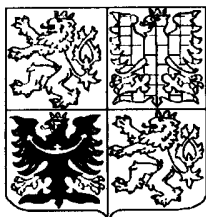


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 11.11.94
(32) 13.11.93
(31) 93/4338879
(33) DE
(40) 13.09.95

(21) 2782-94

(13) A3

6(51)

C 08 L 23/24

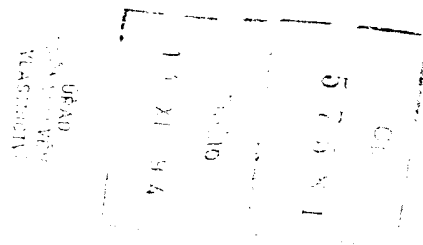
// B 41 M 5/26

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am
Main, DE;

(72) Rieger Klaus dr., Gersthofen, DE;
Heinrichs Franz-Leo dr., Gablingen, DE;
Hohner Gerd dr., Gersthofen, DE;

(54) Vosk obsahující oddělovací prostředek pro
tepelně transferovatelné popisovací a dekorační
systémy

(57) Vosk obsahující oddělovací prostředek pro tepelně transfe-
rovatelné popisovací a dekorační systémy, v podstatě sestá-
vající z kopolymeru ze 20 až 99,5 hmotnostních dílů
jednotek, odvozených od .alfa.-olefinů s 12 až 60 uhlíkovými
atomy, 0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, odvoze-
ných od karboxylových kyselin vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COOH}$,
ve kterém R^1 značí vodíkový atom nebo methylovou skupi-
nu, 0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od
esterů karboxylových kyselin vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COOR}^2$, ve
kterém má R^1 výše uvedený význam a R^2 značí přímý nebo
rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy a 0,0
až 30 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od styrenu,
3-methylstyrenu, 4-methylstyrenu nebo .alfa.-methylstyre-
nu.



Vosk obsahující oddělovací prostředek pro tepelně transferovatelné popisovací a dekorační systémy

Oblast techniky

Vynález se týká vosk obsahujícího oddělovacího prostředku pro tepelně transferovatelné popisovací a dekorační systémy, který jako hlavní součást obsahuje určitý kopolymer.

Dosavadní stav techniky

Pro dekoraci a popisování mnoha výrobků denní potřeby jsou již mnoho let známé způsoby, jejichž podstata spočívá na tom, že se obraz, natištěný na foliovém nosiči přeneseme za použití tepla na předmět, určený pro dekoraci nebo popsání. Pro fixaci přenášeného popisu nebo obrazu je potřebná teplem aktivovatelná lepicí vrstva, která ve vícevrstevném přenášecím systému přichází přímo do styku s dekorovaným předmětem. Aby se po proběhnutí přenesení mohla nosná folie nebo nosný papír bezvadně oddělit od většinou ochranným lakem chráněného obrazu, je nutná sice tenká, ale právě proto velmi účinná oddělovací vrstva.

Různé způsoby přenosu, stavby takovýchto systémů a různé oddělovací vrstvy jsou předmětem mnoha patentů a zveřejnění (viz US 2 862 832, US 2 984 413, US 2 990

311).

Pro vytváření účinných oddělovacích vrstev jsou popisovány často vosku podobné sloučeniny nejrůznějšího složení. Při tom přicházejí v úvahu vedle nepolárních, jednoduchých uhlovodíkových vosků také oxidační produkty, vyrovené oxidací takovýchto látek. Dále je dlouhou dobu známý zvláště dobrý oddělovací účinek mýdla obsahujících vosků. Obzvláště účinné oddělovací vrstvy obsahují převážně částečně zmýdelněný montánní vosk ve směsi s jinými vosky (viz US 3 616 015) .

Mýdla obsahující vosky, také takovéto vosky na basi montánního vosku, mají často špatné vlastní zbarvení a mají sklon ke žloutnutí.

Vzhledem k tomu, že po procesu přenesení zůstávají, sice tenké, oddělovací vrstvy ve stopách na dekorovaných předmětech, je již dlouhou dobu přáním uživatelů těchto transferových systémů, aby tyto ve stopách ulpívající zbytky zůstaly neviditelné a aby se obzvláště při delším působení slunečního světla nestaly vlivem nevhodného zbarvení viditelné.

