para moldar polímeros, consistindo nas etapas a seguir: preparo de uma mistura de cor a partir de um veículo (10 – 75%), água (0 – 15%), um dispersante (0,1 – 10%) e um corante (10 – 80%). Em adição, polióis também podem estar presentes. Em uma etapa de processo adicional, é proporcionado um polímero pulverulento, então o sistema de veículo é misturado com o pó de polímero e processado para dar a mistura (PE). Uma reivindicação dependente é direcionada à quantidade de 1 – 14% de

água.

[0016] A patente US 6,428,733 descreve um sistema volátil; ele compreende uma mistura de glicerol e água.

[0017] A patente US 6,649,122 descreve um processo para colorir polímero termoplástico, em que 10 a 80 por cento de corante e não mais do que 30 por cento de dispersante são usados; o restante é água como o solvente. Os dispersantes usados são polivinilpirrolidonas, por exemplo, Sokolan[®] HP50 (BASF) ou ácidos poliacrílicos neutralizados, sais de ácidos lignossulfônicos, de ácidos naftalenossulfônicos ou dos ácidos carboxílicos poliméricos. Preferência é dada ao uso de dispersantes não iônicos, por exemplo, nonilfenol ou octilfenol.

[0018] Uma desvantagem das soluções da técnica anterior é o uso mais ou menos intensivo de solventes orgânicos na formulação de corante. O uso de solventes orgânicos em materiais de moldagem de polímero leva a um aumento na concentração de compostos orgânicos de baixo peso molecular no polímero e, conseqüentemente, a uma deterioração nas propriedades dos polímeros, por exemplo, diminuição da temperatura de amolecimento Vicat, ou a uma maior susceptibilidade de quebra na tensão dos artigos produzidos a partir dos polímeros.

[0019] Os corantes líquidos disponíveis no mercado em geral compreendem ésteres de ácido graxo ou óleos brancos como aglutinantes, que permanecem no polímero após a coloração e levam a uma diminuição da temperatura de amolecimento Vicat. Em adição, a formação de depósitos pode ser observada em moldagem por injeção.

PROBLEMA

[0020] É, portanto, um objetivo da presente invenção proporcionar uma preparação de corante aquosa e um processo para colorir materiais de moldagem de polímero termoplástico, sem as desvantagens da técnica anterior descritas acima e que pode ser usado como uma substituição livre de problemas para a coloração de materiais de mol-

dagem de polímero termoplástico.

[0021] O material de moldagem de polímero termoplástico usado é, por exemplo, um material de moldagem de poli((met)acrilato de metila) ou um material de moldagem de policarbonato.

[0022] Materiais de moldagem de poli((met)acrilato de metila) devem ser entendidos daqui por diante como significando materiais de moldagem de polímero compostos de metacrilato de alquila polimerizado e de acrilato de alquila polimerizado, e de misturas dos dois tipos de monômeros.

SOLUÇÃO

[0023] O objetivo é alcançado por uma preparação de corante aquosa usando um emulsificante de poliacrilato de acordo com a reivindicação 1. O material de moldagem de polímero termoplástico colorido e os moldes de polímero que podem ser produzidos a partir do mesmo estão protegidos nas reivindicações subsequentes.

[0024] A invenção se refere a uma preparação de corante aquosa para colorir materiais de moldagem de polímero termoplástico, caracterizada pelo fato de que compreende:

- 1% em peso a 49% em peso de um poliacrilato modificado,
- 0,5% em peso a 50% em peso de uma mistura de pigmento, e
- 0% em peso a 50% em peso dos auxiliares usuais, e
- óleo desmineralizado, onde as partes em peso dos componentes adicionam até 100% em peso.

[0025] Em virtude do uso da preparação de corante aquosa inventiva, é possível, de uma maneira surpreendente e inesperada, além de boa coloração do material de moldagem de polímero termoplástico, também manter constante ou até aumentar a temperatura de amolecimento Vicat do molde de polímero produzido a partir do material de

moldagem de polímero termoplástico colorido. As propriedades mecânicas restantes dos moldes de polímeros permanecem inalteradas.

DESEMPENHO DA INVENÇÃO

[0026] Os materiais de moldagem de polímero termoplástico e preparação dos mesmos

[0027] (Met)acrilatos de polimetila são em geral obtidos por polimerização de radical livre de misturas que compreendem metacrilato de metila. Em geral, essas misturas contêm pelo menos 40% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso e mais preferivelmente pelo menos 80% em peso, com base no peso dos monômeros, de metacrilato de metila.

