



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232112
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁸
C 09 D 11/10

[22] Prihlásené 31 05 82
[21] [PV 3981-82]

[40] Zverejnené 18 06 84

[45] Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

ĐURINDA JÁN ing., MAJLING JÁN ing., VAŠKO MILAN ing., BRATISLAVA

(54) Vodné tlačiarenské farby

1

Vynález sa týka vodných tlačiarenských farieb so schopnosťou rýchleho schnutia so zvýšenou odolnosťou voči vode a organickým rozpúšťadlám, s vhodnými tokovými vlastnosťami, s vysokou adhéziou k potlačenému podkladu, dobrou skladovateľnosťou a možnosťou vysokého obsahu pigmentov a/alebo farbív, určených pre potlačovanie papiera, lepenky, kože, textilu, kovových a plastických fólií a podobne.

Pod pojmom potlačovanie sa rozumie mechanické rozmnoženie písma alebo obrazu prenosom tlačiarenských farieb.

Pod pojmom tlačiarenské farby sa rozumie zmes farbív a/alebo pigmentov s pojivom alebo zmesou pojív, spravidla tiež so sušidlami a prídavnými tlačiarenskými prostriedkami.

Pod pojmom farbivá sa rozumie farbivacie prostriedky organického pôvodu rozpustné alebo nerozpustné v rozpúšťadlách alebo pojivách.

Pod pojmom pigmenty sa rozumia farbivacie prostriedky prakticky nerozpustné v rozpúšťadlách alebo pojivách.

Pod pojmom pojivá sa rozumia látky schopné spojiť viac alebo menej jemné častice navzájom a/alebo s podkladom.

Pod pojmom rozpúšťadlá sa rozumia látky schopné fyzikálne, teda bez nevratnej

2

chemickej zmeny rozpúšťanej alebo rozpúšťajúcej sa látky, rozpustiť iné látky.

Pod pojmom vodné tlačiarenské farby sa rozumia tlačiarenské farby, v ktorých nosná kvapalina je tvorená výlučne alebo prevažne vodou.

Vynález sa konkrétnejšie týka vodných tlačiarenských farieb obsahujúcich pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru.

Patent USA 3 950 290 a patent Kanada č. 1 008 196 popisujú vodné tlačiarenské farby obsahujúce pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru, pričom v prípade pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru ide o vodnú disperziu polyméru obsahujúceho polymerizovaný styren, vinyltoluén a ďalší olefinický monomér, ktorým podľa popisu citovaných patentov môžu byť alkylestery α,β -ethylenicky nenasýtených monokarboxylových kyselín, nitrily týchto kyselín, amidy týchto kyselín, hydroxyalkylestery týchto kyselín, sulfoalkylestery týchto kyselín, vinylhalidy, alkylvinylethery alebo α,β -ethylenicky nenasýtené dikarboxylové kyseliny.

Nevýhodou vodných tlačiarenských farieb popísaných v uvedených patentoch je ich

ohraničená schopnosť vyhovieť zvyšujúcim sa nárokom na rýchlosť schnutia tlačiarenských farieb daná tým, že vyššie popísané pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru nie je schopné zúčastniť sa na oxidačnom schnutí tlačiarenských farieb v dôsledku svojho nasýteného charakteru a jeho schopnosť zúčastniť sa na schnutí tlačiarenských farieb sieťovacími reakciami kondenzačného alebo adičného typu je ohraničené nízkou reakčnou schopnosťou vyššie popísaných monomérov.

Patent USA 3 950 290 a patent Kanada č. 1 008 196 popisujú vodné tlačiarenské farby obsahujúce pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru, pričom v prípade pojiva vo forme vodného roztoku polyméru ide o vodný roztok polyméru tvoreného reakčným produktom vodného roztoku dusíkatej zásady s aduktom glycerínového esteru nenasýtenej mastnej kyseliny a α,β -ethylenicky nenasýtenej dikarboxylovej kyseliny alebo jej anhydridu.

