



(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: C 08 K 5/3412 C 08 K 5/42 C 09 B 67/00

(21) Patentansøgning nr: PA 1989 02385

(22) Indleveringsdag: 1989-05-16

(24) Løbedag: 1989-05-16

(41) Alm. tilgængelig: 1989-11-18

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 2002-07-01

(30) Prioritet: 1988-05-17 GB 8811649.6

(73) Patenthaver: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Klybeckstr. 141, CH-4057 Basel, Schweiz

(72) Opfinder: Robert Langley, 22 Cheviot Drive, Newton Mearns, Glasgow, Scotland G77 5AS, Storbritannien
Colin Dennis Campbell, c/o Ciba-Geigy Corporation, James & Water St., Newport, Delaware 19804, USA

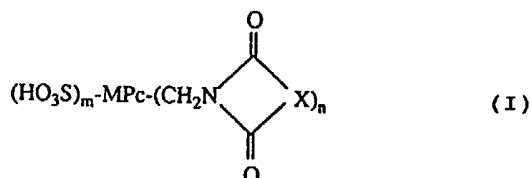
(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Ostenfeld A/S, Vester Søgade 10, 1601 København V, Danmark

(54) Benævnelse: Termoplastisk harpiksmateriale indeholdende et varmestabiliseret pigment samt en fremgangsmåde til varmestabilisering af pigmentet

(56) Fremdragne publikationer:
Ingen

(57) Sammendrag:

Et pigmenteret termoplastisk harpiksmateriale indeholdende
A) en termoplastisk harpiks, B) et metalphthalocyanin-
pigment og C) 0,5-30 vægtprocent, beregnet på vægten af
pigmentet B, sulfonet imidomethylphthalocyanin med formlen



som middel til varmestabilisering af komponent B, hvor Pc er en phthalocyaninrest, som eventuelt er substitueret med chlor- eller bromatomer, M er H eller et metal, der kan danne et metalphthalocyanin, m har en værdi på 0,05-1,0, n har en værdi på 0,1-4,0, og X er en rest, som sammen med gruppen -C(=O)-N-C(=O)- danner et 5-, 6- eller 7-leddet

cyclisk imid, fremstilles på kendt måde.

Der opnås overraskende god varmestabilitet af pigmentet.

Den foreliggende opfindelse angår pigmenterede termoplastiske harpikser, hvori pigmentet er stabiliseret mod varme ved tilsætning af en sulfoneret imidomethyleret phthalocyanin. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde
5 til varmestabilisering af pigmentet

I japansk offentliggørelsesskrift Sho 57-92036 er beskrevet en fremgangsmåde til forhindring af varmenedbrydning af en polyolefin indeholdende en kobberphthalocyanin ved tilsætning af et kobberphthalocyaninderivat. Kobberphthalocyaninderivatet er fremstillet ud
10 fra chlormethylkobberphthalocyanin, som eventuelt er halogeneret, og methylphthalimid.

15 Det fremgår ikke af ovennævnte japanske offentliggørelsesskrift, at det anvendte kobberphthalocyaninderivat indeholder sulfogrupper, og derivatet anvendes som en stabilisator for polyolefinsubstratet og ikke for kobberphthalocyaninfarvestoffet. De anførte testbedømmelser vedrører udelukkende
20 graden af nedbrydning af substratet, og en nedbrydning af farvestoffet omtales overhovedet ikke.

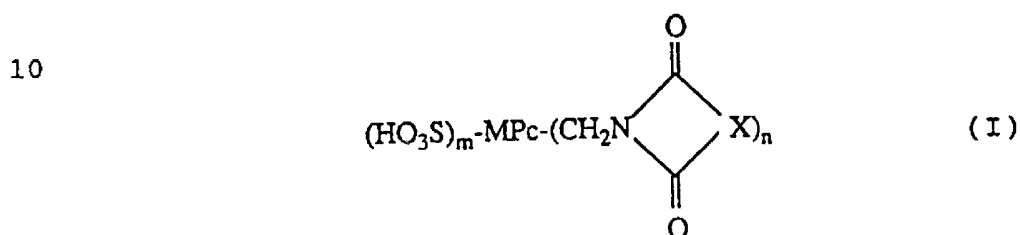
Fra japansk offentliggørelsesskrift Sho 53-512411 kendes en fremgangsmåde til specifik farvning af en ABS-harpiks
25 under anvendelse af en blanding af et kobberphthalocyaninpigment og et phthalimidomethylkobberphthalocyaninpigment. Selv om phthalimidomethylkobberphthalocyaninpigmentet tilsættes som en stabilisator for kobberphthalocyaninpigmentet, indeholder stabilisatoren
30 formentlig ingen sulfogrupper.