[0028] Além disso, essas misturas para preparo de (met)acrilatos de polimetila podem compreender outros (met)acrilatos que são copolimerizáveis com metacrilato de metila. A expressão "(met)acrilatos" inclui metacrilatos e acrilatos e misturas dos dois.

[0029] Esses monômeros são amplamente conhecidos. Eles incluem (met)acrilatos que derivam de alcoóis saturados, por exemplo, acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met) acrilato de propila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de terc-butila, (met)acrilato de pentila e (met)acrilato de 2-etilhexila; (met)acrilatos que derivam de alcoóis insaturados, por exemplo, (met)acrilato de oleíla, (met)acrilato de 2-propinila, (met)acrilato de alila, (met)acrilato de vinila; (met)acrilatos de arila como (met)acrilato de benzila ou (met)acrilato de fenila, onde os radicais arila podem ser, cada um, não substituídos ou até tetrassubstituídos; (met)acrilatos de cicloalquila como (met)acrilato de 3-vinilciclohexila, (met)acrilato de bornila; (met)acrilatos de hidroxialquila como (met)acrilato de 3-hidroxi-propila, (met)acrilato de 3,4-di-hidroxi-butila, (met)acrilato de 2-hidroxi-etila, (met)acrilato de 2-hidroxi-propila, di(met)acrilatos de glicol como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de alcoóis de éter, como

(met)acrilato de tetrahidrofurfurila, (met)acrilato de viniloxietoxietila; amidas e nitrilas de ácido (met)acrílico, como N-(3-dimetilaminopropil)-(met)acrilamida, N-(dietilfosfeno) (met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos contendo enxofre como (met)acrilato de etilsilfiniletila, (met)acrilato de 4-tiocianatobutila, (met)acrilato de etilsulfoniletila, (met)acrilato de tiocianatometila, (met)acrilato de metilsulfonimetila, sulfeto de bis((met)acriloiloxietila; (met)acrilatos polifuncionais como tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

[0030] Além dos (met)acrilatos detalhados acima, as composições a serem polimerizadas também podem compreender outros monômeros insaturados que são copolimerizáveis com metacrilato de metila e os (met)acrilatos acima mencionados.

[0031] Esses incluem 1-alquenos como hexeno-1, hepteno-1; alquenos ramificados, por exemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-di-isobutileno, 4-metilpenteno-1; acrilonitrila; vinil ésteres como acetato de vinila, estireno, estirenos substituídos com um substituinte alquila na cadeia lateral, por exemplo, α -metilestireno e α -etilestireno, estirenos substituídos com um substituinte alquila no anel, como viniltolueno e p-metilestireno, estirenos halogenados, por exemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos e tetrabromoestirenos; compostos de vinila heterocíclicos como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactam, N-vinilbutirolactam, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazóis e viniltiazóis hidrogenados, viniloxazóis e viniloxazóis hidrogenados; vinil e isoprenil éteres; derivados de ácido maléico, por exemplo, anidrido maléico, anidrido metilmaléico, maleinimida, metilmaleinimida; e dienos, por exemplo divinilbenzeno.

[0032] Em geral, esses comonômeros são usados em uma quantidade de 0% em peso a 60% em peso, preferivelmente 0% em peso a 40% em peso e mais preferivelmente 0% em peso a 20% em peso, com base no peso dos monômeros, os compostos sendo individualmente utilizáveis ou como uma mistura.

[0033] A polimerização é em geral iniciada com iniciadores de radical livre conhecidos. Os iniciadores preferidos incluem os iniciadores azo amplamente conhecidos no campo da técnica, como AIBN e 1,1-azobisciclohexanocarbonitrila, e compostos peróxi como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurila, per-2-etilhexanoato de terc-butila, peróxido de cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoíla, peroxibenzoato de terc-butila, peroxi-isopropilcarbonato de terc-butila, 2,5-bis(2-etilhexanoilperóxi)-2,5-dimetil-hexano, peróxi-2-etilhexanoato de terc-butila, peróxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butila, peróxido de dicumila, 1,1-bis(terc-butilperóxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butila, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexila), misturas de dois ou mais dos compostos acima mencionados um com o outro e misturas dos compostos acima mencionados com compostos não específicos que também podem formar radicais livres.

[0034] Esses compostos são frequentemente usados em uma quantidade de 0,01% em peso a 10% em peso, preferivelmente de 0,5% em peso a 3% em peso, com base no peso dos monômeros.

[0035] É possível aqui usar diferentes poli(met)acrilatos que diferem, por exemplo, em termos de peso molecular ou em termos de composição monomérica.

