

19



Octrooiraad
Nederland

11 194673

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9400690

22 Ingediend: 28.04.1994

51 Int.Cl.⁷
C08F20/10, C08F2/44

30 Voorrang:
28.04.1993 DE P004313924

43 Ter inzage gelegd:
16.11.1994 I.E. 1994/22

44 Openbaargemaakt:
01.07.2002 I.E. 2002/07

47 Dagtekening:
04.11.2002

45 Uitgegeven:
06.01.2003 I.E. 2003/01

73 Octrooihouder(s):
Röhm GmbH & Co. KG te Darmstadt,
Bondsrepubliek Duitsland (DE).

72 Uitvinder(s):
Klaus Kabs te Seeheim-Jugenheim (DE)
Hans Lichtenstein te Reinheim (DE)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Werkwijze voor het vervaardigen van kunststof voorwerpen met een metallisch glanzend oppervlak.

Werkwijze voor het vervaardigen van kunststof voorwerpen met een metallisch glanzend oppervlak

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van voorwerpen van kunststof op basis van acryl- en/of methacrylhars die metallisch glanzende oppervlakken bezitten door polymerisatie van

5 de acryl- en/of methacrylharsen onder toepassing van vormgevende polymerisatiekamers.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit DE-A-3.110.093 volgens welke men voorwerpen verkrijgt van acryl- en methacrylharsen die de gewenste kleurverschillen in de vorm van kleurmiddelen bevattende zones bevatten, door parelpolymeren op basis van acryl- respectievelijk methacrylharsen die kleurmiddelen van het gewenste kleurtipe bevatten, te bereiden en de aldus bereide kleurmiddelen bevattende parels of eventueel

10 mengsels van verschillende typen, kleurmiddelen bevattende parels (pigmentparels) aan de voor de polymerisatie van de acryl- respectievelijk methacrylharsen volgens de stand der techniek toegepaste voorstadia, bijvoorbeeld aan de gewoonlijk toegepaste siropen, voorpolymeren en/of monomeren toe te voegen.

Uit GB-B-1.080.549 is een werkwijze bekend voor het vervaardigen van een licht doorlatende film door

15 polymerisatie van een mengsel van een methacrylaatprepolymeer, titaandioxide-deeltjes met een deeltjes-grootte van 2 tot 100 μm , koperoxide en een radicaalinitiator in een polymerisatiekamer bij een temperatuur van 65°C. Het aldus vervaardigde vel had een dunne uniforme laag van deeltjes in de nabijheid van het oppervlak van de film.

Verder is uit DE-A-3.023.964 reeds een werkwijze bekend voor het verkrijgen van kleurmiddelen

20 bevattende zones in acryl- en methacrylharsen in de nabijheid van het oppervlak door polymerisatie van de de harsen vormende monomeren en prepolymeren in vormgevende polymerisatiekamers voorgesteld waarbij eerst een in een bindmiddel homogeen verdeeld kleurmiddel op de wanden van de vormgevende polymerisatiekamer als laag wordt opgebracht, waarbij het bindmiddel in de vloeibare hars respectievelijk de voorstadia daarvan oplosbaar is of althans kan opzwellen, en na het vullen met de te polymeriseren

25 monomeren en/of voorpolymeren op op zichzelf bekende wijze wordt gepolymeriseerd.

Op bepaalde toepassingsgebieden, bijvoorbeeld in de bouw, speciaal bij tegels en sanitaire voorwerpen, is er sinds enige tijd een tendens vast te stellen dat er elementen worden toegepast waarvan het oppervlak qua kleur verschillend is in die zin dat er kleurmiddelen bevattende zones – bijvoorbeeld in statische verdeling – aanwezig zijn die zich optisch van de basiskleur onderscheiden. Bij de door de techniek ter

30 beschikking gestelde materialen met dergelijke kleurverschillen gaat het in het algemeen om materialen op basis van keramiek.

Een bijzondere pigmentkleuring, bijvoorbeeld van drukinkten of lakken, kan worden bereikt met parelglanspigmenten, de zogenaamde effectpigmenten. Het effect van de parelglans, een metallische glans, is voor decoratieve doeleinden zeer geliefd.