Det har vist sig, at visse sulfonerede imidomethylphthalocyaniner ved inkorporering af små stabiliserende mængder sammen med et phthalocyaninpigment i en termoplastisk
35 harpiks tilvejebringer fremragende varmestabilitet for phthalocyaninpigmentet i det pigmenterede harpikssystem.

I overensstemmelse hermed angår opfindelsen et varme-

stabilt, pigmenteret termoplastisk harpiksmateriale, som omfatter

- A) en termoplastisk harpiks,
 5 B) et metalphthalocyaninpigment, og
 C) 0,5 til 30 vægtprocent, baseret på vægten af pigmentet B af en metalphthalocyanin med formlen



som middel, der gør komponent B varmestabilt, i hvilken formel Pc er en phthalocyaninrest, der eventuelt er substitueret med højst 4 chlor- eller bromatomer, M betyder hydrogen eller et metal, som kan danne et metalphthalocyanin, m har en værdi i området fra 0,05 til 1,0, n har en værdi i området fra 0,1 til 4,0, og X er en rest, som i kombination med gruppen $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$ danner et 5-, 6- eller 7-leddet cyclisk imid.

20

25

Phthalocyaninresten Pc er fortrinsvis kun substitueret med et chlor- eller bromatom, og det foretrækkes især, at Pc er usubstitueret.

30 Når M betyder et metal, som kan danne et metalphthalocyanin, er metallet hensigtsmæssigt magnesium, aluminium, cobalt, nikkel, jern, zink, bly, tin eller især kobber.

MPc betyder fortrinsvis en kobberphthalocyaninrest uden
 35 chlor eller brom.

m har fortrinsvis en værdi mellem 0,05 og 0,2.

n har fortrinsvis en værdi mellem 1,0 og 3,0.

Den termoplastiske harpiks, dvs. komponent A, kan være
5 kautsjuk eller en hvilken som helst af de såkaldte
ingeniørmaterialer ("engineering plastics"), såsom
HD-polyethylen (HDPE), polybutylenterephthalat (PBTP),
polycarbonat (PC), polyamid (PA), polyphenylenoxid (PPO),
polyetheretherketon (PEEK), polyphenylensulfid (PPS),
10 polyethersulfon (PES), acrylonitrilbutadien-styren (ABS)
copolymer, polypropylen (PP), polystyren (PS), polyacetal
(POM) og legeringer deraf, f.eks. PC/PBTP-legering.

Metalphthalocyaningrundpigmentet, dvs. komponent B, kan
være ikke-chloreret eller det kan indeholde op til 6 vægt%,
15 fortrinsvis 1 til 3 vægtprocent chlor, når det er chlore-
ret. Fortrinsvis er phthalocyaninet (B) ikke-chloreret,
især ikke-chloreret kobberphthalocyanin.

Mængden af pigmentkomponent B i materialet ifølge opfin-
delsen kan være op til 30 vægtprocent og varierer for-
20 trinsvis fra 0,001 til 3 vægtprocent, beregnet på vægten
af komponent A.

Når X i formel I sammen med gruppen $-C(=O)-N-C(=O)-$
repræsenterer et 5-leddet cyclisk imid, omfatter sådanne
imidier eksempelvis succinimid, maleinimid, itaconimid,
25 phthalimid, tetrahydrophthalimid, cis-5-norbornen-endo-
-2,3-dicarboximid, 3,6-endoxo-1,2,3,6-tetrahydro-phthal-
imid, 1,2- eller 2,3-naphthalendicarboximid eller
quinolinimid (pyridin-2,3-dicarboximid), som hver især
eventuelt er substitueret med et eller flere halogen-
30 atomer, fortrinsvis chlor- eller bromatomer, C(1-20)-
-alkylgrupper, C(3-20)-alkenylgrupper, nitrogrupper eller
carboxygrupper.