POLÍMERO DE POLI(MET)ACRILATO MODIFICADO POR IMPACTO

[0036] O polímero de poli(met)acrilato modificado por impacto consiste em 20 a 80% e preferivelmente 30 a 70% em peso de uma

matriz de poli(met)acrilato, e 80 a 20% e preferivelmente 70 a 30% em peso de partículas de elastômero tendo um diâmetro de partícula médio de 10 a 150 nm (medições, por exemplo, pelo método de ultracentrifugação).

[0037] As partículas de elastômero distribuídas na matriz de poli(met)acrilato têm um caroço com uma fase de elastômero macia e uma fase dura ligada ao mesmo.

[0038] O polímero de poli(met)acrilato modificado por impacto (im-PMMA) consiste em uma proporção de polímero de matriz, polimerizado de pelo menos 80% em peso de unidades de metacrilato de metila e opcionalmente 0 a 20% em peso de unidades de monômeros copolimerizáveis com metacrilato de metila, e uma proporção, distribuída na matriz, de modificadores por impacto com base em poli(met)acrilatos reticulados.

[0039] O polímero de matriz consiste especialmente em 80% em peso a 100% em peso, preferivelmente a uma medida de 90% em peso – 99,5% em peso, de unidades de metacrilato de metila polimerizadas radicalmente livres, e opcionalmente a uma medida de 0% em peso – 20% em peso, preferivelmente a uma medida de 0,5% em peso – 10% em peso, de outros comonômeros polimerizáveis radicalmente livres, por exemplo, (met)acrilatos de C₁- a C₄-alquila, especialmente acrilato de metila, acrilato de etila ou acrilato de butila. O peso molecular médio P_m (média de peso) da matriz está preferivelmente dentro da faixa de 90 000 g/mol a 200 000 g/mol, especialmente 100 000 g/mol a 150 000 g/mol (determinação do P_m por meio de cromatografia de permeação em gel com referência a metacrilato de polimetila como o padrão de calibragem). O peso molecular P_m pode ser determinado, por exemplo, por cromatografia de permeação em gel ou por um método de luz dispersa (veja, por exemplo, H. F. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª Edição, Vol. 10, páginas 1

ff., J. Wiley, 1989).

[0040] Preferência é dada a um copolímero composto de 90% em peso a 99,5% em peso de metacrilato de metila e 0,5% em peso a 10% em peso de acrilato de metila. As temperaturas de amolecimento Vicat VET (ISO 306-B50) podem estar dentro da faixa de pelo menos 90, preferivelmente de 95, a 112 °C.

O MODIFICADOR POR IMPACTO

[0041] A matriz de polimetacrilato compreende um modificador por impacto que pode, por exemplo, ser um modificador por impacto de estrutura de duas ou três cascas.

[0042] Os modificadores por impacto para polímeros de polimetacrilato são suficientemente bem conhecidos. O preparo e a estrutura de materiais de moldagem de polimetacrilato modificado por impacto são descritos, por exemplo, em EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 e EP-A 0 683 028.

MODIFICADOR POR IMPACTO

[0043] A matriz de polimetacrilato contém 1% em peso a 30% em peso, preferivelmente 2% em peso a 20% peso, mais preferivelmente 3% em peso a 15% em peso, especialmente 5% em peso a 12% em peso, de um modificador por impacto, que é uma fase de elastômero composta de partículas de polímero reticuladas. O modificador por impacto é obtido de uma maneira conhecida *per se* por polimerização de esfera ou por polimerização de emulsão.

[0044] No caso mais simples, os modificadores por impacto são partículas reticuladas que são obteníveis por meio de polimerização de esfera e têm um tamanho de partícula médio na faixa de 10 a 150 nm, preferivelmente 20 a 100 e especialmente 30 a 90 nm. Estas consistem geralmente em pelo menos 40% em peso, preferivelmente 50% em peso – 70% em peso, de metacrilato de metila, 20% em peso a 40% em peso, preferivelmente 25% em peso a 35% em peso, de acri-

lato de butila, e 0,1% em peso a 2% em peso, preferivelmente 0,5% em peso a 1% em peso, de um monômero de reticulação, por exemplo, um (met)acrilato polifuncional, por exemplo, metacrilato de alila, e opcionalmente outros monômeros, por exemplo, 0% em peso a 10% em peso, preferivelmente 0,5% em peso a 5% em peso, de metacrilatos de C₁-C₄ alquila, tal como acrilato de etila ou metacrilato de butila, preferivelmente acrilato de metila, ou outros monômeros vinilicamente polimerizáveis, por exemplo, estireno.