Nevýhodou týchto vodných tlačiarenských farieb je nízka odolnosť nimi vytvorenej potlače voči vode daná hydrofilným charakterom vyššie popísaného pojiva vo forme vodného roztoku polyméru, ktoré má charakter amóniových solí, nemožnosťou vytvoriť z týchto solí polyméry polyamidického typu v prípade ak sú tieto vytvorené z terciárneho amínu, ako je tomu v prípade popísanom v patente Kanada 1 008 196, ohraničená schopnosť vyhovieť zvyšujúcim sa nárokom na rýchlosť schnutia tlačových farieb daná ohraničenou schopnosťou rozpusteného polyméru zúčastniť sa na schnutí tlačiarenských farieb sieťovacími reakciami kondenzačného alebo adičného typu medzi polymérom prítomným vo forme vodnej disperzie a polymérom prítomným vo forme vodného roztoku, ako i nákladnosť týchto vodných tlačiarenských farieb daná nákladnosťou v nich obsiahnutého pojiva vo forme vodného roztoku polyméru, ktorá je dôsledkom jeho prípravy v niekoľkých stupňoch.

Vyššie popísané nevýhody vodných tlačiarenských farieb obsahujúcich pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru sú odstránené vodnými tlačiarenskými farbami obsahujúcimi pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru obsahujúcimi tiež jedno alebo viac farbív a/alebo jeden alebo viac pigmentov, obsahujúcimi prípadne tiež ďalšie látky zo skupiny pomocných tlačiarenských prostriedkov tvorenej látkami ako odpeňovače, zmäčacie prostriedky, emulgačné prostriedky, dispergačné prostriedky, sieťovacie činidlá, zmäkčovadlá, sušidlá, modifikátory viskozity a modifiká-

tory pH podľa vynálezu, ktorých podstatou je, že ako pojivo obsahujú

a) pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polyméru obsahujúceho aspoň jeden polymerizovateľný monomér zo skupiny monomérov tvorenej vinylestermi, vinylbenzénom a jeho homológmi, esterami α,β -ethylenicky nenasýtených karboxylových kyselín s alifatickými alkoholmi s obsahom jeden až osem atómov uhlíka v alkoholickom reťazci a súčasne obsahujúceho aspoň jeden polymerizovateľný reaktívny monomér zo skupiny monomérov tvorenej N-substituovanými amidmi α,β -ethylenicky nenasýtených monokarboxylových kyselín, pričom obsah polymerizovateľného reaktívneho monoméru v polyméru je 1 až 15 % hmotnostných, s výhodou 2 až 10 % hmotnostných, alebo

b) pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvoreného vodným roztokom polyméru obsahujúceho aspoň jeden polymerizovateľný monomér zo skupiny vinylových monomérov tvoriacich homopolyméry nerozpustné vo vode a súčasne obsahujúceho aspoň jeden polymerizovateľný monomér zo skupiny monomérov tvorenej α,β -ethylenicky nenasýtenými monokarboxylovými kyselinami, pričom obsah tohoto polymerizovateľného monoméru v polyméru je 5 až 80 % hmotnostných, s výhodou 10 až 30 % hmotnostných, alebo

c) pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polyméru špecifikovaného v bode a) a súčasne pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvorené vodným roztokom polyméru špecifikovaného v bode b).

Tým, že vodné tlačiarenské farby obsahujúce pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru podľa vynálezu obsahujú pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polyméru špecifikovaného v bode a) predchádzajúcej vety sa v dôsledku obsahu polymerizovateľných monomérov zo skupiny monomérov tvorenej N-substituovanými amidmi α,β -ethylenicky nenasýtených monokarboxylových kyselín a ich vysokej schopnosti zúčastniť sa sieťovacích reakcií kondenzačného alebo adičného typu medzi týmito polymerizovateľnými reaktívnymi monomérmi navzájom, ako i medzi týmito polymerizovateľnými reaktívnymi monomérmi a reaktívnymi skupinami prítomnými v polyméru obsiahnutom v pojive vo forme vodného roztoku polyméru, v potlačovanom podklade a prípadne i v prítomnom pigmente a/alebo farbive zabezpečí rýchle schnutie vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu, ako i zvýšená odolnosť nimi vytvorenej potlače voči vode a organickým rozpúšťadlami a zvýšená adhézia nimi vytvorenej potlače k podkladu.

V dôsledku obsahu ďalších polymerizovaných monomérov z vyššie špecifikovanej skupiny monomérov v polymére obsiahnutom v pojive vo forme vodnej disperzie polyméru sa zabezpečí možnosť vysokého obsahu pigmentov a/alebo farbív vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu daná v podstate nepolárnym charakterom tejto skupiny monomérov, a teda schopnosťou polyméru obsahujúceho polymerizované monoméry z tejto skupiny monomérov zmáčať pigmenty a/alebo farbivá.