Ook in voorwerpen van acryl- en methacrylharsen, bijvoorbeeld voor de sanitaire sector, kunnen

35 parelglanspigmenten worden verwerkt. De aldus gepigmenteerde acrylglasvoorwerpen met over het gehele oppervlak van het voorwerp een homogene parelglans, kunnen echter onder de gebruikelijke polymerisatie-omstandigheden niet reproduceerbaar worden vervaardigd, wat tot uiting komt in het steeds andere uiterlijk van de parelglanspigment bevattende polymeren. In de acrylglasoppervlakken zijn in het bijzonder gewolkte

40 arealen (Bénardcellen), die onregelmatig gevormd zijn en de voorwerpen een onrustig uiterlijk geven (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e Completely Revised Edition, deel A18, blz. 466–468; Spektrum der Wissenschaft, september 1980, blz. 118–131), en voorts gestreepte structuren, die optreden als gevolg van ontmengingen bij het vullen van de kamers (vulstrepen), te zien.

Het doel was derhalve de bereidingsomstandigheden voor de vervaardiging van gepigmenteerde

45 voorwerpen van acryl- en methacrylharsen met metallisch glanzende oppervlakken bij de pigmentinkleuring van de acryl- en methacrylharsen met parelglanspigmenten in hun polymerisatie zodanig te verbeteren, dat de gepigmenteerde ingekleurde en metallisch glanzende oppervlakken bevattende polymeren reproduceerbaar kunnen worden bereid. Als oorzaken voor de vorming van Bénardcellen aan het oppervlak van pigment bevattende systemen komen in aanmerking convectiestromingen, vooral veroorzaakt door temperatuur-

50 verschillen en dichtheidsverschillen, alsmede viscositeitsveranderingen en daarmee veranderingen in de oppervlaktespanning. Om Bénardcellen te vermijden worden in het algemeen de temperatuurverschillen in dergelijke systemen gering gehouden. Pigment bevattende polymerisatiesystemen worden derhalve gewoonlijk gehard bij lage temperatuur, en dus met lange polymerisatietijden, dat wil zeggen in het algemeen 10 tot 20 uur.

Verrassenderwijs werd gevonden, dat de vervaardiging van zeer gelijkmatig uitzijende, parelglans-

55 pigmenten bevattende gepolymeriseerde voorwerpen op basis van acryl- en/of methacrylhars reproduceerbaar kan worden uitgevoerd, wanneer als pigmenten in hoofdzaak pigmenten zonder het gewoonlijk

aanwezige gehalte aan uiterst fijne deeltjes, dat wil zeggen vooral pigmentdeeltjes met deeltjesgrootten van 5 tot 50 μm in het polymerisatie-uitgangsmengsel worden verwerkt en de polymerisatie zonder vertraging-smiddelen zo snel mogelijk, dat wil zeggen bij duidelijk hogere temperaturen dan gewoonlijk en daarmee met aanzienlijk kortere polymerisatietijden, maar wel gelijkmatig, wordt uitgevoerd.

- 5 De uitvinding heeft dan ook betrekking op een werkwijze volgens de aanhef, met het kenmerk, dat men parelglanspigmenten op basis van mica, dat met metaaloxide is bedekt, met een grootste afmeting van 5 tot 50 μm aan polymeriseerbare monomeren en/of prepolymeren toevoegt en de polymerisatie in de vorm-gevende polymerisatiekamers uitvoert bij temperaturen van 40° tot 50°C met dien verstande, dat men de initiator en polymerisatietemperatuur zodanig kiest, dat, betrokken op een laagdikte van 5 mm, de
- 10 polymerisatieduur tot het bereiken van een omzetting van ongeveer 80 gew.% van 2,5 tot 6 uur bedraagt en dat men vervolgens het temperen bij 100–120°C uitvoert.

- De parelglanspigmenten voor de uitvinding hebben deeltjesgrootten van 5 tot 50 μm , bij voorkeur van 5 tot 30 μm . De polymerisatie wordt volgens de uitvinding uitgevoerd bij temperaturen van 40 tot 50°C, meer in het bijzonder bij temperaturen van ongeveer 45°C en in hoofdzaak zonder toevoeging van vertraging-smiddelen wat stoffen zijn die het geleffect vertragen, dat wil zeggen stoffen die de polymerisatiesnelheid remmen.
- 15

- Afhankelijk van de keuze van initiator en polymerisatietemperatuur ligt de polymerisatieduur, betrokken op een laagdikte van 5 mm, tot het bereiken van een omzetting van ongeveer 80 gew.% tussen 2,5 en 6 uur. De polymerisatie wordt in een temperkast voltooid in het temperatuurtraject van 100 tot 120°C. De bij
- 20 voorkeur voor de polymerisatie toegepaste acryl- respectievelijk methacrylharsen zijn de gewoonlijk daarvoor toegepaste siropen, dat wil zeggen oplossingen van prepolymeren in monomeren.

