(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 151383 B

P.B.

(21) Patentansøgning nr.: 5204/79

(22) Indleveringsdag: 06 dec 1979

(41) Alm. tilgængelig: 08 jun 1980

(44) Fremlagt: 30 nov 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 dec 1978 CH 12520/78

(51) Int.Cl.[4] C 09 B 67/00
C 08 J 3/22
C 09 C 3/00

(71) Ansøger: *CIBA-GEIGY AG; 4002 Basel, CH

(72) Opfinder: Albert *Riegler; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et farvestofpræparat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5204-79

Fremgangsmåde til fremstilling af farvelegemepræparater ved indarbejdning af farvelegemer i smeltet monomert eller fortrinsvis polymert organisk materiale, ved hvilken farvelegemerne opvarmes med det organiske materiale til dets smeltetemperatur i et ælteapparatur, og smelten afkøles og størknes i nærværelse af vand i det igangværende ælteapparatur under findeling. Herved spares en energikrævende sønderdeling af den størknede smelte. Det fremstillede præparat er velegnet til indfarvning af højmolekylære materialer i masseform.

DK 151383 B

Det er kendt at overføre pigmenter i præparater ved såkaldt "flushing" eller udskylning. Ved denne fremgangsmåde blandes en vandig pigmentpasta med et vandafvisende bærematerialе - for det meste i et ælteapparatur - indtil pigmentet er overført fra den vandige fase til bærematerialets organiske fase. Derefter fraskilles det pigmentfri vand, og det pigmentholdige bærematerialе oparbejdes.

Som vandafvisende bærematerialе anvendes sædvanligvis vanduopløselige organiske opløsningsmidler og blødgøringsmidler eller organiske opløsninger eller smelter af harpikser og kunststoffer.

Fra beskrivelsen til schweizisk patentskrift nr. 482.812 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af et tørt pigmentpræparat, ved hvilken et pigment uden anvendelse af opløsningsmidler indarbejdes i et bærematerialе af et tripolymerisat af vinylchlorid, vinylacetat og dicarboxylsyre og et dipolymerisat af vinylchlorid og vinylacetat ved en temperatur mellem ca. 110 og ca. 160°C i et ælteværk eller en valsestol. Efter homogen fordeling af pigmentet i bærematerialet afkøles ältemassen, og det størknede materialе knuses, hvilket kræver en betragtelig mængde energi.

Fra beskrivelsen til schweizisk patentskrift nr. 522.025 kendes desuden en fremgangsmåde, ved hvilken en blanding af vandig pigmentfilterkage, polyethylen og et fedtsyreamid underkastes indvirkning af forskydningskræfter ved en temperatur på 80-95°C til fordampning af vandet, hvorefter massen afkøles, og den størknede masse knuses, inden den granuleres.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et farvestofpræparat ved indarbejdning af

et pigment eller et polymeropløseligt farvestof i en polymer eller monomer organisk bærer i smeltet form, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at pigmentet eller det polymeropløselige farvestof opvarmes i et ælteapparat med bæreren til dens smeltetemperatur, og smelten afkøles og størknes i nærværelse af vand i det igangværende ælteapparat under findeling.

Som eksempler på monomere organiske bærere kan nævnes faste blødgørere, f.eks. af typen benzoesyrederivater. Imidlertid foretrækkes en polymer organisk bærer, da den tekniske fordel - ringe energiforbrug ved størkning af smelten i det igangværende ælteapparat - i dette tilfælde er særlig stor.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det fordelagtigt at tilsætte pigmentet eller det polymeropløselige farvestof i form af en vandig pasta. Efter opvarmning til bærerens smeltetemperatur og overføring af pigmentet fra den vandige til den organiske fase i det igangværende ælteapparat, afkøles og størknes smelten i nærværelse af vand under findeling.

Eventuelt kan farvestoffet anvendes i tør form. I dette tilfælde sættes vand til bærersmelten før eller efter tilsætningen af det tørre farvestof. Eventuelt kan afkølings- og granuleringsprocessen fremmes yderligere ved tilsætning af is. Imidlertid kan der også først dannes en pasta af det tørre farvestof med vand, hvilket kan være en fordel f.eks. ved anvendelse af sod som farvestof.

Som bærer anvendes fortrinsvis et polymert organisk materiale med et blødgøringspunkt på mellem 60 og 100°C, fortrinsvis mellem 75 og 90°C. Der kan principielt anvendes alle hydrofobe termoplastiske harpikser og plast af de forskelligste typer, især alle carbonhydridharpik-

ser, som f.eks. petroharpikser, aromatiske, aliphatiske, alkylaromatiske og cycloaliphatiske carbonhydridharpikser, polyisobutylen, polybutylen, polybutadien og polypentadien. Udmærkede bærerharpikser er f.eks. polyethylenvoks og polypropylenvoks samt oxazolinvoks, men især ethylenvinylacetat-copolymerer, fortrinsvis sådanne med et vinylacetatindhold på 5-40, især 5-30, vægt-%. Ethylenvinylacetat-copolymererne kan også anvendes i blanding med andre stoffer, f.eks. polyolefinvoks og/eller en metalsæbe.

Der kan også anvendes harpikser, som smelter over 100°C, når der anvendes et trykælteapparat, f.eks. af typen Banbury. Endelig kan smelteområdet påvirkes ved blanding af forskellige bærematerialer, således at komponenter, som smelter over 100°C, også kan forarbejdes i almindelige ælteapparater i blanding med andre komponenter, når blandingen udviser det nødvendige lave smelteområde.

Farvestofindholdet i de ved fremgangsmåden fremstillede præparater ligger mellem 10 og 90 vægt-%, fortrinsvis mellem 30 og 70 vægt-%.

I modsætning til de ovennævnte kendte smelte-ælte- og smelte-flush-fremgangsmåder, ved hvilke de tørrede og størknede smelter må knuses i ælteapparatet inden udtagningen, er det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen muligt som følge af afkøling af massen i det igangværende apparat og i nærværelse af vand at gennemføre sådanne fremgangsmåder i almindelige trug-ælte-apparater uden at det er nødvendigt at anvende kraftige apparater. Ved findelingen af smelten i nærværelse af vand kræver ælteapparatur betydeligt mindre energi, og det dannede kornformige granulat kan desuden let udtages af apparatet og oparbejdes. Dette medfører blandt andet en formindskelse af investerings-, service- og vedligeholdelses-

udgifterne samt en energibesparelse. Som farvestoffer kan der anvendes alle vanduopløselige pigmenter og polymeropløselige farvestoffer, men der kan også anvendes vanduopløselige fyldstoffer og tilsætningsmidler, f.eks. optiske klaringsmidler med pigmentkarakter.

Til fremgangsmåden ifølge opfindelsen egner sig især organiske og uorganiske pigmenter som tørre pulvere eller fortrinsvis som vandige filterkager, som de fremkommer ved syntesen og/eller efter en konditionering eller formaling.

Som eksempler på uorganiske pigmenter kan nævnes titandioxid, jernoxider, chromoxid- og chromatpigmenter samt chromoxidgrønt og blychromatgult og -rødt, molybdatorange, cadmiumsulfider og -sulfoselenider, ultramarin og nikkeltitanatgult. Som organiske pigmenter kan der anvendes sod, azo-, methin-, azomethin-, phthalocyanin-, nitro-, anthraquinon-, perinon-, perylentetracarbonsyrederivat-, dioxazin-, thioindigo-, iminoisoindolinon- og indolin-, quinophthalon-, quinacridon- eller metalkomplekspigmenter, f.eks. af methin- eller azomethinfarvestoffer samt blandinger af forskellige pigmenter.

Som farvestoffer, der er opløselige i polymersmelten, kan anvendes sådanne, som er opløselige i en polyamid-, polyester-, polycarbonat- eller polyolefinsmelte, og som tilhører de mest forskelligartede kemiske klasser. Eksempelvis kan nævnes visse metalkomplekser af azofarvestoffer, især 1:2-metalkomplekser af monoazofarvestoffer samt amino eller acylaminoanthraquinoner, phthalocyaniner, quinacridoner, 2,4-di-(2'-hydroxynaphthyl)-6-pyrenyl-1,3,5-triazin samt tillige enkelte kypefarvestoffer, såsom perylentetracarbonsyrediimider eller anthrimid- carbazol.

Efter afslutning af ælteprocessen foreligger den farvede

og størknede smelte som fugtigt, uregelmæssigt formet brudgranulat, der let kan udtages. Det fugtige kornformige granulat tørres og findeles. Tørringen kan foretages før eller efter findelingen. Egnede findelingsapparater er f.eks. skæremøller. Der fås et kornet produkt, der f.eks. kan anvendes direkte som farvestofpræparat. Eventuelt kan det formales til pulver f.eks. på en tværstrømsmølle.

Produkterne kan imidlertid også omsmeltes til cylindriske eller terningformede granulater.

Præparatet egner sig alt efter valg af bærestof til indfarvning af højmolekylære materialer i massen, f.eks. til malematerialer, trykfarver, spindefibre, kunststoffer med eller uden opløsningsmiddel. Præparaterne er dog særligt fordelagtige til pigmentering af termoplastiske stoffer i form af fibre, folier, sprøjtestøbematerialer eller profiler, f.eks. af polyolefiner, såsom polyethylen eller polypropylen, endvidere polyvinylchlorid, ABS og polystyren. De fremstillede præparater kan i den foreliggende form anvendes til pigmentering. De er imidlertid også særdeles velegnede til fremstilling af såkaldte "masterbatches", f.eks. under samtidig formindskelse af farvestofindholdet ved hjælp af inderæltere eller kontinuerlige æltemaskiner, hvorved der også kan fremstilles nuanceblandinger.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares nærmere i de efterfølgende eksempler, hvor de anførte dele er vægtdele.

Eksempel 1

325 dele af en vandig pasta indeholdende 78 dele C.I. Pigment Red 144 ("Chromophtal" rød BR, Ciba-Geigy) og 52 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 425 g/10 minutter (f.eks. "Ultrathene"®

UE 649-04, blødhedspunkt 80°C, fremstillet af U.S.I.) underkastes en udskylningsproces i et laboratorieælteapparat ved 110°C. Når udskylningsprocessen er afsluttet findeles æltemassen (smelten) i det igangværende ælteapparat i nærværelse af det klart fraskilte vand under afkøling. Det fugtige, uregelmæssige brudgranulat (Ø ca. ≤ 1 cm) udtages og formales på en skæremølle til et fint granulat (Ø ca. ≤ 4 mm). Produktet tørres. Der fås et rødt præparat indeholdende 60% pigment, og det fremstillede præparat er velegnet til enkel fremstilling af pigmentkoncentrationer f.eks. til PE, PP, PS (masterbatches) med et inderælteapparat eller et kontinuerligt ælteapparat.

Eksempel 2

360 dele af en vandig pasta indeholdende 120 dele C.I. Pigment Blue 15:3 ("Chromophtal" blå 4GM, Ciba-Geigy) og 180 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 150 g/10 minutter (f.eks. "Elvax"® 420, blødhedspunkt 88°C, fremstillet af DuPont) underkastes en udskylningsproces i et laboratorieælteapparat ved 110°C. Efter afslutning af udskylningsprocessen findeles æltemassen (smelten) i det igangværende ælteapparat i nærværelse af det klart fraskilte vand under afkølingen. Det fugtige, uregelmæssige brudgranulat (Ø ca. ≤ 1 cm) udtages og formales på en skæremølle til fint granulat (Ø ca. ≤ 4 mm). Produktet tørres. Der fås et blåt præparat indeholdende 40% pigment, og det fremstillede præparat er velegnet til direkte indfarvning ved blanding med farveløst, termoplastisk formstof, f.eks. PE, PP, PS, PVC og PA-6.