Tým, že vodné tlačiarenské farby obsahujúce pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru podľa vynálezu obsahujú pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvorené vodným roztokom polyméru špecifikovaného vyššie v bode b) sa odstráni doteraz nevyhnutná potreba nákladnej prípravy pojiva vo forme vodného roztoku polyméru v niekoľkých stupňoch, zabezpečí zvýšená odolnosť vytvorenej potlače voči vode daná obsahom polymerizovaných monomérov zo skupiny monomérov tvoriacich homopolyméry nerozpustné vo vode v polymére obsiahnutom v pojive vo forme vodného roztoku polyméru, zabezpečí možnosť vysokého obsahu pigmentov a/alebo farbív vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu daná v podstate nepolárnym charakterom polymerizovaných monomérov tvoriacich homopolyméry nerozpustné vo vode, a teda schopnosťou polyméru obsahujúceho polymerizované monoméry z tejto skupiny monomérov zmáčať pigmenty a/alebo farbivá a súčasne sa zabezpečia vhodné tokové vlastnosti vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu dané pseudoplastickým charakterom toku roztokov polymérov obsahujúcich polymerizované monoméry zo skupiny monomérov tvorenej α,β -etylénicky nenasýtenými monokarboxylovými kyselinami.

Tým, že vodné tlačiarenské farby obsahujúce pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru podľa vynálezu obsahujú pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru špecifikovaného vyššie v bode a) a súčasne pojivo vo forme vodného roztoku polyméru špecifikovaného vyššie v bode b), sa pri podstatnom alebo úplnom vylúčení oxidačného schnutia vodných tlačiarenských farieb, a teda následne pri úplnom alebo podstatnom vylúčení potreby obsahu látok podporujúcich priebeh oxidačného schnutia v nich, ako i pri podstatnom odstránení obmedzenej skladovateľnosti vodných tlačiarenských farieb danej neželaným priebehom oxidačných reakcií v nich, zabezpečí potrebná rýchlosť schnutia vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu v dôsledku kombinácie schnutia stratou vody umožneného v podstate hydrofóbnym charakterom polyméru vo forme vodnej disperzie obsiahnutého v tlačo-

vých farbách podľa vynálezu a schnutia sieťovacími reakciami kondenzačného alebo adičného typu, najmä sieťovacími reakciami medzi polymerizovanými reaktívnymi monomérmi prítomnými v polymére obsiahnutom v pojive vo forme vodnej disperzie polyméru a polymerizovanými monomérmi zo skupiny monomérov tvorenej α,β -etylénicky nenasýtenými monokarboxylovými kyselinami prítomnými v polymére obsiahnutom v pojive vo forme vodného roztoku polyméru.

Príklad 1

Vodná tlačiarenská farba určená prednostne pre potlačovanie papiera flexografickými technikami s pomerom farbiacich prostriedkov k pojivám rovným 0,98 a obsahom tuhých látok rovným 53,0 % nasledovného zloženia (v hmot. dieloch):

Metylová violet (farbivo)	25
Pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polymerizovaného styrénu, butylakrylátu a N-butoxymetylakrylamidu s obsahom 8 % hmot. N-butoxymetylakrylamidu (sušina 45 %)	40
Pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvoreného amónnou soľou aduktu maleínanhydridu a zmesných esterov živičných kyselín kolofónie s glycerínom (sušina 30 %)	25
Sodná soľ karboxymetylcelulózy (modifikátor viskozity)	2
Linoleát kobaltnatý (sušidlo)	0,5
Etanol	7,5

Príklad 2

Vodná tlačiarenská farba určená prednostne pre potlačovanie hliníkovej fólie flexografickými a hĺbkotlačovými technikami s pomerom farbiacich prostriedkov k pojivám rovným 1,17 a obsahom tuhých látok rovným 52,5 % nasledovného zloženia (v hmot. dieloch):

Rodamín B (farbivo)	24
Pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polymerizovaného styrénu, butylakrylátu, kyseliny akrylovej a N-butoxymetylakrylamidu s obsahom 5 % hmot. N-butoxymetylakrylamidu (sušina 45 %)	30
Pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvorené 23%-ným vodným roztokom polymerizovaného etylakrylátu, akrylonitrilu, a kyseliny akrylovej s obsahom 30 % hmot. kyseliny akrylovej (vo forme sodnej soli)	25