- De volgens de uitvinding voor de vervaardiging van poly(meth)acrylaatvoorwerpen met een metallisch glanzend oppervlak toe te passen parelglanspigmenten zijn witte en gekleurde parelglanspigmenten op basis van mica, dat met metaaloxiden, zoals bijvoorbeeld titaandioxide of ijzer-(III)oxide, is bekleed, waarbij
- 25 het als gevolg van hun bereiding gewoonlijk aanwezige aandeel aan deeltjes met een korrelgrootte van minder dan 5 μm is afgescheiden en die aanwezig zijn in korrelgrootten van 5 tot 50 μm . De deeltjesgrootte wordt bepaald door de diameter van de mica-plaatjes, die in het algemeen een dikte van ongeveer 300–600 nm hebben (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e Completely Revised Edition, deel A20, blz. 352). De afscheiding van het gehalte aan uiterst fijne deeltjes met korrelgrootten kleiner dan 5 μm
- 30 kan bij voorbeeld worden bereikt door zeven van technische parelglanspigmenten. Bekende parelglanspigmenten worden bijvoorbeeld op industriële schaal toegepast onder de merknaam Iriodin®. Ze worden toegepast in drukinkten, kunststof inkleuringen en lakken, zoals bijvoorbeeld autolakken. De kleureffecten van deze pigmenten komen tot stand door lichtabsorptie en interferentie. Parelglanspigmenten meteen bepaalde dikte van de deeltjes voldoen aan de interferentievoorwaarden en laten iriserende kleuren zien.

- 35 De verhouding tussen het parelglanspigment en het matrixpolymeer wordt, afhankelijk van het beoogde effect, binnen bepaalde grenzen gevarieerd. In het algemeen bedraagt het pigmentsaandeel in het totale kunststofvoorwerp 0,1 tot 10 gew.%, bij voorkeur 0,3 tot 3 gew.%. Het inbrengen vindt doelmatig zodanig plaats, dat de voor het bereiken van het gelijkmatige uiterlijk noodzakelijke verdeling van de pigmentkorrels binnen het polymerisatie-uitgangsmengsel is gegarandeerd, bij voorbeeld door doorroeren. De aansluitende
- 40 trappen, bijvoorbeeld het vullen van de vormgevende polymerisatiekamers met de siroop en de aansluitende polymerisatietrap, kunnen dan worden uitgevoerd volgens de werkwijzen volgens de stand der techniek, evenals het lossen enz. De bereiding van de polymeermatrix waaraan de parelglanspigmenten met deeltjesgrootte van 5 tot 50 μm worden toegevoegd, kan plaatsvinden volgens de stand der techniek.

- Als monomeren voor de uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding zijn de voor de bereiding van
- 45 kunststofharsen door middel van polymerisatie in matrijzen geschikte monomeren geschikt. In de eerste plaats moet daarbij worden gedacht aan materiaal voor gevormde lichamen in de toepassingssectoren: techniek, sanitair en huishouden, dat wil zeggen kunststofharsen die zich eventueel onderscheiden door onoplosbaarheid in gebruikelijke oplosmiddelen, alsmede door gunstige mechanische eigenschappen. In principe zijn voor de werkwijze verbindingen met polymeriseerbare dubbele bindingen geschikt. Genoemd
- 50 worden bijvoorbeeld esters van acryl- respectievelijk methacrylzuur, in het bijzonder methylmethacrylaat, als monomeren, alsmede ook andere copolymeriseerbare monomeren, zoals bijvoorbeeld styreen, vinylacetaat enz.

De matrixpolymeren op basis van methylmethacrylaat kunnen bijvoorbeeld gehalten van 0 tot ongeveer 45 gew.% verdere comonomeren bevatten.

- 55 Genoemd kunnen worden andere esters van methacrylzuur respectievelijk acrylzuur, zoals bijvoorbeeld acrylzuurmethylester, acrylzuurbutylester, α -chloracrylzuurmethylester, methacrylzuurethylester; voorts (eventueel gesubstitueerde)amiden van acryl- respectievelijk methacrylzuur, zoals acrylamide en metha-

crylamide, methylolmethacrylamide en -acrylamide. Voorts acrylonitril, styreen en derivaten daarvan, zoals α -methylstyreen, vinylesters van carbonzuren, zoals vinylacetaat en dergelijke. Met name genoemd wordt de aanwezigheid van verknopende monomeren, zoals ethyleenglycoldimethacrylaat, 1,4-butaandiolmethacrylaat, triglycoldimethacrylaat, trimethylolpropaantrimethacrylaat of allylverbindingen, zoals bijvoorbeeld allylmethacrylaat, triallylcyanuraat of triallylisocyanuraat.

