



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 12 970 T2 2007.12.13**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 490 545 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 12 970.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/08811**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 745 563.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/083207**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.03.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.10.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.12.2007**

(51) Int Cl.⁸: **D06P 1/613 (2006.01)**

D06P 1/90 (2006.01)

D06P 3/00 (2006.01)

B29D 11/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

106788 26.03.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pa., US

(72) Erfinder:

**PYLES, Robert A., Bethel Park, PA 15102-2306,
US; ARCHEY, Rick L., Pleasant Hills, PA
15236-4334, US**

(74) Vertreter:

**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass.,
51467 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEFÄRBTEN ARTIKELN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kunststoffartikel und insbesondere gefärbte Artikel sowie das Verfahren zu deren Herstellung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0002] Es wird ein Verfahren zur Färbung eines aus einem Polymerharz geformten Artikels offenbart. Bevorzugt ist der Artikel aus Polycarbonat geformt, und das Verfahren umfasst das Eintauchen des geformten Artikels in ein Färbungsbad, das enthält:

- (i) mindestens ein Nivelliermittel,
- (ii) mindestens ein Plastifiziermittel und
- (iii) Wasser.

[0003] Das Verfahren eignet sich ganz besonders zur Herstellung gefärbter Linsen.

Hintergrund der Erfindung

[0004] Aus Polycarbonat geformte Artikel sind gut bekannt. Die Brauchbarkeit sowie das Verfahren zur Herstellung gefärbter Artikel, die aus pigmentierten Polycarbonatzusammensetzungen hergestellt werden, sind ebenfalls gut bekannt. Ebenso sind Verfahren zur Färbung von Artikeln bekannt, die aus Harzen, einschließlich Polycarbonaten und Linsen davon, geformt und durch Eintauchen in spezielle Pigmentiermischungen gefärbt worden sind. Unter den mit einer solchen Färbung von Linsen erzielten Vorteilen sind eine verringerte Lichtdurchlässigkeit und Glanzminderung genannt worden.

[0005] In US 4,076,496 ist eine Farbstoff-Badzusammensetzung offenbart, die sich zur Färbung hart überzogener polarisierter Linsen eignet. Die Zusammensetzung des Bads enthält einen Farbstoff und als Lösungsmittel eine Mischung aus Glycerin und Ethylenglykol, gegebenenfalls mit einem geringen Anteil von Wasser oder weiteren organischen Lösungsmitteln.

[0006] In US 5,453,100 sind Polycarbonatmaterialien offenbart, die durch Eintauchen in eine Mischung aus Farbstoff oder Pigment gefärbt werden, die in einem Lösungsmittelgemisch gelöst sind. Das Gemisch ist aus einem Imprägnierlösungsmittel, das das Polycarbonat angreift und die Imprägnierung mit dem Farbstoff oder Pigment ermöglicht, und aus einem mäßigenden Lösungsmittel zubereitet, das den Angriff des Imprägnierlösungsmittels abschwächt. Das so offenbare Imprägnierlösungsmittel schließt mindestens ein Lösungsmittel ein, ausgewählt aus Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether und aus Propylenglykolmonomethylether. Das mäßigende organische Lösungsmittel schließt mindestens ein Lösungsmittel ein, ausgewählt aus Propylenglykol, 1,4-Butandiol und aus Ethylenglykolmonobutylether.