Eksempel 3

227 dele af en vandig pasta indeholdende 65 dele C.I. Pigment Red 48:2 ("Irgalith"® rød 2BP, Ciba-Geigy) og

65 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 150 g/10 minutter (f.eks. "Elvax"® 420, fremstillet af DuPont) underkastes en udskylningsproces i et laboratorieælteapparat ved 110°C. Efter afslutning af udskylningsprocessen findeles æltemassen (smelten) i det igangværende ælteapparat i nærværelse af det klart fraskilte vand under afkølingen. Det fugtige, uregelmæssige brudgranulat (Ø ca. ≤ 1 cm) udtages og formales på en skæremølle til et fint granulat (Ø ca. ≤ 4 mm). Produktet tørres. Der fås et rødt præparat indeholdende 50% pigment, og det fremstillede præparat er egnet til direkte indfarvning ved blanding med farveløse termoplastiske formstoffer, som f.eks. PE, PP, PS og PVC.

Eksempel 4

78 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 150 g/10 minutter (f.eks. "Elvax"® 420, fremstillet af DuPont) smeltes ved 110°C i et laboratorieælteapparat. I smelten indføres ensartet 52 dele C.I. Pigment Black 7 ("Microlith"® sort B, Ciba-Geigy), og efter 1/4 time tilsættes 30 dele vand. Under den efterfølgende afkøling findeles æltemassen i det igangværende ælteapparat. Det fugtige, uregelmæssige brudgranulat (Ø ca. ≤ 1 cm) udtages og formales på en skæremølle til et fint granulat (Ø ca. ≤ 4 mm). Produktet tørres. Der fås et sort præparat indeholdende 40% pigment, og det fremstillede præparat er velegnet til direkte indfarvning ved blanding med farveløst, termoplastisk kunststof, som f.eks. PE, PP, PS, PVC og PA-6.

Eksempel 5

Der gås frem analogt med den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde, idet der dog i stedet for C.I. Pigment Black 7 anvendes C.I. Pigment Red 108 (cadmiumrødt), og der frem-

stilles et tilsvarende godt præparat, der er egnet til indfarvning af PE, PP, PVC og ABS.

Eksempel 6

39 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 500 g/10 minutter (f.eks. "Elvax"® 410, blødhedspunkt 88°C, fremstillet af DuPont) smeltes i et laboratorieælteapparat ved 110°C. I smelten indarbejdes ensartet 91 dele C.I. Pigment Red 101 (ferrooxid), og efter 1/4 time tilsættes 30 dele vand. Under den efterfølgende afkøling findeles æltemassen i det igangværende ælteapparat. Det fugtige, uregelmæssige brudgranulat (Ø ca. ≤ 1 cm) udtages og formales på en skæremølle til et fint granulat (Ø ca. ≤ 4 mm). Produktet tørres. Der fås et brunt præparat indeholdende 70% pigment, og det fremstillede præparat er velegnet til direkte indfarvning ved blanding med farveløse, termoplastiske kunststoffer, såsom PE, PP, PS og PVC.

Eksempel 7

236 dele af en vandig pasta, indeholdende 52 dele C.I. Pigment Yellow 93 ("Chromophtal gul 3G, Ciba-Geigy) underkastes sammen med 39 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 150 g/10 minutter (f.eks. "Elvax"® 420, fremstillet af DuPont) og 39 dele polyethylenvoks (AL-61-voks, fremstillet af BASF) en udskylningsproces i et laboratorieælteapparat ved 110°C. Efter afslutning af udskylningsprocessen findeles æltemassen (smelten) i det igangværende ælteapparat i nærværelse af det klart fraskilte vand under afkølingen. Det ret fine brudgranulat (Ø ca. ≤ 5 mm) udtages og tørres. Der fås et gult præparat indeholdende 40% pigment, og det fremstillede præparat er velegnet til direkte indfarvning ved blanding med farveløse termoplastiske kunststoffer, som f.eks. PE, PP, PS og PVC.