I

Når X i formlen I sammen med gruppen $-C(=O)-N-C(=O)-$ repræsenterer et 6-leddet cyclisk imid, omfatter sådanne imider eksempelvis glutarimid, 3,3-tetramethylglutarimid, 1,8-naphthalendicarboximid eller perylen-1,12-dicarboximid, der hver for sig eventuelt er substitueret med et eller flere halogenatomer, især chlor- eller bromatomer, C(1-20)-alkylgrupper, C(3-20)-alkenylgrupper, nitrogrupper eller carboxygrupper.

I

10 Når X i formlen I sammen med gruppen $-C(=O)-N-C(=O)-$ repræsenterer et 7-leddet cyclisk imid, kan sådanne imider eksempelvis være adipimid eller diphenimid, som eventuelt er substitueret med et eller flere halogenatomer, fortrinsvis chlor- eller bromatomer, C(1-20)-alkylgrupper, 15 C(3-20)-alkenylgrupper, nitrogrupper eller carboxygrupper.

5-Leddede cycliske imider foretrækkes, især dimethylmaleinimid og specielt phthalimider, dvs. X er o-phenylen, og substituerede derivater deraf.

Forbindelserne med formlen I indeholdende sulfonsyregrupper er kendte og kan fremstilles under anvendelse af fremgangsmåden beskrevet i US patentskrift nr. 2.761.868. Ved en foretrukken fremgangsmåde beskrevet i ovennævnte US patentskrift foretages imidomethylering af kobberphthalocyanin efterfulgt af sulfonering.

25 Den foreliggende opfindelse tilvejebringer også en fremgangsmåde til varmestabilisering af et pigment i en pigmenteret termoplastisk harpiks, ved hvilken der i en termoplastisk harpiks inkorporeres et metalphthalocyaninpigment og, som varmestabilisator for metalphthalocyaninpigmentet, 0,5 til 30 vægtprocent sulfoneret imidomethylphthalocyanin med formlen I, baseret på vægten af 30 metalphthalocyaninpigmentet.

Forbindelsen med formlen I, dvs. komponent C, inkorporeres hensigtsmæssigt i det rå grundphthalocyaninpigment, dvs. komponent B, under bearbejdningen af dette, inden
5 blandingen af komponenterne B og C fremstillet på denne måde inkorporeres i den termoplastiske harpiks, dvs. komponent A. Fortrinsvis inkorporeres 3 til 15 vægtprocent af forbindelsen med formlen I, beregnet på phthalocyaninpigmentets vægt, i komponent B.

10 Bearbejdningen eller omdannelsen af det rå grundphthalocyaninpigment til pigmentær form kan gennemføres ved blanding af det rå phthalocyanin med det sulfonerede imidomethylphthalocyanin med formlen I og formaling af blandingen. Formalingen gennemføres i nærværelse af et
15 fast kornformet formalingshjælpemiddel, som kan fjernes efter formalingsprocessen. Formalingshjælpemidlet kan f.eks. være et alkalimetalsalt eller jordalkalimetalsalt af en mineralsyre, f.eks. natriumchlorid eller calciumchlorid. Der kan anvendes formalingshjælpemiddel i mængder på op til 500 vægtprocent, beregnet på phthalocyanin-
20 materialet. Om ønsket kan der også være 2,5 til 25 vægtprocent, beregnet på formalingshjælpemidlets vægt, af et alkalimetalsalt af en organisk syre, f.eks. natriumacetat, til stede under formalingsprocessen.

25 Hvis det anvendte rå phthalocyaninudgangsmateriale er kobberphthalocyanin, vil en sådan behandling resultere i et stabilt pigmentært kobberphthalocyanin, som overvejende foreligger i form af α -krystalmodifikationen. Hvis det ønskes at omdanne det rå kobberphthalocyanin til den
30 pigmentære β -form af kobberphthalocyanin, skal formalingen gennemføres i nærværelse af 0,5 til 10 vægtprocent, baseret på vægten af kobberphthalocyaninmaterialet, af en organisk væske, såsom diethylanilin.

Ved en anden fremgangsmåde til fremstilling af et pigmentært phthalocyanin med den ønskede partikelstørrelse og
35

forbedrede farveegenskaber, kan man formale grundphthalocyaninmaterialet og foretage behandling med et polært organisk opløsningsmiddel, f.eks. isopropanol, som er i
5 det mindste delvis vandblandbart. Det sulfonerede imidomethylphthalocyanin med formlen I kan inkorporeres på et vilkårligt trin under behandlingen.