[0007] In PCT/CA 99/00 803 (WO 00/14 325) ist die Färbung von Kunststoffartikeln durch Eintauchen in eine wässrige Dispersion und Behandeln der Dispersion und des eingetauchten Artikels mit Mikrowellenstrahlung offenbart. In JP 53 035 831 B4 sind Polycarbonat-Formkörper offenbart, die in einer wässrigen Dispersion gefärbt werden, die dispergierte Farbstoffe und Diallylphthalat, o-Phenylphenol oder Benzylalkohole enthält. Auch sind in JP 55 017 156 aliphatische Polycarbonatlinsen offenbart, die mit einer Flüssigkeit gefärbt werden, die Farbstoffe und Wasser enthält. In JP 56 031 085 (JP-104 863) sind Zusammensetzungen offenbart, die einen dispersen Farbstoff in einem aliphatischen Keton und einem polyhydrischen Alkohol enthalten, wobei sich diese Zusammensetzungen zur Färbung von Polycarbonatfilmen bei Raumtemperatur eignen sollen. In JP 2000 248 476 ist eine geformte Polycarbonatrolle offenbart, die mit einer Lösung, die Farbstoffe und ein anionisches Nivelliermittel enthält, gefärbt und dann mit einer Lösung behandelt wird, die Thioharnstoffdioxid enthält.

[0008] In US 4,812,142 sind Polycarbonatartikel offenbart, die bei einer Temperatur von 200°F (ca. 100°C) oder darüber in einem Farbstoff-Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 350°F (ca. 175°C) gefärbt werden, und in US 3,514,246 ist offenbart, geformte Polycarbonatartikel in eine emulgierte Farbstoffflüssigkeit einzutauchen, die einen wasserunlöslichen Farbstoff, ein öllösliches oberflächenaktives Mittel, gelöst in einem aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel, und Wasser enthält. Das Verfahren wurde mit ähnlichen Ergebnissen wiederholt, wobei das oberflächenaktive Mittel durch ein Poly(oxyethylen)-Derivat ersetzt wurde. In US 3,532,454 ist die Färbung von Polycarbonatfasern mit einer Farbstoffzusammensetzung offenbart, die

mindestens einen Alkoxyalkylbenzylether, Alkylenglykoldibenzylether, Benzoesäurealkoxyalkylester oder einen Phenoxyessigsäurealkoxyalkylester enthält. In US 3,630,664 ist ein Farbstoff-Bad offenbart, worin das Vorliegen eines Carbonats einer spezifischen Formel, z.B. von Ethylbenzylcarbonat, erforderlich ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren und die Farbstoff-Badzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eignen sich zur Färbung von Kunststoffartikeln, die aus einer Vielzahl von Harzformungszusammensetzungen geformt werden. Die geeigneten Harze schließen sowohl thermoplastische als auch wärmehärtende Zusammensetzungen ein. Unter den geeigneten Harzen sind (Co)polyester, (Co)polycarbonate (einschließlich aromatischer und aliphatischer Polycarbonate wie Allyldiglykolcarbonat, z.B. mit dem Handelsname CR-39), Polyesterpolycarbonatcopolymere, Styrolcopolymeren wie SAN und Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylpolymere wie Polymethylmethacrylat und ASA, Polyamid und Polyurethan sowie Mischungen aus einem oder mehreren dieser Harze zu nennen. Insbesondere ist die Erfindung auf Polycarbonate und ganz besonders auf thermoplastische aromatische Polycarbonate anwendbar.

[0010] Die Formungszusammensetzungen zur Formung der Artikel, die sich zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren eignen, können jegliche Additive einschließen, die im Stand der Technik bezüglich ihrer Funktion in diesen Zusammensetzungen bekannt sind und wenigstens Formfreisetzungsmittel, Füllstoffe, Verstärkungsmittel in der Form von Fasern oder Flocken und insbesondere Metallflocken wie Aluminiumflocken, Flammhemmer, Pigmente und opak machende Mittel, wie Titandioxid und dgl., Licht-Diffundiermittel wie Polytetrafluorethylen, Zinkoxid, Paraloid EXL-5136, erhältlich von Rohm und Haas, und vernetzte Polymethylmethacrylat-Minikugeln (wie n-Licrokugeln von Nagase America), UV-Stabilisierer, hydrolytische und thermische Stabilisiermittel enthalten.