Je také známé, že oddělovací vrstva, která většinou přenášený obraz na všech stranách přesahuje, vytváří na dekorovaném předmětu slabě viditelný takzvaný halo-efekt, který u vosky obsahujících oddělovacích vrstev v průběhu času žloutne a bývá vidět obzvláště u transparentních dutých těles, například u plastových lahví.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení oddělovacího prostředku, který by měl velmi světlou barvu (prakticky žádné vlastní zbarvení) při vysoké transparentnosti a nepatrném sklonu ke žloutnutí.

Nyní bylo zjištěno, že se tento úkol může vyřešit použitím určitých kopolymerů.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je vosk obsahující oddělovací prostředek pro tepelně transferovatelné popisovací a dekorační systémy, který v podstatě sestává z kopolymeru ze

20 až 99,5 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od α -olefinů s 12 až 60 uhlíkovými atomy,

0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od karboxylových kyselin vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOH}$, ve kterém R^1 značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu

0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od esterů karboxylových kyselin vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$, ve kterém má R^1 výše uvedený význam a R^2 značí přímý nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy a

0,0 až 30 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od styrenu, 3-methylstyrenu, 4-methylstyrenu nebo α -methylstyrenu.

Oddělovací prostředek podle předloženého vynálezu se-

stává v podstatě z kopolymeru z α -olefinů, nenasycených karboxylových kyselin a esterů nenasycených karboxylových kyselin.

Jako α -olefiny přicházejí v úvahu olefiny s délkou řetězce 12 až 60 , výhodně 18 až 60 , obzvláště výhodně 24 až 60 uhlíkových atomů. Mohou to být jak olefiny s jednotným řetězcem, tak také směsi olefinů, které například vznikají při známých způsobech výroby jako destilační frakce nebo destilační zbytky. Technické směsi α -olefinů, obzvláště olefinů s větší délkou řetězce, mohou obsahovat vedle 1-alkenů vyšší nebo nižší množství vnitřních nebo postranních olefinických dvojných vazeb (vinylidenové a vinylenové skupiny) .

Jako nenasycené karboxylové kyseliny se používají pro kopolymery podle předloženého vynálezu sloučeniny vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOH}$, ve kterém značí R^1 vodíkový atom nebo methylovou skupinu, tedy například kyselina akrylová nebo kyselina methakrylová. Jako estery nenasycených karboxylových kyselin se používají sloučeniny obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$, ve kterém má R^1 výše uvedený význam a R^2 značí přímý nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy. Jako výhodný je možno uvést methylester a ethylester kyseliny akrylové nebo methakrylové, obzvláště výhodný je methylester kyseliny akrylové.

Výroba kopolymerů, používaných podle předloženého vynálezu, probíhá o sobě známým způsobem reakcí výchozích monomerů za katalytického působení nepatrného množství organických peroxidů a za přítomnosti nebo nepřítomnosti inertního rozpouštědla. Výhodně se polymerace provádí za nepřítomnosti rozpouštědla. Například se může přikapávat za

míchání a za zvýšené teploty směs karboxylové kyseliny, esteru karboxylové kyseliny a radikálového startéru k předloženému α -olefinu. Po ukončení reakce se mohou nezreagované monomery, jakož i těkavé rozkladné produkty peroxidu oddělit destilací.

Jako radikálové startéry se výhodně používají organické peroxidy. Při tom se reakční teplota přizpůsobuje rozkladové charakteristice odpovídajícího použitého peroxidu. Při teplotě 100 až 160 °C jsou například vhodné dialkylperoxidy, jako je di-terc.-butylperoxid, nebo diarylperoxydy, jako je dibenzoylperoxid.

Molární poměry monomerních komponent a tím chemická stavba a polarita kopolymeru se mohou nastavit v širokém rozmezí. Tím se dosáhne možnosti přizpůsobit v optimální míře vlastnosti oddělovacího prostředku daným provozně technickým požadavkům.