Etanolický roztok tanínu (sušina 40 %)	20
n-Oktanól (odpeňovač)	1

Príklad 3

Vodná tlačiarenská krycia farba určená prednostne pre potlačovanie hĺbkotlačovými technikami s pomerom farbiacich prostriedkov k pojivám rovným 1,73 a s obsahom tuhých látok rovným 56 % nasledovného zloženia (v hmot. dieloch):

Titánová beloba (pigment)	20
Pyrofosforečnan sodný (dispergačný prostriedok)	0,25
Kongočerveň (farbivo)	12
Pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvoreného vodnou disperziou glycerínového esteru živičných kyselín kolofónie (sušina 40 %)	12,5
Oleinát sodný (emulgačný prostriedok)	0,125
Vodno-etanolický roztok kopolyméru etylakrylátu s kyselinou akrylovou (vo forme jej sodno- amónnej soli) s obsahom 20 % hmot. kyseliny akrylovej (sušina 20 %)	30
Vodno-amoniakálny roztok šelaku (sušina 30 %)	25
Rezinát kobaltnatý (sušidlo)	0,125

Vyššie uvedené príklady konkrétneho uskutočnenia vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu slúžia len pre objasnenie vynálezu, ktorý nimi nie je ohraničený.

Je len prirodzené, že zo skupiny reaktívnych monomérov tvorenej N-substituovanými amidmi α,β -etylénicky nenasýtených monokarboxylových kyselín môžu byť pre uskutočnenie vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu využité prednostne tie, v ktorých substituenty zvyšujú elektrónovú hustotu na amidickom dusíku, teda prednostne alkylolamidy a alkylolamidy éterifikované alkoholmi s jedným až štyrmi atómami uhlíka.

Obdobne je prirodzené, že pre zabezpečenie dostatočnej rozpustnosti vo vode polyméru obsiahnutého v pojive vo forme vodného roztoku polyméru môžu byť pre uskutočnenie vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu využité reakcie polymerizovaných α,β -etylénicky nenasýtených monokarboxylových kyselín so zásadami, pričom môže ísť o hydroxidy alkalických kovov, vo vode rozpustné amíny a s výhodou o amoniak.

Pre uskutočnenie vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu možno obecné použiť všetky známe typy pigmentov a farbív, pričom je prirodzené žiadať určitú opatrnosť pri použití farbív obsahujúcich vo vode rozpustné alebo vyluhovateľné ióny kovov, najmä ióny ťažkých kovov, a to vzhľadom na možnosť vysolovacieho efektu na polymér

obsiahnutý v pojive vo forme vodného roztoku polyméru a vzhľadom na možnosť flokulácie polyméru obsiahnutého v pojive vo forme vodnej disperzie polyméru.

Pomer pigmentov k pojivu vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu je predovšetkým funkciou konkrétneho fyzikálne-chemického charakteru pigmentov a pojiva, obecné však pri snahe maximalizovať tento pomer platí, že je menší ako 2,5.

Pomer farbív k pojivu vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu je predovšetkým funkciou konkrétneho fyzikálne-chemického charakteru farbív a pojiva, obecné však pri snahe maximalizovať tento pomer platí, že je menší ako 1,5.

Pomer pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru k pojivu vo forme vodného roztoku polyméru je funkciou konkrétneho chemického zloženia vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu, druhu potlačovaného podkladu a druhu použitej tlačiarenskej techniky, pričom najväčší význam pre aplikáciu vodných tlačiarenských farieb podľa vynálezu majú hĺbkotlačové a flexografické techniky, obecné však pre tento pomer platí, že je väčší ako 1 : 5 a menší ako 5 : 1.

Je len prirodzené, že v konkrétnych prípadoch môžu vodné tlačiarenské farby podľa vynálezu obsahovať okrem vyššie špecifikovaného pojiva i pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru alebo pojivo vo forme vodného roztoku polyméru také, ktoré v dôsledku nenasýteného charakteru polyméru umožňuje priebeh oxidačného schnutia tlačiarenských farieb, napríklad dispergované vysychavé alkydy alebo oleje, dispergované estery živičných kyselín s viacmocnými alifatickými alkoholmi, zmydelnené acidifikované estery týchto kyselín, zmydelnený acidifikovaný šelak a podobne, pričom obsah týchto pojív činí maximálne 50 % hmot., spravidla však maximálne 30 % hmot. celkového obsahu pojív vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu.