[0011] Die Artikel, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbt werden, können in herkömmlicher Weise mit Verfahren erzeugt werden, die seit langem in der Kunststofftechnik angewandt werden, wobei Artikel eingeschlossen sind, die durch Kompressionsformung, Spritzgussformung, Rotationsformung, Extrusion, Spritzguss- und Extrusionsblasformung und durch Gießen geformt werden, wobei das Verfahren zur Erzeugung der Artikel nicht kritisch zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist. Die Artikel betreffen eine große Vielfalt nützlicher Gegenstände und schließen Computer-Oberflächenplatten, Tastaturen, Bezels und Handys (cellular phones), farbcodierte Verpackungen und Behälter aller Typen, einschließlich derer für industrielle Komponenten, häusliche und kommerzielle Beleuchtungsfixierungen und Komponenten dafür, wie Platten, die in Gebäuden und Bauten verwendet werden, Tafelware, einschließlich Platten, Tassen und Speisutensilien, Kleingeräte und deren Komponenten, optische und Sonnen-Schutzlinsen sowie dekorative Filme einschließlich solcher Filme, die zur Film-Einsetzformung vorgesehen sind, ein.

[0012] Die Polymerharze, die sich in vorliegendem Zusammenhang besonders eignen, schließen eines oder eine Mischung aus 2 oder mehreren Harzen ein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyesterpolycarbonatcopolymeren, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyamiden, Polyurethenen, Polymethylmethacrylat und aus Styrolcopolymeren. Während Styrolcopolymeren und ganz besonders Styrol-Acrylnitril-Copolymere somit geeignet sind, ist das Erfindungsverfahren nicht auf die Färbung von Homopolystyrol anwendbar.

[0013] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden der zu färbende Formartikel und bevorzugt eine Linse in eine Färbungsbadmischung eine Zeit lang bei einer Temperatur getaucht, die hinreicht, wenigstens eine gewisse Imprägnierung oder Diffusion des Farbstoffs in die Masse des Artikels zu erleichtern, wodurch dessen Färbung bewerkstelligt wird. Zur Färbung von Artikeln aus aromatischen Polycarbonaten kann der Eintauchvorgang bei einer Temperatur von ca. 90 bis 99°C durchgeführt werden, wobei die Eintauchzeit in typischer Weise weniger als 1 h und am meisten bevorzugt 1 bis 15 min beträgt. Allerdings können, aufgrund der Wirksamkeit der Farbstoffaufnahme, thermoplastische Harze, die eine niedrige Wärmeverformungstemperatur aufweisen, auch bei niedrigeren Temperaturen als diejenigen für Polycarbonat gefärbt werden. Beispielsweise können Polyurethane und SAN ohne Weiteres mit einer Lösungszusammensetzung gefärbt werden, die in typischer Weise zur Färbung von Polycarbonat verwendet wird, wobei dabei jeweils nur auf ca. 60 bis 90°C erhitzt wird. Der gefärbte Artikel wird dann mit einer gewünschten Geschwindigkeit herausgezogen, wobei eine Geschwindigkeit eingeschlossen ist, die hinreicht, einen Färbungsgradient zu bewerkstelligen, und derjenige Teil des Artikels, der in der Mischung am längsten verweilt, wird mit dem meisten Farbstoff imprägniert, so dass er die tiefste Färbung zeigt.

[0014] Die Färbungsbadmischung enthält:

(a) Wasser in einer Menge von 50 bis 90, vorzugsweise von 62,5 bis 85 und am meisten bevorzugt von 70 bis 77,5 pbw (Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Färbungsbadmischung);
(b) eine Farbstoffmenge, die zur Färbung hinreicht und im Allgemeinen 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,13 bis 5 und am meisten bevorzugt 0,4 bis 2 pbw beträgt;
(c) eine Menge von 2,5 bis 20, vorzugsweise von 5 bis 12,5 und am meisten bevorzugt von 7,5 bis 10 pbw mindestens eines Plastifiziermittels der Formel: R'-(O(CH₂)_m)_n-]OH, worin R' ein Ethyl-, Propyl- oder Butylrest,
m 2, 3 oder 4 und
n 1, 2 oder 3 sind,
mit der Maßgabe, dass, wenn R' Butyl ist, m 2 oder 4 ist, und
(d) eine Menge von 5 bis 30, vorzugsweise von 10 bis 25 und am meisten bevorzugt von 15 bis 20 pbw mindestens eines Nivelliermittels der Strukturformel: H-[O(CH₂)_m)_n-]OH, worin m 2, 3 oder 4 und
n 1, 2 oder 3 sind.

