



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239692

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 22 12 83
(21) PV 9761-83

(51) Int. Cl.⁴
C 09 D 11/16

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 13 03 87

(75)
Autor vynálezu

BARTUŠEK TOMÁŠ, STUDENÁ; ČURDA LUDVÍK ing., DAČICE;
VAŇEK VLADIMÍR ing., BAŇOVICE; MANDÍK LUDMÍR ing.; DUFKA OLDŘICH ing.,
PARDUBICE

(54) Barevná psací tekutina do popisovačů nebo značkovačů

Barevná psací tekutina je určena do těch popisovačů nebo značkovačů, které jsou určeny především pro psaní na hladké, relativně neporézní materiály a výslednou stopu písma lze z těchto materiálů snadno odstranit setřením.

Barevná psací tekutina sestává ze směsi 0,5 až 20,0 hmot. dílů barevného pigmentu, 2,0 až 25,0 hmot. dílů základní přírodní a/nebo syntetické makromolekulární látky o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 600 000, 5,0 až 20,0 hmot. dílů kapalné organické sloučeniny nebo směsi sloučenin s teplotou varu nad 170 °C, která je termodynamicky nesnášenlivá se základní makromolekulární látkou, s výhodou použití oligomerních polymerních, polyadičních či polykondenzačních materiálů, 30,0 až 92,4 hmot. dílu organického rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu 30 až 170 °C, termodynamicky snášenlivého se všemi složkami psací tekutiny, 0,1 až 5,0 hmot. dílů přídatné přírodní a/nebo syntetické makromolekulární látky termodynamicky nesnášenlivé se základní makromolekulární látkou, avšak snášenlivé s ostatními složkami psací tekutiny a případně až 2,0 hmot. díly přídatných látek, s výhodou využití neionogenních povrchově aktivních látek.

Předmětem vynálezu je barevná psací tekutina do psacích prostředků, které jsou známy pod názvy popisovače nebo značkovače. Jedná se o takové popisovače nebo značkovače, které jsou především určeny pro psaní na hladké, relativně neporézní materiály, přičemž lze výslednou stopu písma z uvedených povrchů snadno odstranit setřením suchou tkaninou, papírem apod.

Jako hladké, relativně neporézní materiály jsou používány sklo, smalty, polyethylen, polypropylen, polytetrafluorethylen, polytrifluorchlorethylen a jiné fluoropolymery, vytvrzené močovinoformaldehydové či melaminformaldehydové pryskyřice, fenolformaldehydové pryskyřice, polyamidy, polyiminy, chemicky vytvrzené polyuretanové nátěry, dvousložkové nátěrové hmoty na bázi epoxidových pryskyřic apod., přičemž uvedené příklady materiálů nevyčerpávají všechny možnosti tohoto vynálezu.

Podle známého stavu techniky se pro uvedené účely používá jednak bílých nebo barevných kříd, jednak popisovačů nebo značkovačů, naplněných inkoustem na bázi disperze pigmentů v roztoku makromolekulární látky ve směsi minimálně dvou kapalných látek, které se navzájem odlišují v teplotách varu a v termodynamické afinitě k makromolekulární látce.

Vysrážení částecek makromolekulární látky společně s barevným pigmentem ve stíratelné stopě je zabezpečováno tím, že kapalná látka s vyšší teplotou varu je zároveň termodynamicky nesnášenlivá se zvolenou makromolekulární látkou.

Uvedené způsoby stíratelného popisování mají řadu nevýhod. Při práci s křídami se vytváří jemný prach z částic kříd, který znečišťuje okolí a podstatně zhoršuje hygienu práce. Při použití dosud známých psacích tekutin jsou nedostatky zaviněny zejména nedokonalostmi ve vysrážení makromolekulární látky. Psací tekutiny obsahující vodu jsou značně citlivé na relativní vlhkost vzduchu: Při nižší relativní vlhkosti se stopy stírají hůře, zatímco při vysoké relativní vlhkosti může docházet až ke stékání inkoustových stop ze svisle položených podkladů. (jap. pat. 253/1972, 29666/1972, fr. pat. 2 185 666, US pat. 3 834 823 apod.).