Monomery se používají v následujících poměrech :

α -olefin	20 až 99,5 % hmotnostních, výhodně 40 až 95 % hmotnostních,
nenasycená karboxylová kyselina	0,1 až 50 % hmotnostních, výhodně 0,5 až 30 % hmotnostních
ester nenasycené karboxylové kyseliny	0,1 až 60 % hmotnostních, výhodně 1 až 40 % hmotnostních.

Reakční teplota činí 70 až 180 °C , výhodně 90 až 160 °C , reakční tlak 0,10 až 0,50 MPa , výhodně 0,10 až

0,15 MPa. Reakční doba je výhodně 1 až 7 hodin.

Vedle kopolymeru mohou oddělovací prostředky podle předloženého vynálezu obsahovat ještě pryskyřice, další vosky a elastifikační činidla. Obsah kopolymeru činí až 100 % hmotnostních, výhodně 40 až 60 % hmotnostních.

Podle předloženého vynálezu používané, obzvláště mýdla neobsahující kopolymery vykazují nejen výbornou barevnou stabilitu během tepelného namáhání, především ale oddělovací účinek, který odpovídá hodnotám mýdla obsahujících montánních vosků.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady provedení slouží k bližšímu objasnění předloženého vynálezu.

Čísla kyselosti a čísla zmýdelnění, popřípadě teploty skápnutí byly stanovovány podle DGF-jednotných method M-IV 2 (57) , popř. M-III (75) (normy Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.). Viskosita taveniny byla měřena pomocí rotačního viskosimetru.

P ř í k l a d 1

Výroba C₂₄-C₆₀- α -olefin-kyselina akrylová-methylakrylátového kopolymeru

Do pětihrdlé baňky, opatřené teploměrem, míchadlem, dělicí nálevkou a zpětným chladičem, se předloží 500 g na

trhu běžné α -olefinové frakce se 24 až 60 uhlíkovými atomy a zahřeje se na teplotu 140°C . Při této teplotě se za míchání přikape v průběhu 5 hodin směs 219,0 g methylakrylátu, 10,0 g kyseliny akrylové a 5,0 g di-terc.-butylperoxidu. Po ukončení přikapávání se nechá reakční směs ještě po dobu 30 minut doreagovat a těkavé součásti se oddestilují ve vakuu při asi 1,5 kPa a teplotě lázně 170°C . Bezbarvý, voskovitě ztuhlý reakční produkt se rozlije do misek.

Charakteristické hodnoty :

Číslo kyselosti 11 mg KOH/g , číslo zmýdelnění asi 160 mg KOH/g, teplota skápnutí 70°C , viskozita taveniny 520 mPa.s (měřeno při teplotě 90°C).

P ř í k l a d 2

Výroba 1-tetradecen-kyselina akrylová-methylakrylátového kopolymeru

Analogicky jako je popsáno v příkladě 1 se nechá reagovat 196,0 g 1-tetradecenu, 131,7 g methylakrylátu, 4,0 g kyseliny akrylové a 2,6 g di-terc.-butylperoxidu. Vzniklý bezbarvý, polopevný terpolymer má číslo kyselosti 10 mg KOH/g a číslo zmýdelnění asi 205 mg KOH/g .

P ř í k l a d 3

Výroba mýdla obsahujícího esteru $\text{C}_{24}\text{-C}_{60}$ - α -olefinoxidátu, vyrobeného působením kyseliny chromové.

Výroba oxidátu

100 kg $C_{30}+\alpha$ -olefinu se zahřeje na teplotu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a smísí se s 1250 dm^3 roztoku oxidu chromového v kyselině sírové (obsah asi 100 g/dm^3). Tato směs se míchá, dokud není oxidační činidlo spotřebované. Organická fáze se oddělí, promyje se a vysuší. Získá se takto směs karboxylových kyselin s dlouhým řetězcem s číslem kyselosti 125.

Výroba pokusného produktu.

75 kg výše uvedeného oxidátu se zavede do reaktoru, smísí se se 4,9 kg 1,3-butandiolu a zahřeje se na teplotu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě se přidá jako katalysátor 200 g 70% kyseliny methansulfonové. Teplota se potom zvýší na $125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za zavádění dusíku a oddestilování reakční vody se reakční směs míchá, dokud nepoklesne číslo kyselosti na 51. Potom se katalysátor neutralisuje přidavkem 80 g hydroxidu vápenatého.