[0015] Ein besonders geeignetes Plastifiziermittel ist ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenglykolbutylether, Diethylenglykolethylether, Diethylenglykolbutylether, Propylenglykolpropylether, Di-propylenglykolpropylether und aus Tripropylenglykolpropylether.

[0016] Ein besonders geeignetes Nivelliermittel ist ein Mittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diethylenglykol, Triethylenglykol und aus 1,4-butandiol.

[0017] Die Farbstoffe, die gemäß der Erfindung verwendet werden, sind herkömmliche und schließen Textil-Farbstoffe und disperse Farbstoffe sowie Farbstoffe ein, die im Stand der Technik als geeignet zur Färbung von Polycarbonaten bekannt sind.

[0018] Beispiele geeigneter disperser Farbstoffe schließen Dispers-Blau #3, Dispers-Blau #14, Dispers-Gelb #3, Dispers-Rot #13 und Dispers-Rot #17 ein. Die Klassifikation und Bezeichnung der in der vorliegenden Beschreibung zitierten Farbstoffe stimmen überein mit "The Colour Index", 3. Ausgabe, gemeinsam veröffentlicht von der Society of Dyes and Colors und der American Association of Textile Chemists and Colorists (1971), die hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. Die Farbstoffe können ganz allgemein entweder als einziger Farbstoffbestandteil oder als Komponente einer Farbstoffmischung in Abhängigkeit von der gewünschten Farbe zur Anwendung gelangen. Somit schließt der hier verwendete Begriff für den Farbstoff auch Farbstoffmischungen ein.

[0019] Die als "Lösungsmittel-Farbstoffe" bekannte Farbstoffklasse eignet sich ebenfalls zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung. Diese Farbstoffklasse schließt die bevorzugten Farbstoffe Lösungsmittel-Blau 35, Lösungsmittel-Grün 3 und Acridin-Orange-Base ein. Allerdings färben Lösungsmittel-Farbstoffe im Allgemeinen nicht so intensiv wie Dispers-Farbstoffe.

[0020] Unter den geeigneten Farbstoffen sind ganz speziell wasserunlösliche Azo-, Diphenylamin- und Anthrachinon-Verbindungen zu nennen. Besonders geeignet sind Acetat-Farbstoffe, dispergierte Acetat-Farbstoffe, Dispersionsfarbstoffe und Dispersolfarbstoffe, wie jeweils offenbart in Colour Index, 3. Ausgabe, Band 2, The Society of Dyers and Colorists, 1971, S. 2479 und 2187-2743, die alle durch Bezugnahme hierin aufgenommen sind. Die bevorzugten dispergierten Farbstoffe schließen Dystar's Palanil-Blau E-R150 (Anthrachinon/Dispers-Blau) und DIANIX Orange E-3RN (Azofarbstoff/Cl-Dispers Orange 25) ein. Angemerkt sei, dass gemäß dem Erfindungsverfahren Phenolrot und 4-Phenylazophenol Polycarbonat nicht färben.

[0021] Die als "Direktfarbstoffe" bekannten Farbstoffe und die als "Säure-Farbstoffe" bezeichneten Farbstoffe eignen sich nicht zur Anwendung der Erfindung für Polycarbonat; allerdings sind Säure-Farbstoffe bei Nylon wirksam.