U psacích tekutin, obsahujících organická rozpouštědla, způsobuje nedokonalá srážlivost makromolekulární látky výskyt velmi jemných částic sraženiny, které často nedokáže adsorbovat veškerý barevný pigment inkoustu. Dochází pak k pronikání pigmentu či pigmentových částic sraženiny do popisovaného materiálu, přičemž zakotvená stopa je obvykle již neodstranitelná. Rozpuštědlové psací tekutiny jsou popsány např. v jap. patentových spisech 17616/1969, 4807/1970, 40290/1971, 14630/1973 a v patent. spise NSR 2 365 171.

Uvedené nedostatky jsou odstraněny psací tekutinou podle tohoto vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že psací tekutina sestává ze směsi 0,5 až 20,0 hmot. dílů barevného pigmentu, 2,0 až 25,0 hmot. dílů základní přírodní a/nebo syntetické makromolekulární látky o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 600 000, 5,0 až 20,0 hmot. dílů kapalné organické sloučeniny nebo směsi sloučenin s teplotou varu nad 170 °C, která je termodynamicky nesnášenlivá se základní makromolekulární látkou, 30,0 až 92,4 hmot. dílu organického rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu 30 až 170 °C, termodynamicky snášenlivého se všemi složkami psací tekutiny a 0,1 až 5,0 hmot. dílů přídatní přírodní a/nebo syntetické makromolekulární látky o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 400 000, termodynamicky nesnášenlivé se základní makromolekulární látkou, avšak snášenlivé s ostatními složkami psací tekutiny.

Předností předloženého vynálezu stíratelných barevných psacích tekutin je přítomnost minimálně dvou dvojic vzájemně nesnášenlivých složek, které zůstávají trvale v napsané inkoustové stopě. Tím, že jednu z nesnášenlivých dvojic tvoří systém dvou makromolekulárních látek, z nichž jedna je rozpustná v kapalně složce druhé nesnášenlivé dvojice, dochází k zesílení separačního účinku, a tím k makroskopické separaci základní makromolekulární látky

s adsorbovaným barevným pigmentem. Vysokovroucí organická kapalina, v níž je rozpouštěna přídavná makromolekulární látka, tvoří na povrchu podkladu svislou vrstvičku, na jejíž hladině jsou vysrážené částice základní makromolekulární látky s pigmentem.

Tato vrstvička brání pronikání barevných částic do hmoty podkladu, což umožňuje snadné setření stop psací tekutiny i z jiných materiálů než s nepolárním či absolutně neporézním povrchem, pomocí suchého stíracího prostředku. Vyloučené částičky makromolekulární látky soustřeďují v sobě veškeré pigmenty, takže i v případě proniknutí bezbarvé ochranné kapaliny do povrchových mezer podkladu nedojde k trvalému zabarvení podkladu. Tato kapalina plní svoji funkci tak dlouho, dokud nedojde k jejímu odpaření či totální migraci do podkladu. Odpaření této kapaliny je zabráněno předepsanou teplotou varu nad 170 °C, která se ještě zvyšuje vlivem přítomnosti přídavné makromolekulární látky.

Migraci této kapaliny do podkladu lze zabránit výběrem podkladových materiálů, které rovněž musí být co nejméně termodynamicky snášitelné s kapalinou, tvořící ochrannou vrstvičku.

