



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255632

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 3/81,
C 09 D 11/10

(22) Přihlášeno 29 09 86

(21) PV 6989-86.G

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)
Autor vynálezu

PASECKÝ JAN ing., KUGLER VÁCLAV ing., PRAHA

(54) Ultrafialovým zářením tvrditelná reaktivní kompozice pro tiskové barvy
a nátěrové hmoty

Ultrafialovým zářením tvrditelná reaktivní kompozice pro tiskové barvy a nátěrové hmoty sestávající hmotnostně z 10 až 23 % polyepoxyakrylátu o viskozitě 10 až 150 Pa.s, 30 až 50 % (metakrylových esterů nejméně trojsytných alkoholů o viskozitě 0,12 až 0,1 až 6,5 Pa.s, 17 až 33 % nenasycených polyesterů o viskozitě 2,5 až 50 Pa.s, 0,02 až 0,08 % inhibitorů polymerace ze skupiny hydrochinonu a di-terc-butyl-p-kresolu, 0 až 8 % rozlivových činidel na bázi silikonů, 0 až 4 % polyetylenového vosku o teplotě měknutí do 110 °C, 0 až 14 % monoethyléteri etylenglykolu a případně až 20 % pigmentů a plniv, vzájemný hmotnostní poměr polyepoxyakrylátů:(met)akrylovým esterům:nenasyceným polyesterům je (0,15-0,25):(0,4-0,6)::(0,22-0,38) a 1 až 10 % fotoiniciátoru ze skupiny benzofenonu, benzoinu, antrachinonu či jejich derivátů na 100 % reaktivní kompozice přidáného bezprostředně před aplikací a vytvrzením se vytvrzují působením ultrafialového záření za dobu řádově několika desetin sekundy až několika sekund a je z ekonomického hlediska výhodná pro aplikace jako tisková barva nebo nátěrová hmota pro potisky nebo povlaky na různých podkladech, kde je požadována extrémně rychlá doba vytvrzování.

Vynález se týká kompozice nenasycených pryskyřičních pojiv a monoměrů z polyepoxyakrylátů, nenasycených polyesterů a (met)akrylových esterů nejméně trojsytného alkoholu s iniciátory, inhibitory, aditivy a případně pigmenty pro laky, tiskové barvy a nátěrové hmoty a jejich aplikační použití.

Známé a popsané jsou kombinace polyepoxyakrylátů s (met)akrylovými estery polyalkoholů pro ultrafialovým zářením vytvrzované povlaky, jak je popisuje např. US pat. 4 071 425 a Brit. pat. 1 476 528, které však při dostatečně vysoké reaktivitě poskytují povlaky s nedostatečnou elasticitou. Známé jsou i kombinace polyepoxyakrylátů s nenasycenými polyesterem pro vytvrzování ultrafialovým zářením, jak je popisuje např. NSR pat. 2 244 171, které však nemají dostatečnou rychlost vytvrzování.

Z těchto důvodů bylo snahou tohoto vynálezu vyvinout kompozice pro tento způsob vytvrzování, které by měly dostatečně vysokou reaktivitu umožňující rychlé vytvrzení v souladu s vysokými rychlostmi např. moderních tiskařských strojů a současně by vytvrzené povlaky či tisky měly dobré mechanické vlastnosti, zejména vláčnost a tvrdost.

Bylo zjištěné, že těchto vlastností, tj. vysoké reaktivity a současně dobrých mechanických vlastností vytvrzených povlaků se docílí kompozicemi polyepoxyakrylátů s (met)akrylovými estery nejméně trojsytných alkoholů a s nenasycenými polyesterem, v nichž tyto komponenty jsou přítomny ve vzájemně vyváženém hmotnostním poměru a sice (0,15-0,25) : (0,40-0,60) : (0,22-0,38).

