

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148690 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 3786/78

(51) Int.Cl.⁴: **C 09 D 11/02**

(22) Indleveringsdag: 28 aug 1978

C 09 C 1/48

(41) Alm. tilgængelig: 01 mar 1979

(44) Fremlagt: 02 sep 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 29 aug 1977 DE 2738819

(71) Ansøger: *DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; 6000 Frankfurt 1, DE.

(72) Opfinder: Wilhelm *Schumacher; DE, Lothar *Rothbuehr; DE, Joachim *Armster; DE.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Anvendelse af efteroxideret glødeovnssod til fremstilling af sortpigmenterede UV-tørrende trykfarver**

UV-Hærdende trykfarver har allerede i nogen tid været kendt fra patentlitteraturen (jfr. tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.358.948). Der er dog først i nyere tid udviklet UV-trykfarver, som har en vis anvendelighed i praksis. Alle hidtil kendte UV-trykfarvesystemer er dog stadig behæftet med en række forskellige, for en dels vedkommende tungtvejende mangler, således at de ikke hidtil har kunnet hævde sig på markedet.

UV-Trykfarver har i forhold til konventionelle trykfarver nogle potentielle fordele; de kan opbygges fuldstændig opløsningsmiddel-fri; de er f.eks. ved rulletryk væsentlig mere miljøvenlige end konventionelle heat-set-trykfarver, ved hvilke der for en dels vedkommende udsendes betydelige mængder uforbrændt eller delvis forbrænd-

te mineralolier i atmosfæren; ved arktryk, navnlig ved fremstilling af flerfarvetryk af høj kvalitet eller ved tryk på kun lidt eller ikke sugende trykmaterialer, såsom specialbelagt papir eller metal- eller plastfolier, er forarbejdningshastigheden på grund af oxidativt tørrende systemers ringe tørringshastigheder ofte så ringe, at der fra trykket og indtil videre forarbejdning, såsom skæring, falsning osv., hengår op til 10 timer og mere, hvorved produktiviteten bliver ringe, de dyre trykmaskiners ydeevne ikke kan udnyttes, og høje lageromkostninger opstår. Med den UV-hærdende trykfarve kan man derimod opnå en øjeblikkelig tørring på et vilkårligt trykmateriale, efter at trykarket har forladt trykværket, uden at aflægning i stabel forekommer, eller at der må bepudres.

UV-Trykfarver har i forhold til konventionelle trykfarver desuden nogle trykstekniske fordele med hensyn til kvaliteten af trykket. Der kan f.eks. opnås højere gnidefasthed hos det færdige tryk. Ved muligheden for ved flerfarvetryk hurtigt at kunne tørre eller antørre efter hver enkel farvepåføring forhindres fuldstændigt det kvalitetsnedsættende trykfenomen "dublering". Den vanskelige og ofte langvarige nøje afstemning af farverækkefølgen med viskositets- og bindeevneaftrapninger for vådt-i-vådt-trykket, navnlig ved bogtryk, forenkles væsentligt og gøres problemfri ved tørring af hver enkelt farve før den næste farvepåføring.

For også virkelig at opnå alle disse potentielle fordele ved UV-trykfarver over for sædvanlige trykfarver må en UV-trykfarve tilfredsstillende følgende fire hovedfordringer:

1. Hærdningshastighed.

Det er nødvendigt med en yderst høj hærdningsaktivitet under UV-lys ved et mindst muligt antal af højtydende UV-lamper, f.eks. en kviksølvhøjtrykslampe med en specifik effekt på 80 watt pr. cm buelængde og pr. farvepåføring. Fremgangsmådens økonomi afhænger i høj grad af de investeringsomkostninger, der må anvendes til UV-tørringsanlæg, og energi og vedligeholdelsesomkostningerne hertil ved tørringen. Ved offset-rulletryk er investeringsomkostningerne til et UV-tørringsanlæg betydelig ringere sammenlignet med sædvanlige heat-set-varmetørringsanlæg. De løbende driftsomkostninger kan dog ligge betydelig højere ved UV-hærdning, når der på grund af for ringe hærdningsaktivitet hos UV-farverne må installeres en for høj lampeeffekt. Ved arktryk kommer investeringsomkostninger og driftsomkostninger i tilfælde af papirtryk til som noget nyt. Disse omkostninger må konkurrere med omkostningsbesparelsen som følge af højere produk-

tivitet ved tryk med UV-farver.