De polymerisatie kan op op zichzelf bekende wijze onder toepassing van de ervaringen van de techniek worden uitgevoerd (zie H. Rauch-Puntigam en Th. Völker in "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer-Verlag 1967 en J.Brandrup – E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2^e druk, Wiley Interscience (1975)).

Dergelijke technieken zijn reeds in hoofdlijnen beschreven in DE-C-639.095.

Als initiator voor de polymerisatie van polymeriseerbare dubbele bindingen, zoals bijvoorbeeld acrylmonomeren, styreen en derivaten, esters van vinylverbindingen, kunnen bijvoorbeeld peroxide- of azoverbindingen in de gebruikelijke hoeveelheden worden toegepast. Voor het sturen van het molecuulgewicht zijn de bekende regulatoren in de op zichzelf bekende concentraties beschikbaar. Genoemd kunnen worden bijvoorbeeld organische zwavelverbindingen zoals alifatische mercaptanen, bijvoorbeeld laurylmercaptaan.

De polymerisatiegraad en daarmee het molecuulgewicht van de gevormde harsmoleculen kunnen zoals bekend worden ingesteld met behulp van de concentratie van de initiator en/of de concentratie van de regulator. Zo zal men bij de polymerisatie van acrylharsen in het algemeen 0,01 tot 1,0 gew.% initiator toepassen. De toevoeging van de regulator bedraagt in het algemeen 0,01 tot 0,5, gew.%, bij voorkeur 0,05 tot 0,2 gew.%. In het algemeen liggen de molgewichten (Mw) van de matrixpolymeren in het traject van

2×10^5 tot 5×10^6 Dalton. In het merendeel van de gevallen is het matrixpolymeer zwak verknoopt. De Vicat-verwekingstemperatuur (volgens DIN 53460, werkwijze B) bedraagt in het algemeen meer dan 100°C. Voorts kunnen de polymerisatie-uitgangsmengsels nog de op zichzelf bekende hulpstoffen, zoals UV-absorberende middelen, weekmakers stabilisatoren tegen thermische invloeden, antioxydantia, brandwerende middelen enz., bevatten.

De bereiding van parelglanzpigmenten bevattende acrylharsen kan technisch bijvoorbeeld als volgt worden uitgevoerd: men gaat uit van een siroopachtige prepolymeer (als richtwaarde wordt een omzetting van 20% genoemd), waardoor doelmatig een geschikte initiator, bijvoorbeeld een azo-initiator, vooral één met een relatief geringe halveringstijd, en eventueel verknopende agentia gelijkmatig verdeeld worden geroerd. Wanneer het matrixpolymeer zelf moet worden ingekleurd, dan wordt het kleurmiddel respectievelijk de kleurmiddelen in geschikte vorm, bijvoorbeeld in de vorm van een kleurpasta die met een (oplosbaar) polymeer is bereid, toegevoegd en homogeen verdeeld. Het aldus verkregen mengsel is het basismengsel. Aan het basismengsel voegt men de parelglanzpigmenten met deeltjesgrootte van 5 tot 50 μm zodanig toe, dat ze in het uitgangsmengsel worden verdeeld, bij voorkeur onder roeren, men roert doelmatig nog korte tijd en vult af in de vormgevende polymerisatiekamer. De laagdikte is daarbij afhankelijk van de bestemming van het gevormde voorwerp. Voor voorwerpen die in de bouw – in het bijzonder in de sanitaire sector – worden toegepast, wordt een laagdikte van 10 mm in het algemeen niet overschreden; als richtwaarde kan 5 mm worden aangenomen.

De polymerisatie wordt bij een temperatuur van 40 tot 50°C uitgevoerd. Als richtwaarde kan ongeveer 45°C worden genoemd. De polymerisatieduur voor een ongeveer 80 gew.%'s omzetting ligt tussen 2,5 en 6 uur, bij voorkeur tussen 3 en 5 uur, betrokken op een laagdikte van 5 mm. Als richtwaarde kan ongeveer 4 uur worden beschouwd. Aansluitend wordt nog een tempering bij 100–120 C uitgevoerd, bijvoorbeeld gedurende 3–8 uur, gemiddeld gedurende ongeveer 5 uur.