[0022] Die in der Mischung verwendete Farbstoffmenge kann schwanken; allerdings werden nur kleine Mengen in typischer Weise benötigt, um einen Artikel gemäß der Erfindung zu färben. Die typische Farbstoffkonzentration im Bad beträgt 0,4 pbw, wobei diesbezüglich aber eine deutliche Schwankungsbreite besteht. Im Allgemeinen können die Farbstoffe in der Lösungsmittelmischung in einer Gehaltsmenge von ca. 0,1 bis 15 und vorzugsweise von 0,3 bis 0,5 pbw vorliegen. Wird eine Farbstoffmischung verwendet, wobei sich die Verbrauchsmengen der individuellen Komponenten voneinander unterscheiden, sind Farbstoffkomponenten dem Bad in einer solchen Weise zuzufügen, dass deren Mengenanteile im Bad im Wesentlichen konstant bleiben.

[0023] Das Bad kann gegebenenfalls einen Emulgator in Mengen bis zu 15 pbw und vorzugsweise von 0,5

bis 5 und am meisten bevorzugt von 3 bis 4 pbw enthalten. Ein geeigneter Emulgator ist im Zusammenhang der Erfindung eine Substanz, die 2 oder mehr unmischbare Flüssigkeiten oder Feststoffe in Suspension (z.B. in Wasser und dem Träger) hält. Emulgatoren, die verwendet werden können, schließen ionische, nicht-ionische oder Mischungen davon ein. Typische ionische Emulgatoren sind anionische, einschließlich Aminsalze oder Alkalosalze von Carbon-, Sulfamin- oder Phosphorsäuren, z.B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Lignosulfonsäuresalze, Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA)-Natriumsalze und Säuresalze von Aminen wie Laurylamin-Hydrochlorid oder Poly(oxy-1,2-ethandiyl)- α -sulfo- ω -hydroxyether mit Phenol-1-(methylphenyl)ethylderivat-Ammoniumsalzen, oder amphotere, d.h. Verbindungen, die sowohl anionische als auch kationische Gruppen aufweisen, z.B. Laurylsulfobetain, Dihydroxyethylalkylbetain, Amidobetaine auf Basis von Kokosnussäuren, Dinatrium-N-laurylaminopropionat oder die Natriumsalze von Dicarbonsäure-Kokosnussderivaten. Typische nicht-ionische Emulgatoren schließen ethoxylierte oder propoxylierte Alkyl- oder Arylphenolverbindungen, wie Octylphenoxy-polyethoxyethanol oder Poly(oxy-1,2-ethandiyl)- α -phenyl- ω -hydroxy, die mit Styrol modifiziert sind, ein. Der bevorzugte Emulgator ist eine Mischung aus ethoxylierten ungesättigten C₁₄₋₁₈- und C₁₆₋₁₈-Fettsäuren und Poly(oxy-1,2-ethandiyl)- α -sulfo- ω -hydroxyether mit Phenol-1-(methylphenyl)ethylderivat-Ammoniumsalzen und Poly(oxy-1,2-ethandiyl)- α -phenyl- ω -hydroxy, Styrol-modifiziert.

[0024] Emulgatoren, wie offenbart in "Lens Prep II", ein Handelsprodukt von Brain Power International (BPI), können ebenfalls verwendet werden.