Taktiež je prirodzené, že vodné tlačiarenské farby podľa vynálezu môžu v konkrétnych prípadoch obsahovať okrem farbív a/alebo pigmentov a pojiva tiež ďalšie látky zo skupiny pomocných tlačiarenských prostriedkov, ako odpeňovače, zmäčacie, emulgačné a dispergačné prostriedky, sieťovacie činidlá, zmäkčovadlá, sušidlá, modifikátory viskozity, modifikátory pH a podobne, pričom obecné platí, že obsah týchto látok vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu je maximálne 15 % hmot., s výhodou maximálne 5 % hmot.

Obdobne je prirodzené, že vodné tlačiarenské farby podľa vynálezu môžu v konkrétnych prípadoch, najmä v prípadoch keď obsahujú tiež pojivo tvorené polymérom nenasýteného charakteru, alebo v prípadoch keď nejestvujú dostatočné možnosti pre schnutie tlačiarenských farieb zapíjaním nosnej kvapaliny, obsahovať okrem vody tiež inú nosnú organickú kvapalinu mieša-

teľnú s vodou, spravidla nižšie alkoholy, nižšie ketóny alebo estery, pričom obsah tejto nosnej organickej kvapaliny činí maximálne 50 % hmot. celkového množstva prítomných nosných kvapalín, vzhľadom na znečistenie životného a pracovného prostredia, s výhodou maximálne 15 % hmot. celkového množstva prítomných nosných kvapalín.

Vzhľadom na požiadavku rýchleho schnutia tlačiarenských farieb je prirodzená snaha maximalizovať obsah tuhých látok vo vodných tlačiarenských farbách podľa vynálezu, ktorý je obecné väčší ako 30 % a menší ako 70 % hmot., s výhodou väčší ako 45 % a menší ako 60 % hmot.

PREDMET VYNÁLEZU

Vodné tlačiarenské farby obsahujúce pojivo tvorené kombináciou pojiva vo forme vodnej disperzie polyméru a pojiva vo forme vodného roztoku polyméru obsahujúce tiež aspoň jedno farbivo a/alebo aspoň jeden pigment, obsahujúce prípadne tiež ďalšie látky zo skupiny pomocných tlačiarenských prostriedkov tvorenej látkami ako odpeňovače, zmáčacie prostriedky, emulgačné prostriedky, dispergačné prostriedky, sieťovacie činidlá, zmäkčovadlá, sušidlá, modifikátory viskozity a modifikátory pH, vyznačené tým, že ako pojivo obsahujú

a) pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polyméru obsahujúceho aspoň jeden polymerizovaný monomér zo skupiny monomérov tvorenej vinylestermi, vinylbenzénom a jeho homológmi, estermi α,β -etylénicky nenasýtených karboxylových kyselín s alifatickými alkoholmi s obsahom 1 až 8 atómov uhlíka v alkoholickom reťazci a súčasne obsahujúceho aspoň jeden polymerizovaný reaktívny monomér zo skupiny monomérov tvorenej

N-substituovanými amidmi α,β -etylénicky nenasýtených monokarboxylových kyselín, pričom obsah polymerizovaného reaktívneho monoméru v polymére je 1 až 15 % hmotnostných, s výhodou 2 až 10 % hmotnostných, alebo

b) pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvorené vodným roztokom polyméru obsahujúceho aspoň jeden polymerizovaný monomér zo skupiny vinylových monomérov tvoriacich homopolyméry nerozpustné vo vode a súčasne obsahujúceho aspoň jeden polymerizovaný monomér zo skupiny monomérov tvorenej α,β -etylénicky nenasýtenými monokarboxylovými kyselinami, pričom obsah tohoto polymerizovaného monoméru v polymére je 5 až 60 % hmotnostných, s výhodou 10 až 30 % hmotnostných, alebo

c) pojivo vo forme vodnej disperzie polyméru tvorené vodnou disperziou polyméru špecifikovaného v bode a) a súčasne pojivo vo forme vodného roztoku polyméru tvorené vodným roztokom polyméru špecifikovaného v bode b).