Ved en tredje fremgangsmåde til omdannelse af rå phthalocyaninudgangsmateriale til pigmentær form, kan det rå
10 phthalocyanin blandes med det sulfonerede imidomethylphthalocyanin med formlen I, stærk svovlsyre sættes til blandingen, hvorpå phthalocyaninet genfældes ved at sætte svovlsyreopløsningen eller svovlsyreopslæmningen til vand.

15 Den anvendte mængde stærk svovlsyre kan variere fra 200 til 1500 vægtprocent, baseret på vægten af phthalocyaninmaterialet, og syrebehandlingen kan gennemføres ved en temperatur i området fra 0 til 100°C, fortrinsvis fra 40 til 80°C.

20 Om ønsket kan der sættes et overfladeaktivt stof til vandet, inden syreopløsningen tilsættes. Mængden af eventuelt anvendt overfladeaktivt stof udgør hensigtsmæssigt fra 0,5 til 10 vægtprocent, beregnet på vægten af phthalocyaninmaterialet, og et egnet overfladeaktivt stof
25 er dodecylbenzensulfonsyre.

Hvis det anvendte rå phthalocyaninudgangsmateriale er kobberphthalocyanin, vil en sådan syrebehandling resultere i et stabilt pigmentært kobberphthalocyanin, som er i α -krystalmodifikationen. Dette produkt kan om ønsket
30 underkastes den ovenfor beskrevne formalingsproces til opnåelse af den pigmentære α -form af kobberphthalocyaninet i det ønskede partikelstørrelsesområde.

Ved en fjerde fremgangsmåde til omdannelse af rå

- phthalocyanin til pigmentær form kan man behandle det rå phthalocyanin alene med stærk svovlsyre, hvorpå det genfældes ved at sætte den sure opløsning til vand, 5 underkaste det således fremstillede pigmentprodukt en formalingsproces, f.eks. som beskrevet ovenfor, og inkorporere den sulfonerede imidomethylphthalocyanin med formlen I under formalingsprocessen eller på et senere trin under behandlingen.
- 10 Pigmentmaterialet indeholdende metalphthalocyaninkomponenten B og den sulfonerede imidomethylphthalocyanin med formlen I kan inkorporeres i termoplastisk harpiks ved anvendelse af en hvilken som helst konventionel fremgangsmåde.
- 15 Opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler, hvori de anførte procentdele er på vægtbasis.

Eksempel 1

20 A. Fremstilling af sulfoneret phthalimidomethylkobberphthalocyanin

24,7 g kobberphthalocyanin sættes til 152 g 98%'s svovlsyre, idet temperaturen holdes under 60°C. Derpå tilsættes 22,9 g phthalimid og 5 g 97%'s paraformaldehyd, og blandingen omrøres, indtil temperaturen forbliver 25 konstant. 132,6 g 20%'s oleum tilsættes under god omrøring, således at temperaturen holdes under 80°C, hvorefter blandingen omrøres ved 80°C i 6 timer.

Reaktionsblandingen hældes i 930 g vand under effektiv omrøring, og produktet isoleres ved filtrering og vaskes 30 syrefrit med varmt vand. En prøve renses ved ekstraktion med opløsningsmiddel og tørres, og den viser et phthalimidomethylindhold på 2,3 grupper pr. molekyle og et

sulfonsyreindhold på 0,07 grupper pr. molekyle. Udbyttet er 40 g.

B. Inkorporering af additiv i pigment

5 29,3 g kobberphthalocyanin, 55,0 g vandfrit calciumchlorid og 5 g natriumacetatkrystaller formales i en vibrationsmølle med 12 mm stålkugler i 12 timer, hvorpå blandingen opslømmes i 280 g af en blanding af isopropanol og vand (93:17) indeholdende kolofoniumgummi (10 g basisk opløsning af 16,6% kolofonium). Blandingen opvarmes under
10 tilbagesvaling med omrøring i 1 time, hvorpå der tilsættes 160 g varmt vand. Isopropanolet fjernes som en azeotrop, og til remanensen sættes 68 g koldt vand.

Produktet fremstillet ovenfor under A (1,6 g ved 100%)
15 opslømmes i vand og sættes til kobberphthalocyaninopslømningen. Efter omrøring i 30 minutter tilsættes 16,6 g 35%'s saltsyre, og blandingen omrøres i 1 time ved 50-60°C. Pigmentet frafiltreres, vaskes med koldt vand til filtratet er chloridfrit, hvorpå det tørres ved 60°C.
20 Udbyttet er 31,6 g.