[0025] Gemäß einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird ein Artikel, der aus Harzen geformt ist, die sich gemäß der Erfindung eignen, vorzugsweise ein Formkörper aus einer Polycarbonatzusammensetzung, in das erfindungsgemäß Färbungsbad getaucht. Zur Verkürzung der Prozesszeit können einige Färbungsbäder unter minimalen Verdampfungsverlusten auch auf Temperaturen unter 100 und vorzugsweise unter 96°C erhitzt werden. Im Lauf der Färbung ist es gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass das Färbungsbad bei einer Temperatur unterhalb derjenigen gehalten wird, bei der sich das Bad im Zustand des Siedebeginns befindet. Die optimale Badtemperatur wird zu einem gewissen Grad durch das Molekulargewicht des Polycarbonats, seine Additive und durch die chemische Natur des Farbstoffs beeinflusst. In einer bevorzugten Ausgestaltung zur Färbung von Teilen aus Polycarbonat wird ein Farbstoff, der dafür bekannt ist, dass er sich zur Kompoundierung mit Polycarbonatzusammensetzungen eignet, mit dem Plastifizier- und Nivelliermittel sowie mit Wasser und dem gegebenenfalls vorgesehenen oberflächenaktiven Mittel zur Bildung einer Farbstoff-Badmischung vermischt. Gemäß der Erfindung wird der Artikel in das Färbungsbad getaucht und nach nur einigen Minuten wieder herausgezogen, um ein gefärbtes Produkt zu ergeben. Die Zeitspanne, in der der Artikel im Bad eingetaucht bleiben sollte, sowie die Verfahrensbedingungen hängen vom angestrebten Färbungsgrad ab.

[0026] Natürlich steigern höhere Konzentrationen des Farbstoffs und höhere Temperaturen die Geschwindigkeit der Färbung.

[0027] Für eine abgestufte Färbung kann der Formartikel in das Färbungsbad getaucht und dann langsam wieder herausgezogen werden. Die abgestufte Färbung stellt sich ein, weil das Teilstück, das am längsten in der Mischung verweilt, mit dem meisten Farbstoff imprägniert wird.

[0028] Die vorliegende Erfindung ist noch vollständiger unter Bezug auf die nun folgenden Beispiele verständlich. Diese Beispiele sollen in keiner Weise eine Einschränkung darstellen, sondern vielmehr die Erfindung noch besser erläutern.

Beispiele

[0029] Das Verfahren wurde unter Bezug auf einen Formartikel aus Polycarbonat dargelegt. Die Komponenten des Farbstoff-Bads und deren Relativmengen sind unten in der Tabelle angegeben, worin die Ergebnisse verschiedener Versuche zusammengefasst sind. Das Bad wurde bei 95°C gehalten, in das der zur Färbung vorgesehene Formartikel dann getaucht wurde. Das entsprechende Teilstück wurde aus dem Bad entnommen, mit reichlichen Wassermengen zur Entfernung von jeden Spuren von überschüssigem Farbstoff gespült und dann getrocknet. Die Tauchzeit, Farbstoffkonzentration und Mischtemperatur können so eingestellt werden, dass sich Farben der gewünschten Schattierungen und Dichten ergeben. In der unten angegebenen Tabelle sind die Ergebnisse verschiedener Versuche zusammengefasst, die gemäß der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurden. Der gemäß diesen Versuchen gefärbte Artikel war aus dem Polycarbonat Makrolon 3107, einem Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit einer MFR von 5 bis 7,5 g/10 min (gemäß ASTM D 1238), einem Produkt von Bayer Corporation, geformt. Die Lichttransmission TLT (%) und der Glanz (%) wurden gemäß ASTM D 1003 bestimmt. Alle Artikel wurden 10 min lang in das Bad getaucht, mit der Ausnahme

von Beispiel 3, worin die Zeit 30 min betrug. Die Gehaltsmengen des Plastifizier- und Nivelliermittels im Bad sind in der Tabelle in Gew.-% angegeben, bezogen auf das Badgewicht mit Wasser als Restmenge. Der in allen Versuchen verwendete Farbstoff war Palanil-Blau, und die Farbstoffmenge betrug 4 g pro Liter des Bads, mit Ausnahme des Beispiels 16, worin die Farbstoffmenge 2 g/L Bad betrug.