Potom se přidá 1850 g hydroxidu vápenatého pro neutralisaci produktu a reakční směs se míchá za oddestilování reakční vody, dokud číslo kyselosti neklesne na 15 až 20. Vsázka se potom vybělí pomocí peroxidu vodíku, vysuší a přefiltruje.

Charakteristické hodnoty :

Číslo kyselosti 17 mg KOH/g, číslo zmýdelnění 94 mg KOH/g, bod skápnutí $103\text{ }^{\circ}\text{C}$, viskozita taveniny asi 50 mPa.s (měřeno při $140\text{ }^{\circ}\text{C}$).

P ř í k l a d 4

Vosky vyrobené podle příkladů 1 až 3 se pro zkoušku tepelné stability (zbarvení) při teplotě 180 °C podrobí po dobu 6 hodin temperování jak za přístupu vzduchu, tak také pod ochrannou atmosférou oxidu uhličitého. Při tom se ukázalo, že kopolymery podle příkladu 1 a 2 přestály temperační test s podstatně menším zbarvením, přičemž přístup nebo zamezení přístupu vzdušného kyslíku nemělo žádný pozorovatelný vliv. Nejlepším se však ukázal kopolymer podle příkladu 1, u kterého po šestihodinovém namáhání temperováním nebyl zjištěn prakticky žádný sklon ke žloutnutí.

Pro zjištění oddělovacího účinku za laboratorních podmínek se vosky nanosly za pomoci jednoduchého laboratorního potahovacího přístroje (The K-Controll Coater firmy R.K. Chemical Corp. Ltd, Raystoerts., England) na natřený a hlazený papír (matný papír pro umělý tisk 115 g) v tavenině za pomoci 6 µm rakle. Získají se tak hladké, různě vysoce lesklé povlaky.

Na voskovou vrstvu se nalepí 5 cm široký film lepicího pásu za zarolování. Takto vyrobený zkušební vzorek (5 cm x 17 cm) se podrobí na přístroji pro zkoušky tahem (Instron) odlupovací zkoušce (190 °C). Rychlost odtahování činí 200 m/min, upínací délka je 25 mm.

Pro srovnání se zhotovily identické povlaky s montánními vosky, obsahujícími mýdla. Jako příklady mýdla obsahujících montánních vosků je možno uvést známé vápník obsahující montánní esterové vosky s následujícími charakteristickými hodnotami :

Teplota skápnutí asi 102°C , číslo kyselosti asi 12 mg KOH/g , číslo zmýdelnění asi 110 mg KOH/g , hustota asi $1,02\text{ g/cm}^3$, kluzná tvrdost asi $30,0\text{ MPa/23}^{\circ}\text{C}$.

Loupací pokus

Vosk podle příkladu 1	3,3 N/5 cm
vosk podle příkladu 3	4,9 N/5 cm
vosk podle příkladu 4	4,0 N/5 cm .

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vosk obsahující oddělovací prostředek pro tepelně transferovatelné popisovací a dekorační systémy, v podstatě sestávající z kopolymeru ze

20 až 99,5 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od α -olefinů s 12 až 60 uhlíkovými atomy,

0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od karboxylových kyselin vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COOH}$, ve kterém R^1 značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu

0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od esterů karboxylových kyselin vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COOR}^2$, ve kterém má R^1 výše uvedený význam a R^2 značí přímý nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 uhlíkovými atomy a

0,0 až 30 hmotnostních dílů jednotek, odvozených od styrenu, 3-methylstyrenu, 4-methylstyrenu nebo α -methylstyrenu.

2. Vosk obsahující oddělovací prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje α -olefin, kterým je α -olefin s 18 až 60 uhlíkovými atomy.

3. Vosk obsahující oddělovací prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje α -olefin, kterým je α -olefin se 24 až 60 uhlíkovými atomy.

4. Vosk obsahující oddělovací prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako ester karboxylové kyseliny vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ obsahuje ester, ve kterém R^1 značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu a R^2 značí methylovou nebo ethylovou skupinu.

5. Vosk obsahující oddělovací prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sestává ze 40 až 60 % hmotnostních z uvedeného kopolymeru.