Eksempel 8

235 dele af en vandig pasta indeholdende 65 dele C.I. Pigment Red 166 ("Chromophtal" skarlagen R, Ciba-Geigy) underkastes sammen med 45,5 dele magnesiumbehenat og 19,5 dele af en med vinylacetat modificeret polyethylen med en MFI-værdi på 150 g/20 minutter (f.eks. "Elvax"® 420, fremstillet af DuPont) en udskylningsproces i et laboratorieælteapparat ved 110°C. Når udskylningsprocessen er afsluttet, findeles æltemassen (smelten) i det igangværende ælteapparat i nærværelse af det klart fraskilte vand under afkølingen. Det ret fine brudgranulat (Ø ca. ≤ 5 mm) udtages og tørres. Man får et rødt præparat indeholdende 50% pigment, og det fremstillede præparat er velegnet til direkte indfarvning ved blanding med farveløse, termoplastiske kunststoffer, f.eks. PE, PP, PS og PVC.

Eksempel 9

249 dele af en vandig pasta indeholdende 78 dele C.I. Pigment Blue 15:3 ("Chromophtal blå 4GM, Ciba-Geigy) underkastes sammen med 52 dele af en såkaldt permanentblødgører ("Elvaloy"® 741, polymerblødgører på basis af en ethylenvinylacetat-copolymer, blødhedspunkt 83°C, fra firmaet DuPont) en udskylningsproces i et laboratorieælteapparat ved 125°C. Efter afslutning af udskylningsprocessen findeles æltemassen (smelten) i det igangværende ælteapparat i nærværelse af det klart fraskilte vand og under tilsætning af is under afkølingen. Det uregelmæssige brudgranulat formales efter tørring i et vakuumskab ved 40-50°C ved hjælp af tøris på en tværstrømsmølle til et fint smuld. Det blå præparat indeholder 40% pigment, og det er særdeles velegnet til pigmentering af PVC.

Eksempel 10-16.

Når der i stedet for de i eksempel 1-9 nævnte bærestoffer anvendes f.eks.

10. en polyethylen (f.eks. HC-polyethylen 7A, blødhedspunkt 90°C, 612A, blødhedspunkt 90°C, 617A, blødhedspunkt 82°C, fra firmaet Allied Chemical),

11. en oxazolinvoks (f.eks. oxazolinvoks ES 254, blødhedspunkt 72°C, fra firmaet Commercial Solvent Corporation),

12. et polyamid (f.eks. "Vestamid"® T 350A/P1, blødhedspunkt 82°C. fra firmaet Chemische Werke Hüls),

13. en sulfonamidharpiks (f.eks. "Demidal" 70, blødhedspunkt 70°C, fra firmaet Vereinigte Chemische Fabriken Kreidl, Rütter & Co.),

14. et fast blødgøringsmiddel (f.eks. "Benzoflex" S 432, blødhedspunkt 80°C, eller "Benzoflex" S 552, blødhedspunkt 98°C, fra firmaet Velsicol Chem. Corp.),

15. en polycaprolacton (f.eks. "PCL" 700, blødhedspunkt 70°C, fra firmaet Union Carbide),

16. et paraffinagtigt produkt (f.eks. "Sasolwachs" H1, blødhedspunkt 84°C, $C_{11}H_{24}$, fra firmaet VEBA Chemie)

kan den her omhandlede udskylningsproces gennemføres lige så problemløs og fordelagtig, og der fås præparater med gode egenskaber til de mest forskelligartede applikationsmedier.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et farvestofpræparat ved indarbejdning af et pigment eller et polymeropløseligt farvestof i en polymer eller monomer organisk bærer i smeltet form, kendetegnet ved, at pigmentet eller det polymeropløselige farvestof opvarmes i et ælteapparat med bæreren til dens smeltetemperatur, og smelten afkøles og størknes i nærværelse af vand i det igangværende ælteapparat under findeling.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at pigmentet eller det polymeropløselige farvestof tilsættes i form af en vandig pasta.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at bæreren er en hydrofob, termoplastisk harpiks eller plast.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at bæreren er en carbonhydridharpiks.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at bæreren er en ethylen-vinylacetat-copolymer.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, kendetegnet ved, at bæreren er en ethylen-vinylacetat-copolymer med et vinylacetatindhold på 5-30 vægt-%.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 5, kendetegnet ved, at bæreren er en blanding af ethylen-vinylacetat-copolymere og en polyolefinvoks og/eller en metalsæbe.