Kriteriem termodynamické nesnášlivosti, sloužícím pro výběr základních složek psací tekutiny podle tohoto vynálezu, jsou v první fázi tabelované hodnoty parametrů rozpustnosti makromolekulárních látek a kapalných organických sloučenin (Brandrup J., Immergut E. H., Polymer Handbook, Intersci. Publ. J. Wiley and Sons, New York, 1966; Hansen C. H., J. Paint Technol. 39, 104, 505 /1967/; Hansen C. H., The Three Dimensional Solubility Parameter, Kodaň, 1968; Teas J. P., J. Paint Technol. 40, 19 /1968/; Mandík L., Kašpar F., Výběr rozpouštědel pro filmotvorné látky, DT ČVTS, Pardubice, 1972 apod.), které však slouží jen k předběžnému odhadu a je utno jejich platnost prověřit experimentálně. Praktickou zkouškou vzájemné nesnášlivosti makromolekulární látky a organickou kapalinou je vizuální metoda, spočívající v přípravě směsi, sestávající ze 20 hmot. % makromolekulární látky a 80 hmot. % organické kapaliny, a vizuálního posouzení homogenity této směsi.

Čiré směsi obsahují snášitelné dvojice, zakalené směsi dvojice nesnášitelné. Nesnášlivost dvojice makromolekulárních látek se prakticky posuzuje rovněž vizuální metodou, spočívající ve smíchání roztoků jednotlivých hodnocených makromolekulárních látek ve společném rozpouštědle v poměru 1 : 1 obj. a vizuálního posouzení homogenity vzniklé směsi.

Čiré směsi obsahují dvojici vzájemně snášitelných makromolekulárních látek, zakalené pak dvojici nesnášitelných makromolekulárních látek. (Zkouška je popsána v knize Mandík L., Kašpar F.: Výběr rozpouštědel pro filmotvorné látky, DT ČVTS, Pardubice, 1972).

Jako základní makromolekulární látka psací tekutiny podle tohoto vynálezu může být zvolena jakákoliv přírodní a/nebo syntetická makromolekulární látka o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 600 000, pro níž je možno určit termodynamicky vhodné těkavé rozpouštědlo a současně vysokovroucí termodynamicky nesnášlivou kapalinou organickou sloučeninu. Jako základní makromolekulární látka může být použit např. šelak, ketopryskyřice, fenolformaldehydové pryskyřice, kumaronové pryskyřice, polyindenové pryskyřice, aminopryskyřice, syntetické pryskyřice modifikované kalafunou, acetobutyrlát celulózy, triacetát celulózy, nitrocelulóza, acetopropionát celulózy, homopolymery a kopolymery vinylických monomerů jako jsou styren, alfa-methylstyren, vinyltoluen, dichlorstyren, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylacetát, kyselina akrylová či methakrylová a jejich alkylestery, akrylonitril, methakrylonitril, maleinanhydrid, kyselina krotonová, vinylmethyléter, butadien, dále polyvinylacetát jako polyvinylformal, polyvinylbutyral. S výhodou se používá kopolymer vinylchlorid-vinylacetát. Tyto makromolekulární látky mohou být do systému barevné psací tekutiny přidávány jak samostatně, tak v kombinaci s pigmentem.

Jako složku termodynamicky nesnášlivou se základní makromolekulární látkou je možno použít podle tohoto vynálezu řadu kapalných organických sloučenin s teplotou varu nad

170 °C s výhodou oligomerních látek o molekulové hmotnosti do 6 000, jako jsou např. polyethylenglykoly a polypropylenglykoly, kapalně polyisobutyleny, oligomerní polyakryláty na bázi esterů kyseliny akrylové či methakrylové s alifatickými alkoholy s 1 až 14 atomy uhlíku, dále alifatické alkoholy se 7 až 20 atomy uhlíku, monoestery a diestery alifatických alkoholů, diolů a polyolů s jedno- nebo dvoufunkčními karboxylovými kyselinami, jako jsou kyselina ftalová, tetrahydroftalová, adipová, azelainová, sebaková, laurová, myristová, palmitová, stearová, olejová, ricinolejová, dále některé výševroucí glykoly o 4 až 12 atomech uhlíku, jako di-, tri- a tetraethylenglykol, butylenglykol, glycerin a pod., případně glykolétery se 3 až 20 atomy uhlíku, jako např. diethylenglykolmonoethyléter, diethylenglykolmonobutyléter, triethylenglykolmonoethyléter, triethylenglykolmonobutyléter apod.

Jako další přídavná makromolekulární složka psací tekutiny podle tohoto vynálezu může být použita kterákoliv makromolekulární látka o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 250 000, uvedená v seznamu základních makromolekulárních látek tohoto vynálezu, která je termodynamicky nesnášenlivá se zvolenou makromolekulární látkou. Podle tohoto pravidla je např. ke kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát vhodnou přídavnou makromolekulární látkou acetopropionát celulózy, k polyvinylbutyralu nitrocelulóza, k akrylátovým kopolymerům triacetát celulózy, ke kopolymeru styren-butylakrylát je to polyvinylbutyral a pod. S výhodou lze jako přídavné makromolekulární látky použít podle tohoto vynálezu různé deriváty celulózy, homopolymery a kopolymery vinylických monomerů se 2 až 16 atomy uhlíku a/nebo pryskyřinové materiály, jako např. ketopryskyřice, fenol-formaldehydové pryskyřice, kumaronové pryskyřice, polyindenové pryskyřice, amonipryskyřice, syntetické pryskyřice modifikované kalafunou a pod.

Těkavé organické rozpouštědlo je podle tohoto vynálezu organická kapalná látka nebo směs těchto látek, která je termodynamicky dobrým rozpouštědlem základní i přídavné makromolekulární látky a umožňuje homogenizaci celého systému stíratelné psací tekutiny. Musí být termodynamicky snášenlivé také s kapalinou o teplotě varu nad 170 °C. Organické rozpouštědlo musí dále umožnit dobrou dispergaci použitého barevného pigmentu, případně dalších modifikujících složek.

Je možno použít organická rozpouštědla s teplotou varu 50 až 170 °C, s výhodou pak 60 až 120 °C. Osvědčilo se použití ethanolu, 1-propanolu, 2-propanolu, 1-butanolu, 2-butanolu, 2-methyl-1-propanolu, 2-methyl-2-propanolu, 2-methoxyethanolu, 2-ethoxyethanolu, methylacetátu, ethylacetátu, isopropylacetátu, n-propylacetátu, isobutylacetátu, n-butylacetátu, 2-methoxyethylacetátu, 2-ethoxyethylacetátu, acetonu, methylethylketonu, methylisobutylketonu, cyklohexanonu, xylenu, toluenu, ethylbenzenu a pod.

Pokud se týká barevného pigmentu, může být použit jakýkoliv organický nebo anorganický pigment, případně může být použita kombinace obojího. Výhodné je použití pigmentů zabudovaných v nosiči z přírodní nebo syntetické makromolekulární látky. Osvědčily se pigmenty s nosičem na bázi kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát, polyvinylbutyral a pod.

Vlastnosti psací tekutiny podle tohoto vynálezu je možno dále příznivě ovlivnit látkami, které umožňují dokonalou dispergaci pigmentu nebo zlepšují tokové vlastnosti psací tekutiny.

Pro tento účel mohou být použity např. neionogenní povrchové aktivní látky, především polyoxyethylenalkylétery, polyoxyethylenalkylarylétery, v nichž alkylový řetězec obsahuje 6 až 18 atomů uhlíku a počet ethylenoxidových jednotek se pohybuje v rozmezí 6 až 20 apod.

Psací tekutina podle tohoto vynálezu pak vykazuje řadu výhod. Přítomnost další makromolekulární látky, která je termodynamicky nesnášenlivá se základní makromolekulární látkou, ale snášenlivá se všemi ostatními složkami psací tekutiny, výrazně zvyšuje účinek vzájemné

nesnášenlivosti základní makromolekulární látky s vysokovroucí kapalnou organickou sloučeninou, a tím dochází k výraznějšímu vysrážení základní makromolekulární látky ve vysokovroucí kapalně organické sloučenině. Částičky takto vysrážené základní makromolekulární látky jsou podstatně větší než částičky, které se vysráží v doposud známých psacích tekutinách, čímž je zcela vyloučena možnost jejich migrace do popisovaného materiálu.