C. Inkorporering af pigment i HDPE og varmestabilitets-
test

Det ovenfor under B fremstillede pigment formales og sigtes gennem en 150 µm sigte. Til en tovalsemølle med
25 valserne indstillet på henholdsvis 150 og 110°C og en valseafstand på 0,3 mm sættes 100 g HD polyethylen. Polymeren formales i 1 minut for at sikre ensartethed, hvorpå 0,1 g af det ovenfor under D fremstillede pigment i
30 løbet af 30 sekunder sprøjtes på polymeren. Efter formaling, skæring, foldning og genbearbejdning i 8 minutter indstilles afstanden på 1,5 mm, hvorefter skindet aftrækkes, henstår til afkøling til stuetemperatur og udskæres.

Det udskårede materiale sættes til en sprøjtestøbemaskine, hvor cylinderen er indstillet på en temperatur på 200°C. Når fødematerialet føres ensartet gennem maskinen, opnås
5 et HD polyethylenstøbeprodukt, som har en stærk blå nuance. Processen gentages flere gange, idet cylindertemperaturen hæves til 320°C i spring på 20°C med en pause på 5 minutter ved hver temperatur.

Den stærke blå nuance bibeholdes ved en væsentlig højere
10 temperatur, end det er tilfældet, når det anvendte pigment er fremstillet som beskrevet under B, men uden inkorporering af sulfoneret phthalimidomethylkobberphthalocyanin.

Eksempel 2

15 A. Fremstilling af sulfoneret phthalimidomethylzinkphthalocyanin

53,6 g zinkphthalocyanin sættes til 325 g 98%'s svovlsyre, og blandingen omrøres i 30 minutter. Derpå tilsættes 49,5 g phthalimid og 10,8 g 97%'s paraformaldehyd, og blandin-
20 gen omrøres i yderligere 30 minutter under adiabatisk temperaturstigning. Derefter tilsættes 286 g 20%'s oleum i løbet af 30 minutter, hvorefter blandingen omrøres ved 80°C i 6 timer.

Reaktionsblandingen hældes derpå i 1000 g iskoldt vand
25 under effektiv omrøring. Det grønlig produkt isoleres ved filtrering og vaskes syrefrit med varmt vand. En prøve tørres og ekstraheres med opløsningsmiddel og viser ved analyse et phthalimidomethylindhold på 3 grupper pr. molekyle og et sulfonsyreindhold på 0,3 grupper pr. molekyle.
30 Udbyttet er 92 g.

B. Inkorporering af additiv i pigment

Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1B beskrevne fremgangsmåde inkorporeres det ovenfor i eksempel 2A
5 fremstillede produkt i kobberphthalocyaninpigmentet i en koncentration på 5% additiv.

C. Inkorporering af pigment i HDPE og varmemestabilitets- test

Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1C beskrevne
10 fremgangsmåde inkorporeres det ovenfor i eksempel 2B fremstillede pigment i HDPE ved 0,1%'s pigmentering, hvorved der fås et støbt blåt plastemne, som har en væsentlig større varmemestabilitet end et sammenligningsprodukt, der indeholder et pigment fremstillet uden
15 anvendelse af det sulfonerede phthalimidomethylzinkphthalocyanin fremstillet ovenfor i eksempel 2A.

Eksempel 3

Analogt med den ovenfor i eksempel 1A beskrevne fremgangsmåde, bortset fra at der anvendes 165,8 g 20%'s oleum,
20 fremstilles et sulfoneret phthalimidomethylkobberphthalocyanin med et phthalimidomethylindhold på 3 grupper pr. molekyle og et sulfonsyreindhold på 0,3 grupper pr. molekyle.

Efter inkorporering i kobberphthalocyanin i en mængde på
25 5% som beskrevet ovenfor i eksempel 1B og pigmentering af HDPE i en mængde på 0,1% som beskrevet ovenfor i eksempel 1C, udviser produktet væsentlig større varmemestabilitet end et sammenligningsprodukt fremstillet uden inkorporering af det sulfonerede phthalimidomethylkobberphthalocyanin.