[0045] Modificadores por impacto preferidos são partículas de polímero que podem ter uma estrutura de caroço-casca de duas cascas ou três cascas e são obtidos por polimerização de emulsão (veja, por exemplo, EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 e EP-A 0 683 028). Tamanhos de partícula adequados desses polímeros de emulsão devem, portanto, para as finalidades da invenção, estar dentro da faixa de 10-150 nm, preferivelmente 20 a 120 nm, mais preferivelmente 50-100 nm.

[0046] Uma estrutura de três camadas ou três fases com um caroço e duas cascas pode ser configurada conforme a seguir. Uma casca mais interna (dura) pode, por exemplo, consistir essencialmente em metacrilato de metila, proporções menores de comonômeros, por exemplo, acrilato de etila, e uma fração reticuladora, por exemplo, metacrilato de alila. A casca do meio (macia) pode ser formada, por exemplo, de acrilato de butila e opcionalmente estireno, enquanto a casca mais externa (dura) usualmente corresponde essencialmente ao polímero de matriz, que traz compatibilidade e boa fixação à matriz. O conteúdo de acrilato de polibutila no modificador por impacto é crítico para a ação de modificação por impacto e está preferivelmente na faixa de 20% em peso a 40% em peso, mais preferivelmente na faixa de 25% em peso a 35% em peso.

MATERIAIS DE MOLDAGEM DE POLIMETACRILATO MODIFICADO

POR IMPACTO

[0047] Em uma extrusora, o modificador por impacto e o polímero de matriz podem ser misturados na fusão para formar materiais de moldagem de polimetacrilato modificado por impacto. O material descarregado é em geral primeiro cortado em grânulos. O último pode ser ainda processado por meio de moldagem por extrusão ou injeção para dar corpos moldados, como placas ou moldes por injeção.

O MODIFICADOR POR IMPACTO DE DUAS FASES DE ACORDO COM A EP 0 528 196 A1

[0048] Preferivelmente, especialmente para a produção de películas, porém não restrito à mesma, um sistema conhecido em princípio a partir da EP 0 528 196 A1 é usado, que é um polímero modificado por impacto, de duas fases composto de:

a1) 10 a 95% em peso de uma fase dura contínua com uma temperatura de transição vítrea T_{mg} acima de 70 °C, composta de

a11) 80 a 100% em peso (com base em a1) de metacrilato de metila e

a12) 0 a 20% em peso de um ou mais outros monômeros polimerizáveis radicalmente livres, etilenicamente insaturados, e

a2) 90 a 5% em peso de uma fase resistente com uma temperatura de transição vítrea T_{mg} abaixo de -10 °C distribuída na fase dura, e composta de

a21) 50 a 99,5% em peso de um acrilato de C₁-C₁₀ alquila (com base em a2),

a22) 0,5 a 5% em peso de um monômero de reticulação tendo dois ou mais radicais polimerizáveis radicalmente livres, etilenicamente insaturados, e

a23) opcionalmente outros monômeros polimerizáveis radicalmente livres, etilenicamente insaturados,

[0049] pelo menos 15% em peso da fase dura A1) sendo covalen-

temente ligados à fase resistente a2).

[0050] O modificador por impacto de duas fases pode ser obtido por uma polimerização de emulsão de dois estágios em água, conforme descrito, por exemplo, em DE-A 38 42 796. No primeiro estágio, a fase resistente a2) é obtida e é composta de acrilatos de alquila inferior em uma medida de pelo menos 50% em peso, preferivelmente em uma medida de mais do que 80% em peso, que dá origem a uma temperatura de transição vítrea T_{mg} desta fase abaixo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os monômeros de reticulação a22) usados são ésteres (met)acrílicos de dióis, por exemplo, dimetacrilato de etileno glicol ou dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compostos aromáticos tendo dois grupos vinila ou alila, por exemplo, divinilbenzeno, ou outros reticuladores tendo dois radicais polimerizáveis radicalmente livres, etilenicamente insaturados, por exemplo, metacrilato de alila como um enxertador ("*graftlinker*"). Exemplos de reticuladores tendo três ou mais grupos polimerizáveis radicalmente livres, insaturados, como grupos alila ou grupos (met)acrilóila, incluem cianurato de trialila, triacrilato e trimetacrilato de trimetilopropano, e tetraacrilato e tetrametacrilato de pentaeritritila. Exemplos adicionais para esta finalidade são dados na US 4.513.118.

[0051] Os monômeros polimerizáveis radicalmente livres, etilenicamente insaturados especificados sob a23) podem, por exemplo, ser ácido acrílico ou metacrílico e seus ésteres de alquila tendo 1-20 átomos de carbono, desde que eles ainda não tenham sido mencionados, onde o radical alquila pode ser linear, ramificado ou cíclico. Em adição, a23) pode compreender outros comonômeros alifáticos polimerizáveis radicalmente livres que são copolimerizáveis com os acrilatos de alquila a21). Entretanto, frações significantes de comonômeros aromáticos como estireno, alfa-metilestireno ou viniltolueno devem permanecer excluídas, visto que elas levam a propriedades indesejadas do material de moldagem A, em particular no caso de intemperismo.

[0052] Na obtenção da fase resistente no primeiro estágio, o tamanho de partícula e sua polidispersão devem ser ajustados cuidadosamente. O tamanho de partícula da fase resistente depende essencialmente da concentração do emulsificante. De maneira vantajosa, o tamanho de partícula pode ser controlado através do uso de um látex de semente. Partículas tendo um tamanho de partícula médio (média de peso) abaixo de 130 nm, preferivelmente abaixo de 70 nm, e tendo uma polidispersão U_{80} abaixo de 0,5 (U_{80} é calculada a partir de um tratamento integral da distribuição do tamanho de partícula que é determinada por ultracentrifugação. $U_{80} = [(r_{90}-r_{10})/r_{50}]-1$, onde r_{10} , r_{50} , r_{90} = raio de partícula integral médio para o qual 10, 50, 90% dos raios de partícula estão abaixo e 90, 50, 10% dos raios de partícula estão acima deste valor) preferivelmente abaixo de 0,2; são alcançadas com concentrações de emulsificante de 0,15 a 1,0% em peso com base na fase aquosa. Este é o caso em particular para emulsificantes aniônicos, por exemplo, as parafinas sulfatadas e alcoiladas particularmente preferidas. Os iniciadores de polimerização usados são, por exemplo, de 0,01 a 0,5% em peso de peroxodissulfato de metal alcalino ou peroxodissulfato de amônio, com base na fase aquosa, e a polimerização é desencadeada a temperaturas de 20 a 100 °C. Preferência é dada ao uso de sistemas redox, por exemplo, uma combinação de 0,01 a 0,05% em peso de hidroperóxido orgânico e de 0,05 a 0,15% em peso de hidroximetilsulfonato de sódio, a temperaturas de 20 a 80 °C.

[0053] A fase dura a1) covalentemente ligada à fase resistente a2) pelo menos a uma medida de 15% em peso tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 70 °C e pode ser composta exclusivamente de metacrilato de metila. Como comonômeros a12), até 20% em peso de um ou mais outros monômeros polimerizáveis radicalmente livres, etilenicamente insaturados pode estar presente na fase dura,

e (met)acrilatos de alquila, preferivelmente acrilatos de alquila tendo 1 a 4 átomos de carbono, são usados em quantidades tais que a temperatura de transição vítrea não vai abaixo daquela mencionada acima.

[0054] A polimerização da fase dura a1) continua, em um segundo estágio, também em emulsão usando os auxiliares usuais, conforme também são usados, por exemplo, para a polimerização da fase resistente a2).

[0055] Em uma modalidade preferida, a fase dura compreende absorvedores de UV de baixo peso molecular e/ou copolimerizados em quantidades de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente de 0,5 a 5% em peso, com base em A como um constituinte dos componentes como-noméricos a12) na fase dura. Exemplos de absorvedores de UV polimerizáveis, conforme descrito, entre outros, na US 4 576 870, incluem 2-(2'-hidroxifenil)-5-metacriloilamidobenzotriazol ou 2-hidróxi-4-metacriloiloxibenzofenona. Absorvedores de UV de baixo peso molecular podem, por exemplo, ser derivados de 2-hidroxibenzofenona ou de 2-hidroxifenilbenzotriazol ou salicilato de fenila. Em geral, os absorvedores de UV de baixo peso molecular têm um peso molecular de menos do que 2×10^3 (g/mol). Preferência particular é dada a absorvedores de UV com baixa volatilidade na temperatura de processamento e miscibilidade homogênea com a fase dura a1) do polímero A.

COMBINAÇÕES COM POLI(MET)ACRILATOS COMO O COMPONENTE PRINCIPAL

[0056] Em adição, é possível usar misturas de PMMA com outros polímeros compatíveis com PMMA. Exemplos de polímeros compatíveis com PMMA incluem polímeros ABS ou polímeros SAN.

[0057] Os materiais de moldagem de polímero PMMA são comercializados sob a marca PLEXIGLAS® por Evonik Röhm GmbH.

[0058] Os materiais de moldagem de polímero PMMA e os outros materiais de moldagem de polímero são tipicamente coloridos por

meio de uma mistura-padrão de cor ou com tintura líquida.

OS POLICARBONATOS

[0059] Policarbonatos são conhecidos no campo técnico. Policarbonatos podem ser considerados formalmente como poliésteres formados de ácido carbônico e compostos de di-hidroxila alifáticos ou aromáticos. Eles são facilmente obteníveis reagindo-se diglicóis ou bisfenóis com fosgênio ou diésteres carbônicos, por reações de policondensação ou transesterificação.

[0060] Preferência é dada neste contexto a policarbonatos que derivam de bisfenóis. Esses bisfenóis incluem especialmente 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B), 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol C), 2,2'-metilenodifenol (bisfenol F), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano (tetrabromobisfenol A) e 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano (tetrametilbisfenol A).

[0061] Tipicamente, tais policarbonatos aromáticos são preparados por policondensação ou transesterificação interfacial, detalhes sendo dados em *Encycl. Polym. Sci. Engng.* 11, 648–718.

[0062] Em policondensação interfacial, os bisfenóis são emulsificados como uma solução alcalina, aquosa em solventes orgânicos inertes, por exemplo, cloreto de metileno, clorobenzeno ou tetrahydrofurano, e reagidos com fosgênio em uma reação de estágios. Os catalisadores usados são aminas, e no caso de bisfenóis estericamente impedidos também catalisadores de transferência de fase. Os polímeros resultantes são solúveis nos solventes orgânicos usados.

[0063] As propriedades dos polímeros podem ser variadas amplamente através da seleção dos bisfenóis. No caso de uso simultâneo de diferentes bisfenóis, é possível formar polímeros em bloco em policondensações de múltiplos estágios.

OS CORANTES

[0064] Os grupos de corantes a seguir podem ser usados de acordo com o ensinamento inventivo:

1. pigmentos de cor orgânicos, por exemplo, tinturas diazo, ftalocianinas, perilenos, antraquinonas,

2. tinturas solúveis orgânicas, por exemplo, antrapirimidinas, quinoftalona, perinonas, ou tinturas monoazo, por exemplo, Thermoplastrot® 454, Macrolexgelb® G, Sandoplast® Rot G ou Solva-perm® Rot G,

3. mistura de 1 e 2,

4. pigmentos inorgânicos (por exemplo, cromato de zinco, sulfeto de cádmio, óxido de cromo, pigmentos ultramarinos e flocos de metal, e também BaSO₄ e TiO₂)

5. mistura de 1, 2 e 4, e

6. negro de fumo

[0065] A quantidade de corante pode ser na faixa de 0,5% em peso a 50% em peso, com base nas quantidades totais da preparação de corante.

O POLIACRILATO

[0066] O poliácrlato usado é, por exemplo, um poliácrlato que é comercializado sob a marca EFKA® - 4550 por Ciba Specialty Chemicals. O polímero consiste essencialmente nos monômeros alfa-metilestireno, acrilato de 2-etil-hexila e metacrilato de MPEG.

[0067] O poliácrlato modificado é usado na forma de uma solução aquosa com um conteúdo de substância ativa na faixa de 48% em peso a 52% em peso.

[0068] A quantidade de poliácrlato pode ser entre 5% em peso e 50% em peso, com base na quantidade total da preparação de corante.

[0069] O poliácrlato é usado como um dispersante independente de pH para defloculação de pigmento em sistemas de revestimento

aquosas e concentrados de pigmento.

AUXILIARES ADICIONAIS

[0070] Em adição, todos os auxiliares usuais podem ser opcionalmente adicionados à preparação de corante, por exemplo, agentes para prevenir apodrecimento, decomposição bacteriana, fungicidas, auxiliares de nivelamento e desespumantes.

[0071] Para estabelecer a viscosidade ótima da composição de corante, por exemplo, água desmineralizada é usada.

[0072] O material de moldagem termoplástico pode ser colorido ou diretamente por adição da preparação de corante a um material de moldagem de polímero sem cor, ou através de uma mistura-padrão.

[0073] Uma mistura-padrão é entendida como significando uma formulação composta da preparação de corante e um material de moldagem de polímero, a concentração da preparação de corante na mistura-padrão sendo estabelecida de modo a dar origem à impressão de cor desejada quando a mistura-padrão é usada para colorir materiais de moldagem de polímero sem cor.

EXEMPLOS

Produção do material de moldagem de polímero termoplástico colorido

Coloração com preparação de corante

[0074] Os exemplos 1 a 4 foram produzidos do modo a seguir:

[0075] Grânulo de polímero e preparação de corante foram usados em um misturador de tamboreamento para produzir uma mistura que foi dosada por meio de um funil para dentro da zona de entrada de uma extrusora de parafuso único. As zonas de ventilação foram ligadas a uma bomba de vácuo. Um granulador foi conectado a jusante da extrusora. Em uma segunda etapa de processamento, as amostras para a determinação da temperatura de amolecimento Vicat foram moldadas por injeção a partir dos grânulos assim obtidos.

Exemplo comparativo 1 para coloração com aglutinante orgânico (és-

ter de ácido graxo)

Composição:

- Corante:
- 0,06% em peso de Thermoplastrot® 454
- 0,016% em peso de Macroléxgelb® G
- 0,3% em peso de ácido octadecenoico, presente a uma medida de aproximadamente 70% mol como um mono e diéster de oligoetileno glicol, os 30% restantes sendo esterificados com açúcares/alcoóis de açúcar

- 99,62% em peso de material de moldagem PLEXIGLAS® 8N

Temperatura de amolecimento Vicat: 106 °C

Para comparação:

[0076] A temperatura de amolecimento Vicat do material de moldagem PLEXIGLAS® 8N compreendendo 0,06% em peso de Thermoplastrot® 454 e 0,016% em peso de Macroléxgelb® G sem C18 ácido graxo: 107 °C

[0077] Moldagem por injeção em um Battenfeld BA 350CD:

Tempo de injeção: 1,76 seg.

Temperatura do material: 205 °C

Temperatura do cilindro: 250 a 230 °C

Temperatura do molde: 68 °C

Troca de injeção para segurar a pressão na pressão interna do molde de 56 kPa (560 bar)

Tempo total do ciclo: 50 segundos

Moldagem por injeção com cilindro de ventilação aberto

[0078] Após 30 tiros, intensos depósitos de molde e deposição de tintura vermelha

Exemplo 2: Adição de aglutinante transportado por água puro sem pigmentos de cor:

Composição:

- 0,32% em peso de água destilada
- 0,17% em peso de EFKA® 4550 (poliacrilato aquoso 50% modificado)
- 0,01% em peso de desespumante
- 0,0006% em peso de agente antiapodrecimento
- 99,5% em peso de material de moldagem PLEXIGLAS®

8N

[0079] Moldagem por injeção em Arburg 221: nenhuma formação de depósito

Tempo de injeção: 1,5 seg.

Temperatura do material: 250 °C

Temperatura do cilindro: 250 a 225 °C

Temperatura do molde: 68 °C

Troca dependente de caminho de injeção para segurar a pressão

Tempo total do ciclo: 30 segundos

Moldagem por injeção com cilindro de ventilação aberto

[0080] Neste experimento, nenhum aumento na temperatura de amolecimento Vicat foi observado; a temperatura de amolecimento Vicat foi 107 °C com e sem aglutinante.

Exemplo 3: Coloração com Thermoplastrot 454 na forma de uma tintura líquida transportada por água:

Composição:

- 0,193% em peso de água destilada
- 0,1% em peso de EFKA® 4550 (poliacrilato aquoso 50% modificado)
- 0,006% em peso de desespumante
- 0,00035% em peso de agente antiapodrecimento
- 0,2% em peso de Thermoplastrot® 454

- 99,5% em peso de material de moldagem PLEXIGLAS®

8N

[0081] Moldagem por injeção em Battenfeld BA 350CD: sem formação de depósito

Tempo de injeção: 1,77 segundos

Temperatura do material: 248 °C

Temperatura do cilindro: 250 a 230 °C

Temperatura do molde: 68 °C

Troca de injeção para segurar a pressão na pressão interna do molde de 56,5 kPa (565 bar)

Tempo total do ciclo: 50 segundos

Moldagem por injeção com cilindro de ventilação aberto

[0082] Em comparação ao material de moldagem PLEXIGAS® 8N sem cor, a temperatura de amolecimento Vicat aumentou em 2,5 °C de 106 °C para 108,5 °C.

Exemplo 4: Coloração com Paliotogelb® K2270 na forma de uma tintura líquida transportada por água:

Composição:

- 0,193% em peso de água destilada

- 0,1% em peso de EFKA® 4550 (poliacrilato aquoso 50% modificado)

- 0,006% em peso de desespumante

- 0,00035% em peso de agente antiapodrecimento

- 0,2% em peso de Paliotogelb® K2270 (Pigment Yellow 183)

- 99,5% em peso de material de moldagem PLEXIGLAS®

8N

[0083] Moldagem por injeção em Battenfeld BA 350CD: sem formação de depósito

Tempo de injeção: 1,76 segundos

Temperatura do material: 250 °C

Temperatura do cilindro: 250 a 230 °C

Temperatura do molde: 68 °C

Troca de injeção para segurar a pressão na pressão interna do molde de 56 kPa (560 bar)

Tempo total do ciclo: 50 segundos

[0084] Moldagem por injeção com cilindro de ventilação aberto

[0085] Em comparação ao material de moldagem PLEXIGLAS® 8N sem cor, a temperatura de amolecimento Vicat aumentou em 2,5 °C de 106 °C para 108,5 °C

[0086] As tinturas líquidas de acordo com o Exemplo 5 e Exemplo 6 foram, cada uma, aplicadas por aplicação por tambor (misturador de tamboreamento) a uma medida de 0,5% em peso de PLEXIGLAS® 8N, e composto em uma extrusora de parafuso único Stork de 30 mm a 230 °C. Não houve vácuo na zona aberta de vácuo. Na moldagem por injeção dos compostos em um Arburg 221, nenhum depósito de molde foi observado.

Tempo de Injeção: 1,5 segundos

Temperatura do material: 250 °C

Temperatura do cilindro: 250 a 225 °C

Temperatura do molde: 68 °C

Troca dependente de caminho de moldagem por injeção para segurar a pressão

Tempo total do ciclo: 30 segundos

Moldagem por injeção com cilindro de ventilação aberto

[0087] A temperatura de amolecimento Vicat no material de moldagem permaneceu constante a 108 °C.

Exemplo 5:

Nome	Quantidades (em % em peso)
EFKA® 4550	20

Nome	Quantidades (em % em peso)
Água desmineralizada	38,74
Byk® 024	1,2
Sandoplast® Rot G	6,87
Blanc Fix N	31,54
Kronos® 2220 (dióxido de titânio)	1,580
Ebotec® MT 15	0,07

Exemplo 6:

Nome	Quantidades (em % em peso)
EFKA® 4550	20
Água desmineralizada	38,73
Byk® 024	0,6
Kronos® 2220 (dióxido de titânio)	40,0
Ebotec® MT 15	0,07

[0088] O dióxido de titânio foi disperso antes da adição a um moinho de tambor.

[0089] Os resultados mostram que a temperatura de amolecimento Vicat não é reduzida, porém em alguns casos aumentada, e que, na moldagem por injeção do material de moldagem de polímero termoplástico colorido com a preparação de corante inventiva, nenhum depósito se forma nos moldes por injeção.

[0090] A temperatura de amolecimento Vicat dos polímeros foi determinada em ISO 306.

REIVINDICAÇÕES

1. Preparação de corante aquosa para colorir materiais de moldagem de polímero termoplástico, selecionados dentre poli((met)acrilato de metila) e policarbonatos, caracterizada pelo fato de que compreende:

- 1% em peso a 49% em peso de um poliacrilato modificado, consistindo essencialmente dos monômeros alfa-metilestireno, acrilato de 2-etilhexila e metacrilato de MPEG, na forma de uma solução aquosa de 48% em peso a 52% em peso;

- 0,5% em peso a 50% em peso de um corante ou de uma mistura de corante e

- 0% em peso a 50% em peso dos auxiliares usuais, e

- água desmineralizada,

sendo que as porções em peso dos componentes adicionam até 100% em peso.

2. Polímero termoplástico, caracterizado pelo fato de que é selecionado dentre poli((met)acrilato de metila) e policarbonatos, e que foi colorido com uma preparação de corante, como definida na reivindicação 1.

3. Polímero termoplástico, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que é um material de moldagem de polímero termoplástico.

4. Poli(met)acrilato, caracterizado pelo fato de que foi colorido com uma preparação de corante, como definida na reivindicação 1.

5. Processo para colorir polímeros termoplásticos, caracterizado pelo fato de que compreende utilizar uma preparação de corante, como definida na reivindicação 1.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico utilizado é po-

li(met)acrilato.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico utilizado é poli(met)acrilato modificado por impacto.

8. Moldagem de polímero, caracterizada pelo fato de que é produzida por moldagem por injeção ou extrusão de um material de moldagem de polímero, como definido na reivindicação 3.