Vzhledem k tomu, že vysrážené částičky základní makromolekulární látky ve psací tekutině podle tohoto vynálezu adsorbují veškerý barevný pigment obsažený v psací tekutině, je vyloučena migrace pigmentu do psací podložky, a to jak migrace samotného pigmentu, tak i jeho migrace společně s vysráženou makromolekulární látkou. Takto vytvořenou výslednou stopu písma lze pak v povrchu psací podložky velmi snadno a bez ušpinění odstranit, a to i pro velmi dlouhé době, až několik měsíců.

Příklady provedení psací tekutiny podle vynálezu:

P ř í k l a d 1

Žlutá psací tekutina

diazopigment	20,0 hmot. dílů
kopolymer vinylchlorid-vinylacetát	
mol. hmotnost 50 000	25,0 hmot. dílů
acetopropionát celulózy;	
mol. hmot. 20 000	5,0 hmot. dílů
polyethylenglykol 300	20,0 hmot. dílů
octan butylnatý	28,0 hmot. dílů
polyoxyethylenethyléter	2,0 hmot. dílů
	100,0 hmot. dílů

P ř í k l a d 2

Modrá psací tekutina

beta modifikace ftalocyaninového pigmentu	0,5 hmot. dílu
polyvinylbutyral;	
mol. hmot. 180 000	2,0 hmot. díly
nitrocelulóza;	
mol. hmotnost 30 000	0,1 hmot. dílu
dioktylftalát	16,2 hmot. dílu
methylišobutylketon	36,2 hmot. dílu
methylethylketon	40,0 hmot. dílu
	100,0 hmot. dílů

P ř í k l a d 3

Hnědá psací tekutina

nitropigment	4,0 hmot. dílů
kopolymer butylakrylát-hydroxyethylmethakrylát;	
mol. hmotnost 5 000	10,0 hmot. dílů
nitrocelulóza;	
mol. hmot. 60 000	1,0 hmot. dílů
dibutylftalát	10,0 hmot. dílů
cyklohexanon	40,0 hmot. dílů
aceton	35,0 hmot. dílů
	100,0 hmot. dílů

P ř í k l a d 4

Červená psací tekutina

azokondenzát pigment	10,5 hmot. dílu
kopolymer ethylakrylát-methylmethakrylát;	
mol. hmotnost 20 000	15,0 hmot. dílu
triacetát celulózy;	
mol. hmot. 40 000	3,5 hmot. dílu
polyethylenglykol 300	15,0 hmot. dílu
octan butylnatý	40,0 hmot. dílu
n-butanol	16,0 hmot. dílu
	100,0 hmot. dílu

P ř í k l a d 5

Zelená psací tekutina

pigment na bázi ftalocyaninu mědi	3,8 hmot. dílu
kopolymer styren-butylakrylát	
mol. hmotnost 520 000	5,7 hmot. dílu
polyvinylbutyral;	
mol. hmot. 30 000	0,8 hmot. dílu
polyethylenglykol 600	12,0 hmot. dílu
methylethylketon	50,0 hmot. dílu
xylén	<u>27,7 hmot. dílu</u>
	100,0 hmot. dílu

P ř í k l a d 6

Černá psací tekutina

saze	6,0 hmot. dílu
triacetát celulózy;	
mol. hmot. 40 000	18,0 hmot. dílu
kopolymer ethylakrylát-methylmethakrylát	
mol. hmotnost 20 000	3,7 hmot. dílu
polyisobutylenový olej	9,5 hmot. dílu
methylisobutylketon	40,0 hmot. dílu
ethanol	10,0 hmot. dílu
isopropylacetát	12,8 hmot. dílu
	100,0 hmot. dílu

P ř í k l a d 7

Černá psací tekutina

saze	4,25 hmot. dílu
kopolymer vinylchlorid-vinylacetát; mol. hmotnost 150 000	4,25 hmot. dílu
acetopropionát celulózy; mol. hmot. 20 000	0,10 hmot. dílu
isobutylstearát	8,00 hmot. dílu
methylethylketon	18,00 hmot. dílu
methylisobutylketon	65,40 hmot. dílu
	100,00 hmot. dílu