Eksempel 4A. Fremstilling af sulfoneret tetrachlorphthalimidomethylkobberphthalocyanin

- 5 14,4 g kobberphthalocyanin sættes til 88,3 g 98%'s svovlsyre, og efter 30 minutters forløb tilsættes 25 g tetrachlorphthalimid og 2,7 g 97%'s paraformaldehyd. Efter 30 minutters forløb tilsættes 76 g 20%'s oleum, og blandingen omrøres ved 80°C i 6 timer.
- 10 Blandingen hældes i 1000 g vand under god omrøring, og produktet isoleres ved filtrering og vaskes syrefrit med varmt vand. Ved en analyse af en prøve, som er rensset ved opløsningsmiddelekstraktion, fås et tetrachlorphthalimidomethylindhold på 2,5 grupper pr. molekyle og et sulfonsyreindhold på 0,2 grupper pr. molekyle. Udbyttet er 40 g
- 15 (ved 81%'s renhed).

B. Inkorporering af additiv i pigment

- Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1B beskrevne fremgangsmåde inkorporeres det ovenfor i eksempel 4A fremstillede produkt til opnåelse af en additivkoncentration på 5% i kobberphthalocyaninpigmentet.
- 20

C. Inkorporering af additiv i HDPE og varmestabilitets-test

- Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1C beskrevne fremgangsmåde inkorporeres det i eksempel 4B fremstillede pigment i HDPE ved 0,1%'s pigmentering til dannelse af et støbt blåt plast, som har en betydelig større varmestabilitet end et sammenligningsprodukt, som ikke indeholder additivet fremstillet i eksempel 4A.
- 25

Eksempel 5A. Inkorporering af additiv i pigment

16 g kobberphthalocyanin med et chlorindhold på 1,6%, 22,3
5 g natriumacetatkrystaller og 44,5 g natriumchlorid
formales i en vibrationsmølle med 12 mm stålkugler i 4
timer og 30 minutter, hvorpå blandingen opslættes i 320 g
vand. Produktet fremstillet ovenfor i eksempel 1A (1,29 g
ved 100%) opslættes i vand og sættes til kobberphthalocyaninopslætningen. Efter omrøring i 30 minutter tilsættes 6,7 g 35%'s saltsyre, og blandingen omrøres i 1 time ved 50-60°C. Pigmentet frafiltreres, vaskes med koldt vand til filtratet er chloridfrit, hvorpå det tørres ved 60°C. Udbyttet er 16,5 g.

15 B. Inkorporering af pigment i HDPE og varместabilitets-test

Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1C beskrevne fremgangsmåde inkorporeres pigmentet fremstillet ovenfor i eksempel 5A i HDPE ved 0,1%'s pigmentering til dannelse af et støbt blå plast, som har en betydelig større stabilitet end et sammenligningsprodukt, som ikke indeholder additivet fremstillet i eksempel 1A.

Eksempel 6

Pigmentet fremstillet ovenfor i eksempel 1B formales og sigtes gennem en 150 μ m sigte, hvorpå det inkorporeres i en ABS-copolymer (acrylonitril-butadien-styren-copolymer) i en mængde på 0,1% på en tovalsemølle ved 190°C, hvorpå der foretages sprøjtstøbning ved temperaturstigninger på 20°C fra 200°C med en hvileperiode på 5
30 minutter ved hver temperatur.

Den stærke blå nuance bevares ved en væsentlig højere

temperatur, end det er tilfældet med et sammenligningsprodukt, som ikke er tilsat additivet fremstillet i eksempel 1A.

5

Eksempel 7

Pigmentet fremstillet ovenfor i eksempel 1B formales og sigtes gennem en 150 μm sigte. Til en tovalsemølle med valserne indstillet på 150°C og 110°C og en valseafstand på 0,3 mm sættes 100 g HDPE. Polymeren formales i 1 minut
10 til opnåelse af et ensartet produkt, hvorefter 1 g finpulveriseret titandioxid sprøjtes over polymeren i løbet af 30 sekunder. Derefter skæres og foldes polymeren kontinuert i yderligere 30 sekunder. 0,1 g af det blå pigment sprøjtes i polymeren under endnu en periode på 30
15 sekunder. Efter formaling, skæring, foldning og genbearbejdning i 8 minutter, indstilles afstanden på 1,5 mm, skindet aftrækkes, henstår til afkøling til stuetemperatur, opskæres og sættes til en sprøjtestøbemaskine med en
20 dertemperaturen hæves til 320°C i trin på 20°C med en hvileperiode på 5 minutter ved hver temperatur.

De fremstillede uigennemsigtige blå støbte produkter har ensartet nuance ved en væsentlig højere temperatur end et sammenligningsprodukt, som ikke er blevet tilsat additivet
25 ifølge eksempel 1A.

Eksempel 8-12

Nedenstående additiver inkorporeres i pigmentet fremstillet ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1B til opnåelse af en 5%'s additivkoncentration.

30 8. Sulfoneret maleinimidomethylkobberphthalcyanin med 1,27 maleinimidomethylgrupper og 0,08 sulfonsyregrupper pr. molekyle kobbercyanin

9. Sulfoneret methylmaleinimidomethylkobberphthalocyanin
2,3 methylmaleinimidomethylgrupper og 0,07 sulfonsyre-
grupper pr. molekyle kobberphthalocyanin.
- 5 10. Sulfoneret dimethylmaleinimidomethylkobberphthalo-
cyanin med 2,3 dimethylmaleinimidomethylgrupper og
0,07 sulfonsyregrupper pr. molekyle kobberphthalo-
cyanin.
- 10 11. Sulfoneret 1,8-naphthalimidomethylkobberphthalocyanin
med 2,3 naphthalimidomethylgrupper og 0,07 sulfon-
syregrupper pr. molekyle kobberphthalocyanin.
12. Sulfoneret diphenimidomethylkobberphthalocyanin med
2,3 diphenimidomethylgrupper og 0,07 sulfonsyre-
grupper pr. molekyle kobberphthalocyanin.

15

Eksempel 13

Pigmentmaterialet fremstillet ovenfor i eksempel 1B for-
males og sigtes gennem en 150 μm sigte.

En homogen blanding af 100 g polybutylenterephthalharpiks,
1,0 g finpulveriseret titandioxid og 0,2 g pigment ekstru-
20 deres ved 260°C og granuleres. Granulatet injiceres derpå
i en sprøjtestøbemaskine med en cylindertemperatur på
260°C til formlegemer med en blå nuance.

Injektionssprøjtestøbning gentages derpå med cylinder-
temperaturer på henholdsvis 260, 275 og 290°C med en
25 opholdstid på 5 minutter ved hver temperatur.

Den blå nuance opretholdes med væsentlig større ensar-
tethed over temperaturområdet, end det er tilfældet med
et sammenligningsprodukt, hvori det sulfonerede phthal-
imidomethylkobberphthalocyanin ikke er inkorporeret.

Eksempel 14

Et pigmentmateriale fremstilles som beskrevet ovenfor i eksempel 1B, hvorpå det formales og sigtes gennem en 150 μm sigte.

Der fremstilles derefter en homogen blanding af 100 g polycarbonat/polybutylenterephthalat-legering og 0,1 g pigment. Denne homogene blanding ekstruderes ved 260°C og granuleres.

10 Granulatet injiceres derefter i en sprøjtestøbemaskine med en cylindertemperatur på 260°C til formlegemer med en stærk blå nuance.

Sprøjtestøbningsprocessen gentages derefter med cylinder-temperaturer på henholdsvis 260, 270, 280, 290 og 300°C 15 med en opholdsperiode på 5 minutter ved hver temperatur.

Den blå nuance opretholdes med væsentlig større ensartethed over temperaturområdet, end det er tilfældet med et sammenligningsprodukt, som ikke indeholder det sulfonerede phthalimidomethylkobberphthalocyanin.

20

Eksempel 15

Et pigmentmateriale fremstillet som beskrevet ovenfor i eksempel 1B inkorporeres i polypropylen ved 0,1%'s pigmentering under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1C beskrevne fremgangsmåde. Den stærke blå farvetone opret- 25 holdes ved en væsentlig højere temperatur, end det er tilfældet med et pigment, der er fremstillet som beskrevet ovenfor i eksempel 1B, men uden inkorporering af sulfoneret phthalimidomethylkobberphthalocyanin.