Předmětem vynálezu je tedy ultrafialovým zářením tvrditelná reaktivní kompozice pro tiskové barvy a nátěrové hmoty obsahující hmotnostně 10 až 23 % polyepoxyakrylátu o viskozitě 10 až 150 Pa.s, 30 až 50 % metakrylových esterů nejméně trojsytných alkoholů o viskozitě 0,1 až 6,5 Pa.s, 17 až 33 % nenasycených polyesterů o viskozitě 2,5 až 50 Pa.s, 0,02 až 0,08 % inhibitorů polymerace ze skupiny hydrochinonu a di-terc.-butyl-p-kresolu, 0 až 8 % rozlivových činidel na bázi silikonů, 0 až 4 % polyetylenového vosku o teplotě měknutí do 110 °C, 0 až 14 % monoesteru etylenglykolu a případně až 20 % pigmentů a plniv, přičemž vzájemný hmotnostní poměr polyepoxyakrylátů : metakrylovým esterům : nenasyceným polyesterům je (0,15 až 0,25) : (0,4 až 0,6) : (0,22 až 0,38) a 1 až 10 % fotoiniciátoru ze skupiny benzofenonu, benzoinu, antrachinonu a jejich derivátů na 100 % reaktivní kompozice, přidaného bezprostředně před aplikací a vytvrzením.

Polyepoxyakryláty jsou reakční produkty polyepoxidů s akrylovou nebo metakrylovou kyselinou, kde na jeden epoxyequivalent polyepoxidu připadá 0,3 až 1,0 karboxylový ekvivalent (met)akrylové kyseliny. Tyto produkty jsou pod různými obchodními označeními vyráběny a dodávány řadou výrobců polotovarů pro lakařský průmysl.

(Met)akrylové estery nejméně trojsytných alkoholů jsou reakční produkty esterifikace akrylové či metakrylové kyseliny s polyalkoholy o třech či více hydroxylových skupinách. Nejvýznačnějšími zástupci jsou: trimetylolpropantriakrylát, pentaeryttritriakrylát, pentaeryttritetraakrylát.

Nenasycené polyesterem jsou reakční produkty dvojsytných nenasycených kyselin a dvojsytných alkoholů. Komerční produkty jsou většinou na bázi maleinanhydridu a alifatických glykolů. V některých případech obsahují kromě této pryskyřičné složky i určitý podíl reaktivního rozpouštědla. Pro účely tohoto vynálezu je vhodné pracovat s polyesterem bez reaktivního rozpouštědla.

K získání stability při skladování, jak je obecně u vinylpolymerizovatelných systémů obvyklé, je třeba přidávků inhibitorů, kterými jsou např. hydrochinon, di-terc-butyl-p-kresol a jiné.

K získání bezdefektových povrchů vytvrzených povlaků je u kompozic dle vynálezu nutné

použít přísadků účinných rozlivových činidel na bázi silikonů, které jsou produkty různých výrobců aditiv.

Tyto kompozice jsou po přísadku iniciátorů radikálové polymerizace podle vynálezu použitelné pro nátěry a potisky různých podkladů tvrditelné ultrafialovým zářením.

Jako iniciátory ultrafialového vytvrzování je možné použít známých fotoiniciátorů na bázi benzofenonu nebo jeho derivátů jako např. Michlerových ketonů, benzoinu a jeho derivátů, antrachinonu a jeho derivátů a jiných.

Podstatu vynálezu ozřejmí příklady formulací, na něž se vynález nikterak neomezuje. (Díly a % v následujících příkladech jsou míněna vždy hmotnostně pokud není jinak uvedeno.)

P ř í k l a d 1

Tisková barva modrá tvrditelná ultrafialovým zářením:

Polyepoxyakrylát (viskozita: 132 Pa.s)	22,3 %
Pentaerytrittriakrylát (viskozita: 2,4 Pa.s)	39,0 %

Nenasycený polyester Setarol 3616 (firmy: Synthese, Holandsko)
(reakční produkt maleinanhydridu a propylenglykolu)

(viskozita 13,5 Pa.s)	17,7 %
Cyanine Lutetia HNJ (ftalocyaninový modrý pigment)	16,0 %
Hydrochinon	0,05 %
BYK 320 (firmy: Byk Malincrodt, NSR, -substituovaný silikon)	3,00 %
Ceridust 3620 (firmy: Air Prod., USA, -mikronizovaný polyetylen- teplota měknutí: 90 °C)	1,00 %
Monoethyléter etylenglykolu.....	0,95 %

Do 100 dílů této směsi bylo vneseno 6,5 dílů fotoiniciátoru Irgacure 651 (firmy: Ciba-Geigy, Švýcarsko, -benzylodimethylketal) a po řádném zhomogenizování byl výsledný produkt o viskozitě 18,5 Pa.s (Laray, 25 °C) a lepivosti 235/100 m.min⁻¹, 30 °C použit pro potisk papíru. Potištěný papír byl následně umístěn pod zdroj ultrafialového záření (příkon 4,2 kW). Tisk byl vytvrzen během 2,5 sekundy a vytvrzený barvový film vykázal dobrou elasticitu, vysoký lesk a dobrou optickou hustotu.

P ř í k l a d 2

Lak tvrditelný ultrafialovým zářením:

Polyepoxyakrylát dle příkladu 1	12,00 %
Trimethylolpropantriakrylát (viskozita: 0,3 Pa.s)	48,80 %
Nenasycený polyester dle příkladu 1	32,40 %
Hydrochinon	0,07 %
Baysilon 01 (firmy: Bayer, NSR, -substituovaný silikon)	0,05 %
Ceridust 3620 dle příkladu 1	3,00 %
Monoethyléter etylenglykolu	3,68 %

Do 100 dílů této směsi bylo vneseno 4,5 dílu fotoiniciátoru dle příkladu 1 a po řádném zhomogenizování byl výsledný produkt o viskozitě 1,67 Pa.s použit pro lakování polypropylenové fólie. Laková vrstva byla vytvrzena ultrafialovým zářením během 0,8 sekundy a vytvrzený lakový film vykázal dobrou adhezi, výbornou elasticitu a výbornou úroveň lesku.

P ř í k l a d 3

Sítotisková pasta pro dekorování keramických dlaždic tvrditelná ultrafialovým zářením.

Polyepoxyakrylát dle příkladu 1	20,50 %
Pentaerytrittriakrylát dle příkladu 1	31,00 %
Nenasycený polyester dle příkladu 1	31,50 %
Hydrochinon	0,06 %
BYK 320 dle příkladu 1	3,70 %
Ceridust 3620 dle příkladu 1	0,50 %
Monoetyléter etylenglykolu	12,74 %

30 dílů této směsi bylo dále smícháno s 2 díly fotoiniciátoru Irgacure 651 dle příkladu 1, 4 díly keramického barvítka K 507 (směs kysličníků: chromitého, železitého a hlinitého) a 64 díly taviva (ZTA 6473) (olovnato-křemičité sklo) a dokonale zhomogenizováno. Takto vzniklá pasta byla přes síto nanášena na keramický střepek. Tato potištěná dlaždice byla pak umístěna pod zdroj ultrafialového záření (příkon 6,4 kW) na dobu 1,5 sekundy. Po této době byla vytištěná vrstva suchá a manipulace schopná. Dlaždice byla pak vypálena při teplotě 975 °C po dobu 50 minut. Povrch finálního dekoru vykázal dobrou kresbu bez potrhání a jiných vad.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Ultrafialovým zářením tvrditelná reaktivní kompozice pro tiskové barvy a nátěrové hmoty vyznačené tím, že sestává hmotnostně z 10 až 23 % polyepoxyakrylátu o viskozitě 10 až 150 Pa.s, 30 až 50 % (met)akrylových esterů nejméně trojsytných alkoholů o viskozitě 0,1 až 6,5 Pa.s, 17 až 33 % nenasyčených polyesterů o viskozitě 2,5 až 50 Pa.s, 0,02 až 0,08 % inhibitorů polymerace ze skupiny hydrochinonu a di-terc-butyl-p-kresolu, 0 až 8 % rozlivových činidel na bázi silikonů, 0 až 4 % polyetylenového vosku o teplotě měknutí do 110 °C, 0 až 14 % monoetyléteru etylenglykolu a případně až 20 % pigmentů a plniv, přičemž vzájemný hmotnostní poměr polyepoxyakrylátů : (met)akrylovým esterům : nenasyčeným polyesterům je (0,15-0,25) : (0,4-0,6) : (0,22-0,38), a 1 až 10 % fotoiniciátoru ze skupiny benzofenonu, benzoinu, antrachinonu a jejich derivátů na 100 % reaktivní kompozice, přidaného bezprostředně před aplikací a vytvrzením.