2. Trykbarhed.

De tryktekniske egenskaber af UV-trykfarver med hensyn til viskositet, vedhæftning, viskositets-og vedhæftningsforhold ved temperaturændringer og trykhastighedsændringer, navnlig trykbarheden ved meget høje trykhastigheder, og ved offset-tryk desuden opførslen over for vand, må svare til teknikens stade for konventionelle trykfarver. For at opnå en meget hurtig UV-hærdning må UV-trykfarver være fuldstændig anderledes opbygget end konventionelle trykfarver. For at opfylde de her beskrevne fordringer med fuldstændig anderledes opbyggede trykfarvebindemidler, dvs. at kunne trykke lige så problemfrit ved høje trykhastigheder med UV-trykfarver som med gode konventionelle trykfarver, er det tilstrækkeligt at sammensætte et bindemiddel af hurtigt polymeriserende stoffer, der i patentlitteraturen ofte kaldes "tværbindingdannende monomere" eller "fotopolymeriserbare monomere". Udvalgelse og kombination af bindemidlets enkelte komponenter må ikke blot ske meget omhyggeligt med hensyn til høj hærdningshastighed, men ganske særligt også med hensyn til optimal trykbarhed.

3. Toksicitet, hudirritation, aggressivitet over for trykmaskine- og trykforlagsmaterialer.

For at muliggøre en meget hurtig UV-hærdning må der ved opbygningen af de fotopolymeriserbare forbindelser indbygges forbindelsesdele, der er mere eller mindre toksiske samt hud- og slimhindeirriterende, og endvidere kan virke opløsende eller kvældende på valseovertræk i trykmaskinen samt på belægninger på trykplader. De i bindemiddelopbygningen deltagende komponenter må derfor i deres kemiske struktur og i deres fysiske egenskaber være således beskafne, at de negative virkninger af de hurtigt polymeriserende forbindelsesdele holdes så ringe som muligt eller elimineres.

4. Lagerstabilitet.

Trykfarverne skal udvise en så høj lagerstabilitet som muligt på mindst 3-6 måneder. Lagerstabiliteten under udelukkelse af lys afhænger i det væsentlige af stabiliteten af de anvendte monomere og af den termiske stabilitet af den anvendte fotoinitiator.

Stabiliteten af monomere kan, såfremt der ikke foreligger en for stor følsomhed, reguleres forholdsvis enkelt ved tilsætning af sædvanlige polymerisationsinhibitorer. Et stort antal af de af fagmanden almindeligt bekendte, særlig virksomme fotoinitiatorer leverer imidlertid også i mørke polymerisationsudløsende radikaler, som

heller ikke mere kan opfanges ved hjælp af større mængder inhibitorer uden forhindring af fotopolymerisationen. Den fotoinitiator, der skal anvendes, må derfor navnlig til meget hurtig tørring også udvælges omhyggeligt med hensyn til lagerstabilitet.

Selv om det er kendt og almindeligt at pigmentere trykfarver sorte med sod af den mest forskellige oprindelse, svigter imidlertid de kendte sodtyper ved anvendelse i UV-hærdende trykfarver. Trykfarver med kendte sodtyper er ved lagring tilbøjelige til fortykning og hærder for langsomt ved UV-bestråling.

Ifølge Am. Ink Maker 1974, 52 No. 11, 20, 22 og 24 må grovkornede sodarter blandes med finkornede for at opnå gunstige hærdeningshastigheder og koloristiske data.

Den fra den efter den foreliggende opfindelses prioritetsdato offentliggjorte beskrivelse til dansk patentansøgning nr. 125/78 kendte sod var ikke tiltænkt anvendelse i UV-hærdende trykfarver, og er heller ikke velegnet til UV-hærdende trykfarver af følgende grunde:

- området for partikeldiameteren går for langt op (120 nm), dvs. farvedybden vil derved sænkes for langt ned,
- strukturen, udtrykt ved DBP-tallet, går for langt op (140 ml/100 g), dvs. den for UV-hærdende trykfarver nødvendige rheologiske opførsel vil på grund af for stor forøgelse af flydegrænsen ikke mere foreligge,
- en forøgelse af de flygtige bestanddele over maksimalgrænsen ifølge ansøgning nr. 125/78 har hos UV-hærdende trykfarver en gunstig indvirkning på rheologien og fremmer den færdige farves lagerstabilitet.

I fransk patentskrift nr. 1.596.496 er der beskrevet fremstillingen af middel- til grovkornede glødeovnssodarter og deres egenskaber i kautsjuk. Alle disse sodarter er ikke-oxiderede og opfylder derfor med hensyn til indhold af flygtige bestanddele og pH-værdi ikke de nødvendige kriterier for befugtningsevnen af sodarterne og lagerstabiliteten af dermed fremstillede trykfarver.

Det har nu overraskende vist sig, at man ved anvendelse af efteroxideret glødeovnssod med bestemte fysisk-kemiske data, der til dels er kendte fra ovennævnte ansøgning nr. 128/78, til fremstilling af sortpigmenterede UV-tørrende trykfarver opnår sådanne trykfarver, der udviser hurtigere hærdening og bedre lagerstabilitet end de kendte sortpigmenterede UV-hærdende trykfarver.

Opfindelsen består således i anvendelse af efteroxideret

glødeovnssod med følgende fysisk-kemiske data

BET-overflade	20-50 m ² /g
Partikeldiameter	30-80 nm
DBP-adsorption	30-100 ml/100 g
Flygtige bestanddele	3-10 %
pH-Værdi	3-6.

til fremstilling af sortpigmenterede UV-tørrende trykfarver.

Den anvendte efteroxiderede glødeovnssod kan hensigtsmæssigt fremstilles ved efteroxidation af grovkornet glødeovnssod med en BET-overflade på 20-50 m²/g, en partikeldiameter på 30-80 nm og en DBP-adsorption på 30-100 ml/100 g, som det er eksemplificeret i nedenstående Eksempel 5, hvor udgangssodens indhold af flygtige bestanddele og pH-værdi ligger uden for de ovennævnte områder.

Efteroxidationen kan foregå på den måde, at man ved temperaturer mellem 80 og 200°C leder NO₂ og luft over eller gennem den sod, der skal oxideres, idet man efter endt reaktion fortrænger overskud af NO₂ med luft.

De omhandlede UV-hærdende trykfarver kan indeholde soden i mængder på 5-20 vægt%, fortrinsvis på 10-16 vægt%, beregnet på trykfarven.

De følgende analytiske sodprøvemethoder anvendtes til bestemmelse af sodens fysisk-kemiske data.

BET-overfladestørrelse:	Overfladestørrelsesbestemmelse ved nitrogenadsorption efter Brunnauer, Emmet og Teller - DIN 66.131.
Elektronmikroskopisk partikeldiameter:	Elektronmikroskopisk optagelse og beregning af det aritmetiske gennemsnit.
DBP-adsorption:	ASTM D 2414/70
Flygtige bestanddele:	DIN 53.522, dog med en afvejning på 1 g
pH-værdi:	DIN 53.200.

De omhandlede sortpigmenterede UV-hærdende trykfarver udviser følgende fordele:

De hærdet ikke selv ved 6 måneders lagring. De tørrer ekstremt hurtigt og giver dermed viskefaste tryk.

Anvendelsen af den omhandlede sod i sortpigmenterede UV-hærdende trykfarver beskrives og belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler 1-4.

Eksempel 1

I et UV-hærdende trykfarvebindemiddel med sammensætningen 52 vægt% Setalin AP 567 (funktionel acrylharpiks fra firmaet Synthese, Bergen op Zoom, Holland, med en viskositet på 50-60 Pa·s ved 20°C og et syretal på maksimalt 5 mg KOH pr. g), 41 vægt% Setalin AM 546 (Dianol-22-diacrylat, monomer fra firmaet Synthese med en viskositet på 7-11 Pa·s ved 20°C og et syretal på maksimalt 5 mg KOH pr. g) og 7% Irgacure®651 (fotoinitiator fra firmaet Ciba-Geigy, Basel, Schweiz) indarbejdes de nedenfor anførte sodtyper.

	BET-overflade- størrelse m ² /g	Elektron- mikrosko- pisk par- tikel- størrelse nm	DBP-adsorp- tion ml/100 g	Flyg- tunge bestand- dele %	pH-værdi
Kommercielle sodtyper					
Printex® V	110	25	120	6	4
Printex® 400	95	23	45	2	10
Printex® A	46	41	120	2	9
Printex® G	31	51	95	2	9
Printex® 200	45	56	45	2	9
Flammesod 101	20	95	115	2	7
Specialsort 4	180	25	110	14	3
Specialsort 15	100	23	45	5	5
Forsøgssod					
Sod 1002	19	85	112	3	3
Sod 1003	30	50	95	5	5
Sod 1005	45	40	45	3	3

Indarbejdningen foretages på et trevalseværk, og sodkoncentrationen andrager 16 vægt%.

Trykfarverne påtrykkes på en håndtrykmaskine og hærdes i tre passager med en impulsstråletørrer ved en arbejdshastighed på 2 m/sek. Umiddelbart efter strålingsindvirkningen udførtes der i hvert tilfælde en afsmitningsprøve, og de afsmittede farvefilm bedømtes visuelt. Høje værdier angiver en stærk afsmitning og dermed en dårlig hærkning, og lave tal angiver en god hærkning. Desuden bestemtes den optiske tæthed af trykket med et Baldwin-densitometer.

	Afsmitningstal efter			Optisk tæthed
	1	2	3	
<hr/>				
Kendte trykfarver med:				
Printex [®] V	4	2,4	1	1,98
Printex [®] 400	3,5	2	1	1,75
Printex [®] A	3	1,5	1	1,85
Printex [®] G	3	2	1	1,70
Printex [®] 200	3	2	1	1,73
Flammesod 101	4	1	1	1,70
Specialsort 4	4	3	1	1,95
Specialsort 15	5	3	2	1,85
<hr/>				
Trykfarver med:				
Sod 1002	2	1	1	1,68
Sod 1003	2,5	1,5	1	1,66
Sod 1005	2	1	1	1,75
<hr/>				

De sortpigmenterede trykfarver, der fremkommer ved anvendelsen af den omhandlede sod, tørrer ved UV-bestråling entydigt hurtigere end de kommercielle sodtyper indeholdende trykfarver. Den optiske tæthed er tilstrækkelig til det tilsigtede resultat.

Eksempel 2

De i eksempel 1 beskrevne trykfarver fyldes i tæt tillukkede lagerbeholdere og oplagres i et klimarum ved 23°C. Efter seks måneders forløb åbnes lagerbeholderne, og det forsøges at måle viskositeten efter DIN 5322 (udkast juli 1976). Herved opnås følgende resultater:

Kendte trykfarver	Viskositet [P]	Flydegrænse [dyn/cm ²]
Printex [®] V	gennemhærdet	fast
Printex [®] 400	"	"
Printex [®] A	"	"
Printex [®] G	"	"
Printex [®] 200	"	"
Flammesod 101	"	"
Specialsort 4	"	"
Specialsort 15	573	1000

Efter seks måneders forløb er alle farver med de anvendte kommercielle sodtyper udhærdet. Den eneste undtagelse udgør produktet specialsort 15.

Trykfarver med:	Viskositet [P]	Flydegrænse [dyn/cm ²]
Sod 1002	571	400
Sod 1003	680	500
Sod 1005	510	200

Da det må kræves af en trykfarve, at den kan opbevares mindst et halvt år uden egenskabsforringelse, bortfalder alle kommercielle sodtyper med undtagelse af specialsort 15. Desuden udviser kun trykfarverne, der fremkommer ved anvendelse af de under den omhandlede sod faldende grovkornede sodtyper 1002, 1003 og 1105 en viskositet, der tillader en trykning.