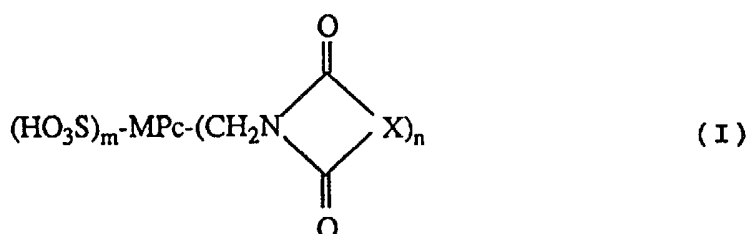
Eksempel 16

Et pigmentmateriale fremstilles som beskrevet ovenfor i eksempel 1B og inkorporeres i polystyren ved en 0,01%'s pigmentering under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1C beskrevne fremgangsmåde. Den stærke blå tone opretholdes ved en væsentlig højere temperatur end det er tilfældet med et pigment fremstillet som beskrevet i eksempel 1B men uden inkorporering af sulfoneret phthalimidomethylkobber-
10 phthalocyanin.

P A T E N T K R A V

1. Termoplastisk harpiksmateriale, kendetegnet ved,
at det omfatter,

- 5 A) en termoplastisk harpiks,
B) et metalphthalocyaninpigment og
C) 0,5-30 vægtprocent, beregnet på vægten af pigmentet B,
af en metalphthalocyanin med formlen



10 som middel til at varmestabilisere komponent B, hvor Pc er
en phthalocyaninrest, der eventuelt er substitueret med op
til 4 chlor- eller bromatomer, M er hydrogen eller et me-
tal, som kan danne et metalphthalocyanin, m har en værdi i
15 området fra 0,05 til 1,0, n har en værdi i området fra 0,1
til 4,0, og X er en rest, som i kombination med gruppen
-C(=O)-N-C(=O)-, danner et 5-, 6- eller 7-leddet cyclisk
imid.

2. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved,
at MPc er en kobberphthalocyaninrest, som ikke indeholder
20 chlor eller brom.

3. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved,
at m har en værdi i området fra 0,05 til 0,2.

4. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved,
at n har en værdi i området fra 1,0 til 3,0.

5. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den termoplastiske harpiks, komponent A, er kautsjuk eller HD-polyethylen, polybutylenterephthalat, et polycarbonat, et polyamid, et polyphenylenoxid, en polyetheretherketon, et polyphenylsulfid, en polyethersulfon, en acrylonitril-butadien-styren-copolymer, polypropylen, polystyren, en polyacetal eller en legering af disse plast.
- 10 6. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved, at metalphthalocyaninen, komponent B, er ikke-chloreret kobberphthalocyanin.
7. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved, at mængden af metalphthalocyaninpigment, komponent B, i 15 materialet udgør op til 30 vægtprocent, beregnet på vægten af komponent A.
8. Harpiksmateriale ifølge krav 7, kendetegnet ved, at mængden af metalphthalocyanin, komponent B, ligger i området fra 0,001 til 3 vægtprocent, baseret på vægten af 20 komponent A.
9. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved, at i forbindelsen med formlen I betyder X sammen med gruppen $-C(=O)-N-C(=O)-$ et succinimid, maleinimid, 1 itaconimid, phthalimid, tetrahydrophthalimid, cis-5- 25 norbornen-endo-2,3-dicarboximid, 3,6-endoxo-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, 1,2- eller 2,3-naphthalendicarboximid eller quinolinimid (pyridin-2,3-dicarboximid), som hver for sig eventuelt er substitueret med et eller flere halogenatomer, C(1-20)alkylgrupper, C(3-20)alkenyl- 30 grupper, nitrogrupper eller carboxygrupper.

10. Harpiksmateriale ifølge krav 1, kendetegnet ved, at X sammen med gruppen $-C(=O)-N-C(=O)-$ er en phthalimid-
I
gruppe.

5 11. Fremgangsmåde til varmestabilisering af et pigment i en pigmenteret termoplastik harpiks, kendetegnet ved, at der i harpiksen inkorporeres et metalphthalocyaninpigment og, som varmestabilisator for metalphthalocyaninpigmentet, 0,5-30 vægtprocent, beregnet på vægten af
10 metalphthalocyaninpigmentet, af et sulfoneret imidomethylphthalocyanin med formlen I som defineret i krav 1.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, kendetegnet ved, at forbindelsen med formlen I inkorporeres i det rå grundmetalphthalocyaninpigment under forarbejdningen af dette,
15 og den fremkomne blanding derefter inkorporeres i den termoplastiske harpiks.