De volgende voorbeelden dienen ter toelichting van de uitvinding. Ze tonen aan dat met de maatregelen volgens de uitvinding, zoals de aangegeven korrelgrootte van het toe te passen parelglanzpigment en de uitvoering van de polymerisatie, parelglanzpigmenten bevattende poly(meth)acrylaat-voorwerpen met een metallische glans en een zeer gelijkmatig uiterlijk worden verkregen.

Vergelijkend voorbeeld I

Uitgangsmengsel:

50

1000 delen	methylmethacrylaatprepolymeer (viscositeit ongeveer 1000 cP)
15 delen	parelglanzpigment met een korrelgrootte van 0,01 tot 15 μm (Iridin® 9111 WR van de firma Merck)
0,004 delen	van een mengsel van oplosbare antrachinonkleurstoffen
55 1 deel	2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitril)

Het uitgangsmengsel wordt intensief geroerd, in een op 5 mm gedistantieerde kamer van silicaatglas afgevuld en in een waterbad bij 35°C gepolymeriseerd. De eindpolymerisatie vindt plaats in een temperkast bij 115°C.

5 *Vergelijkend voorbeeld II*

Als voorbeeld I, maar de polymerisatie in het waterbad vindt plaats bij 45°C.

Vergelijkend voorbeeld III

Als voorbeeld I, echter met 15 delen van het parelglanspigment meteen korrelgrootteverdeling van 5-20 µm (Iriodin® 9119 WR van de firma Merck).

Voorbeeld IV (volgens de uitvinding)

Als voorbeeld II, echter met 15 delen van het parelglanspigment meteen korrelgrootteverdeling van 5-20 µm. Resultaat:

	Voorbeeld	Polymerisatietijd in het waterbad in minuten	Polymerisatie-temperatuur (°C)	Deeltjesgrootte van parelglanspigment	Uiterlijk
15	I (verg.)	510	35	0,01–15 µm	Sterk gewolkt (Bénard-cellen) en vulstrepen)
20	II (verg)	220	45	0,01–15 µm	Enigszins onrustig en slechts lichte vulstrepen
25	III (verg)	510	35	5,00–20 µm	Enigszins onrustig en slechts lichte vulstrepen
30	IV (uitv)	220	45	5,00–20 µm	Zeer gelijkmatig uiterlijk

Conclusies

1. Werkwijze voor het vervaardigen van voorwerpen van kunststof op basis van acryl- en/of methacrylhars die metallisch glanzende oppervlakken bezitten door polymerisatie van de acryl- en/of methacrylharsen onder toepassing van vormgevende polymerisatiekamers, met het kenmerk, dat men parelglanspigmenten op basis van mica, dat met metaaloxide is bedekt, met een grootste afmeting van 5 tot 50 µm aan polymeriseerbare monomeren en/of prepolymeren toevoegt en de polymerisatie in de vormgevende polymerisatiekamers uitvoert bij temperaturen van 40° tot 50°C met dien verstande, dat men de initiator en polymerisatietemperatuur zodanig kiest, dat, betrokken op een laagdikte van 5 mm, de polymerisatieduur tot het bereiken van een omzetting van ongeveer 80 gew.% van 2,5 tot 6 uur bedraagt en dat men vervolgens het temperen bij 100-120°C uitvoert.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de omstandigheden zodanig kiest, dat de gevormde acryl- en/of methacrylhars een molecuulgewicht (Mw) van 2×10^5 tot 5×10^6 Dalton heeft respectievelijk zwak verknoopt is en een Vicat-verwekingstemperatuur (volgens DIN 53460, werkwijze B) van meer dan 100°C heeft.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het aandeel van het parelglanspigmenten in het totale kunststofvoorwerp 0,1–10 gew.%, bij voorkeur 0,3–3 gew.% bedraagt.
4. Werkwijze volgens één der conclusies 1–3, met het kenmerk, dat de parelglanspigmenten een grootte van 5 tot 30 µm hebben.
5. Werkwijze volgens één der conclusies 1–4, met het kenmerk, dat de acryl- en/of methacrylhars nog andere geschikte kleurmiddelen bevat.
6. Werkwijze voor de vervaardiging van voorwerpen kunststof op basis van acryl- en/of methacrylhars met metallisch glanzende oppervlakken, met het kenmerk, dat men de volgens de werkwijze volgens conclusies 1–5 vervaardigde voorwerpen thermisch vervormt.