P ř í k l a d 8

Černá psací tekutina

saze	6,00 hmot. dílu
acetobutyrát celulózy; mol. hmot. 30 000	6,00 hmot. dílu
kopolymer styren-butylakrylát; mol. hmotnost 240 000	1,50 hmot. dílu
isobutylstearát	16,50 hmot. dílu
ethylacetát	30,00 hmot. dílu
isobutylacetát	40,00 hmot. dílu
	100,00 hmot. dílu

P ř í k l a d 9

Černá psací tekutina

saze	3,0 hmot. dílu
nitrocelulóza; mol. hmotnost 30 000	15,0 hmot. dílu
polyvinylbutyral; mol. hmot. 90 000	1,0 hmot. dílu
polyisobutylenový olej	14,0 hmot. dílu
n-propylacetát	40,0 hmot. dílu
methylisobutylketon	27,0 hmot. dílu
	100,0 hmot. dílu

Uvedené příklady nevyčerpávají zcela možnosti tohoto vynálezu.

Psací tekutinu v provedení podle tohoto vynálezu je možno použít též pro psaní na běžné typy porézních materiálů, jako je např. papír, dřevo nebo textil a výsledná stopa písma je na těchto materiálech permanentní, odolná proti působení vody a světla.

Při psaní na uvedené materiály je tedy možno použít psací tekutinu podle vynálezu pro psaní i v těch případech, kdy je výsledná stopa písma vystavena působení povětrnostních vlivů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Barevná psací tekutina do popisovačů nebo značkovačů, vyznačující se tím, že sestává ze směsi 0,5 až 20,0 hmot. dílů barevného pigmentu, 2,0 až 25,0 hmot. dílů základní přírodní a/nebo syntetické makromolekulární látky o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 500 000, 5,0 až 20,0 hmot. dílů kapalné organické sloučeniny nebo směsi sloučenin s teplotou varu nad 170 °C, která je termodynamicky nesnášenlivá se základní makromolekulární látkou, 30,0 až 92,4 hmot. dílu organického rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu 30 až 170 °C, termodynamicky snášenlivého se všemi složkami psací tekutiny, 0,1 až 5,0 hmot. dílů přídavné přírodní a/nebo syntetické makromolekulární látky o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 250 000, termodynamicky nesnášenlivé s ostatními složkami psací tekutiny a případně až 2,0 hmot. díly přídavných látek, s výhodou neionogenních povrchově aktivních látek.

2. Barevná psací tekutina podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako kapalnou organickou sloučeninu nebo směs sloučenin s teplotou varu nad 170 °C obsahuje oligomerní látky o molekulové hmotnosti do 6 000, s výhodou polyethylenglykol a polypropylenglykol, kapalný polyisobutylem, oligomerní polyakrylát na bázi esterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s alifatickými alkoholy s 1 až 14 atomy uhlíku, a/nebo alifatické alkoholy se 7 až 20 atomy uhlíku a/nebo monoestery a diestery alifatických alkoholů, diolů a polyolů s jedno- nebo dvoufunkčními karboxylovými kyselinami a/nebo glykoly o 4 až 12 atomech uhlíku, případně také glykolétery se 3 až 20 atomy uhlíku.

3. Barevná psací tekutina podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako přídavnou přírodní a/nebo syntetickou makromolekulární látku o průměrné molekulové hmotnosti 2 000 až 250 000 obsahuje deriváty celulózy, homopolymery a/nebo kopolymery vinylických monomerů se 2 až 16 atomy uhlíku a/nebo pryskyřičné látky, s výhodou ketopryskyřice, fenolformaldehydové pryskyřice, kumaronové pryskyřice, polyindenové pryskyřice, aminopryskyřice, a syntetické pryskyřice modifikované kalafunou.