Tabelle 1

| Beispiel | Plastifizier- mittel (%) | Nivellier- mittel (%) | TLT (%) | Glanz (%) | Anmer- kungen |
|----------|---------------------------------|-------------------------------|------------|--------------|---------------------|
| 1 | EGBE ⁽¹⁾ 20 % | DEG ⁽⁹⁾ (10 %) | 5,1 | 5,2 | WD ⁽¹¹⁾ |
| 2 | EGBE ⁽¹⁾ 10 % | DEG (5,0 %) | 8,0 | 0,9 | WD |
| 3 | EGBE ⁽¹⁾ 10 % | DEG (5,0 %) | 3,5 | 1,0 | WD |
| 4 | EGBE ⁽¹⁾ 5 %) | DEG (2,5 %) | 31,0 | 0,7 | WD |
| 5 | DGEE ⁽²⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 77,7 | 1,3 | WD |
| 6 | DGBE ⁽³⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 24,6 | 0,5 | WD |
| 7 | PGEEA ⁽⁴⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 0,3 | 97,2 | NWD ⁽¹²⁾ |
| 8 | PGPE ⁽⁵⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 3,0 | 2,7 | WD |
| 9 | PGPE ⁽⁵⁾ (10 %) | DEG (5,0 %) | 4,6 | 1,8 | WD |
| 10 | PGPE ⁽⁵⁾ (5 %) | DEG (2,5 %) | 40,8 | 0,9 | schlierenartig |
| 11 | PGPE ⁽⁵⁾ (20 %) | Keines | 7,1 | 10,5 | NWD |
| 12 | PGPE ⁽⁵⁾ (20 %) | Butandiol (10 %) | 2,8 | 25,6 | WD |
| 13 | PGPE ⁽⁵⁾ (20 %) | TEG ⁽¹⁰⁾ (10 %) | 5,0 | 38,4 | WD |
| 14 | PGBE ⁽⁶⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 5,6 | 37,7 | NWD |
| 15 | DPGPPE ⁽⁷⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 11,6 | 10,6 | WD |
| 16 | TPGPPE ⁽⁸⁾ (20 %) | DEG (10 %) | 31,3 | 1,4 | WD |

EGBE⁽¹⁾ – betrifft Ethylenglykolbutylether (im Handel verfügbar als Butylcellusolve von Union Carbide Corporation, einer Tochtergesellschaft der Dow Chemical Company).

DGEE⁽²⁾ – betrifft Diethylenglykolethylether.

DGBE⁽³⁾ – betrifft Diethylenglykolbutylether.

PGEEA⁽⁴⁾ – betrifft Propylenglykolethyletheracetat.

PGPE⁽⁵⁾ – betrifft Propylenglykolpropylether.

PGBE⁽⁶⁾ – betrifft Propylenglykolbutylether.

DPGPPE⁽⁷⁾ – betrifft Dipropylenglykolpropylether.

TPGPPE⁽⁸⁾ – betrifft Tripropylenglykolpropylether.

DEG⁽⁹⁾ – betrifft Diethylenglykol.

TEG⁽¹⁰⁾ – betrifft Triethylenglykol.

WD⁽¹¹⁾ – bezeichnet "well dispersed" (= gut dispergiert).

NWD⁽¹²⁾ – bezeichnet "not well dispersed" (= nicht gut dispergiert).

[0030] Wie unmittelbar ersichtlich, reagiert die Färbung gemäß der Erfindung empfindlich auf die Zubereitung des Bads, wobei die Beispiele 7 und 14, in denen ziemlich ähnliche Verbindungen (PGEEA bzw. PGBE) anstatt

des erfindungsgemäß verwendeten Plastifiziermittels verwendet wurden, eine nur geringe Dispergierung des Farbstoffs ergaben. Auch in Beispiel 10, worin das Nivelliermittel in einer nur ungenügenden Menge verwendet wurde, erwies sich das Ergebnis als schlierenartig, und in Beispiel 11, worin kein Nivelliermittel verwendet wurde, erwies sich der Farbstoff als nur wenig dispergiert.