Eksempel 3

De fire efter 6 måneders oplagring ifølge eksempel 2 opnåede trykfarver med sodtyperne

- Specialsort 15
- Sod 1002
- Sod 1003
- Sod 1005

trykkes med et prøvetrykapparat på hvid hårdt-PVC-folie med en farvemængde på ca. 2,5 g/m². Derefter foretages hærdningen med en energifattig kvartslampe på 40 W/cm ved 3 sek. indvirkningstid. Direkte efter strålingsindvirkningen udførtes der en afsmitningsprøve, og de afsmittede farvefilm bedømtes visuelt. Høje tal angiver en ugunstig værdi, megen afsmitning, dårlig hærdning, og lave tal

angiver det modsatte.

	Specialsort 15	Sod 1002	Sod 1003	Sod 1005
Afsmitningstal efter trykning og hærkning	4	2,5	2	2
Optisk tæthed af trykket	1,55	1,52	1,74	1,64

De to sodtyper 1003 og 1005 udviser den bedste trykbarhed og den hurtigste hærkning, synliggjort gennem en ringe afsmitningsprøveværdi. Den optiske tæthed er tilstrækkelig til det tilsigtede resultat.

Eksempel 4

De fire efter 6 måneders oplagring ifølge eksempel 2 opnåede trykfarver trykkes på den i eksempel 3 angivne måde på kunsttryk-papir og underkastes en afsmitningsprøve. Bestrålingsvarigheden er i dette tilfælde 1 sek.

	Specialsort 15	Sod 1002	Sod 1003	Sod 1005
Afsmitningstal efter trykning og hærkning	4	2,5	2	2
Optisk tæthed af trykket	1,85	1,68	1,66	1,75

Også ved disse forsøg udviser de to sodtyper 1003 og 1005 den bedste hærkning.

De under den omhandlede sod faldende, ifølge eksemplerne 1-4 anvendte sodtyper udviser følgende fysisk-kemiske data:

	BET- overflade m ² /g	Elektron- mikrosko- pisk par- tikelstør- relse nm	DBP- adsorp- tion ml/100 g	Flyg- tigel- bestand- dele %	pH- værdi
Sod 1002	19	85	112	3	3
Sod 1003	30	50	95	5	5
Sod 1005	45	40	45	3	3

Fremstillingen af den omhandlede sod belyses ved hjælp af det efterfølgende eksempel.

Eksempel 5

Som udgangssod til fremstilling af en sod til anvendelse ifølge opfindelsen anvendtes et produkt med følgende egenskaber:

BET-overflade	45 m ² /g
Elektronmikroskopisk primærpartikeldiameter	40 nm
Flygtige bestanddele	1,5%
DBP-adsorption	45 ml/100 g
pH-værdi	9

10 kg af denne sod fyldes i en beholder, som man i 1-2 timer lader gennemstrømme med 2 Nm³/h af varm luft og 0,15 Nm³/h af nitrogendioxid. Derefter afbrydes NO₂-tilførslen, og lufttilførslen indstilles på 8 Nm³/h af kold luft. Temperaturen i beholderen stiger op til 120°C og falder igen i løbet af udblåsningen. Efter endt udblåsning udtages soden fra beholderen. Den har derefter følgende egenskaber:

BET-overflade	45 m ² /g
Elektronmikroskopisk primærpartikeldiameter	40 nm
Flygtige bestanddele	3,0%
DBP-adsorption	45 ml/100g
pH-værdi	3

P A T E N T K R A V

Anvendelse af efteroxideret glødeovnssod med følgende fysisk-kemiske data

BET-overflade	20-50 m ² /g
Partikeldiameter	30-80 nm
DBP-adsorption	30-100 ml/100 g
Flygtige bestanddele	3-10%
pH-værdi	3-6

til fremstilling af sortpigmenterede UV-tørrende trykfarver.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 125/78 (PL § 2.2.3, fremlæggelsesskrift 148511)
 FR patent nr. 1596496
 US patent nr. 3865926
 World Surface Coating Abstr., bind 48, side 497, 75/2665.