[0031] Obwohl die Erfindung im Zusammenhang mit bevorzugten Ausgestaltungen beschrieben worden ist, werden die Fachleute erkennen, dass Zufügungen, Modifikationen, Substitutionen und Unterlassungen, die nicht spezifisch beschrieben sind, vorgenommen werden können, ohne vom Inhalt und Umfang der in den beigefügten Ansprüchen definierten Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Färbung eines geformten Artikels, umfassend die Stufen:

- (i) Eintauchen mindestens eines Teils des genannten Artikels in ein bei einer Temperatur von 90 bis 99°C gehaltenes Färbungsbad und
 - (ii) Halten des genannten Teils im genannten Bad eine Zeitdauer lang, die hinreicht, um eine Farbstoffmenge in den genannten Artikel diffundieren zu lassen, und
 - (iii) Entfernen des genannten Artikels aus dem genannten Bad,
- worin der geformte Artikel mindestens ein Polymerharz umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Co)polyestern, (Co)polycarbonaten, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyamid, Polyurethan, Polyalkyl(meth)acrylat, Allyldiglykolcarbonat und aus Styrolcopolymeren, und worin das Bad enthält:
- (a) 50 bis 90 pbw Wasser, bezogen auf das Gewicht des Bads,
 - (b) 0,1 bis 15 pbw Farbstoff,
 - (c) 2,5 bis 20 pbw mindestens eines Plastifiziermittels gemäß der Strukturformel: $R'-(O(CH_2)_m)_n-OH$, worin R' ein Ethyl-, Propyl- oder Butylrest,
- m 2, 3 oder 4 und
- n 1, 2 oder 3 sind,
- mit der Maßgabe, dass, wenn R' Butyl ist, m 2 oder 4 ist, und
- (d) 5 bis 30 pbw mindestens eines Nivelliermittels gemäß der Strukturformel: $H-(O(CH_2)_m)_n-OH$, worin m 2, 3 oder 4 und
- n 1, 2 oder 3 sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Bad ferner ein oberflächenaktives Mittel enthält.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Farbstoff ein disperser Farbstoff ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin das Bad ferner ein oberflächenaktives Mittel enthält.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Farbstoff ein in Wasser unlöslicher Farbstoff ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Azo-, Diphenylamin- und aus Anthrachinonverbindungen.

6. Zusammensetzung aus einer Masse, enthaltend eine Harzkomponente, einen Farbstoff, ein Plastifizier- und ein Nivelliermittel, worin die Harzkomponente mindestens ein Mitglied enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Co)polyestern, (Co)polycarbonaten, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyamid, Polyurethan, Poly(meth)acrylat, Allyldiglykolcarbonat und aus Styrolcopolymeren, worin das Plastifiziermittel die Strukturformel aufweist: $R'-(O(CH_2)_m)_n-OH$, worin R' ein Ethyl-, Propyl- oder Butylrest ist, m 2, 3 oder 4 und n 1, 2 oder 3 sind, mit der Maßgabe, dass, wenn R' Butyl ist, m 2 oder 4 ist, und worin das Nivelliermittel die Strukturformel aufweist: $H-(O(CH_2)_m)_n-OH$, worin m 2, 3 oder 4 und n 1, 2 oder 3 sind.

7. Zusammensetzung aus der Masse gemäß Anspruch 6, die zusätzlich ein oberflächenaktives Mittel enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Harz ein aromatisches Polycarbonat ist.

9. Tauch-gefärbter Artikel, hergestellt mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

10. Tauch-gefärbter Artikel, hergestellt mit dem Verfahren gemäß Anspruch 3.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Plastifiziermittel ein Mitglied ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenglykolbutylether, Diethylenglykylethylether, Diethylenglykolbutylether, Propylengly-

kolpropylether, Dipropylenglykolpropylether und aus Tripropylenglykolpropylether.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Nivelliermittel ein Mitglied ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diethylenglykol, Triethylenglykol und aus 1,4-Butandiol.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen