



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 112

(21) PV 242-88.0
(22) Přihlášeno 14 01 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 04 09 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴
C 09 B 67/10

(75)
Autor vynálezu

ŠTACH PAVEL RNDr., GOTTWALDOV,
KOPČIL MILAN ing., TLUMAČOV,
VESELÝ RUDOLF ing., GOTTWALDOV,
MIZDOCH OLDŘICH ing., OPAVA,
ČERVINKA TOMÁŠ ing.,
BARTOŠ OTAKAR ing.,
VÁCLAVEK MIROSLAV ing., GOTTWALDOV,
TUMA ZDENĚK ing., OPAVA

(54)

Konzentrát barevných pigmentů k barve-
ní polymerů

(57)

Konzentrát barevných pigmentů k barvení polymerů, zejména polyolefinů, polystyrenu a jeho kopolymerů, polyamidů a polyethylentereftalátu obsahující polymer hmotnostně 5 až 90 % organických a/nebo anorganických pigmentů a/nebo sazí a, vztaženo na hmotnost pigmentu, 0,2 až 100 % dispergátoru tvořeného anionaktivním tenzidem ze souboru mastné kyseliny sojového nebo slunečnicového oleje o čísle kyselosti 195 až 210 a čísle zmýdelnění 197 až 210, kyselinu olejovou a olein a neionogenním tenzidem ze souboru diethanolamid kyseliny laurové a kopolymer ethylenoxidu a propylenoxidu s hmotnostním obsahem ethylenoxidu 30 až 50 %, přičemž anionaktivní a neionogenní složka jsou ve vzájemném poměru 100 : 1 až 1 : 100, s výhodou 9 : 1 až 1 : 7.

Vynález se týká koncentrátů barevných pigmentů k barvení polymerů, zejména polyolefinů, polystyrenu a kopolymerů styrenu, polyamidů a polyetylenetereftalátu ve hmotě, připravených za použitím synergických směsí dispergátorů.

Koncentráty pigmentů k barvení polymerů obsahují příslušný barevný pigment, polymer a vhodný dispergátor nebo kombinaci dispergátorů. Volba dispergátoru musí vycházet z řady faktorů, především z chemické afinity všech složek polymerního systému. Optimální výsledky zajistí jediný dispergátor jen v mimořádných případech. Lepší výsledky se proto dosahují při použití kombinací dispergačních přísad. Z těchto kombinací jsou popsány např. třísložkové systémy obsahující:

- v oleji rozpustné sulfonáty, alkylsalicyláty, alkylfenoláty a alkenolsulfidy,
 - v oleji rozpustné sukcinimidy, bis-sukcinimidy, fosfonáty a polymetakryláty, obsahující v molekule vázaný dusík,
 - alkoxy-polypropox-polyetox-améry definované struktury.
- Jako vhodný vzájemný poměr těchto látek se uvádí poměr 1 : 3 : 1 : 0,5 - 4.

Nyní bylo zjištěno, že pro barevné koncentráty, které kladou na úroveň dispergace nejvyšší nároky, je zvlášť vhodná synergická kombinace dispergátorů, jejíž podstatou je, že obsahuje tenzidy anionaktivní jako mastné kyseliny sojového nebo slunečnicového oleje o číslu kyselosti 195 - 210 a číslu zmydlnění 197 - 210, kyselinu olejovou nebo olein a tenzidy neinogenní jako dietanolamid kys. laurové a/nebo směsné kopolymery etylénoxidu s propylénoxidem obsahující 30 - 50 % hm. etylénoxidu v množství 0,2 - 100 % na hmotnost pigmentů v koncentrátu při obsahu pigmentu v koncentrátu 5 - 90 % hm.

Použití synergické kombinace přináší při přípravě směsí polymerů značné výhody:

- usnadňuje a urychluje vlastní dispergační proces a tím umožňuje úspory energie při přípravě dané směsi (koncentrátu), nebo použití jednodušších a méně nákladných dispergačních zařízení pro dosažení vysokého dispergačního účinku,
- umožňuje dosáhnout vyšší úrovně disperze příslušného pigmentu (menší průměrné velikosti dispergovaných částic) při lepší homogenitě výsledné polymerní směsi a vyšší barvicí síle pigmentu a tím lepší využití a menší spotřebu pigmentu,
- umožňuje účinnou současnou dispergaci více druhů přísad, například pigmentů a stabilizátorů.

Pro ochranu nosného polymeru v průběhu termomechanického namáhání je výhodné současně použít i přísadu vhodného množství antioxidantu (s výhodou fenolického typu). Viskozita taveniny se dá případně upravit přidávkou malého množství nízkomolekulárního uhlovodíku (olej, parafin) nebo látky s podobnými účinky.

Vhodné výrobní zařízení představují pro kontinuální postup výroby barevných koncentrátů linky zahrnující automatické dávkovače a dispergační stroje s filtrací taveniny a granulací.

Diskontinuální postup používá kombinace rychlomíchaček, které připravují

předeměs polymerního systému, která se dávkuje do dispergačních většinou dvoušnekových vytlačovacích strojů. Konečnou fází je granulace extrudátu - s výhodou po předchozí filtraci.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu uvádíme následující příklady postupu výroby barevných koncentrátů. Procenta jsou míněna hmotnostně.

Příklad 1

S u r o v i n y

titanová běloba (rutilového typu)	45,0 %
rozvětvený polyetylén o tavném indexu 200 g/10 min.	48,51 "
mastné kyseliny slunečnicového oleje	2,03 "
dietanolamid kyseliny olejové	0,23 "
fenolický antioxidant	0,33 "
vazelinový medicínální olej	3,90 "

Postup přípravy:

Na fluidní míchačce se napřed smíchá polymer s oběma dispergátory a antioxidantem během 4 minut, načež se přidá titanová běloba a v míchání se pokračuje dalších 10 min. Nakonec se přidá medicínální vazelinový olej a míchá se ještě 5 min.

Takto připravená předmíchaná směs se dávkuje do násypky KO hnětiče (Ø šneku 100 mm), jehož průchodem se disperguje a vytlačuje při teplotě 90 - 110 °C a 60 otáčkách/min. Připravený koncentrát je vytlačován ve formě pásu a granulován. Koncentrát je vhodný pro barvení většiny vytlačovaných a vstřikovaných výrobků v tavenině.

Pro použití k barvení nejtenčích druhů fólií vyráběných vyfukováním je možno tento filtrovat sítím s 10.000 ok/cm² - na jedno nebo dvoušnekovém vytlačovacím stroji za teploty 90 až 120 °C.

Příklad 2

S u r o v i n y

titanová běloba typu rutil	45,00 %
rozvětvený polyetylén o tavném indexu 70 g/10 min.	46,38 "
mastné kyseliny sojového oleje	0,56 "
dietanolamid kyseliny laurové	0,56 "
oxidant 2,2-diterciární butyl p-krezol	0,50 "
vazelinový medicínální olej	7,00 "

Postup přípravy předsměsi složek je shodný s postupem uvedeným v příkladu 1. K dispergaci byl použit dvoušnekový vytlačovací stroj se šneky o $\varnothing$ 90 mm a délce 35 D, případně kontinuální hnětič jako v příkladu 1. Rovněž filtrace taveniny byla stejná.

Barevné koncentráty připravené oběma dosud popsanými postupy za použití filtrace taveniny jsou vhodné pro barvení všech druhů polyolefinů, styrenových polymerů, polyamidů a polyetylentereftalátu ve hmotě včetně nejtenčích fólií.

Příklad 3

S u r o v i n y

oxid železitý	40,00 %
rozvětvený polyetylén o tavném indexu 70 g/10 min.	54,20 "
mastné kyseliny slunečnicového oleje	0,60 "
dietanolamid kyseliny laurové	1,40 "
fenolický antioxidant	0,30 "
vazelinový medicínální olej	3,50 "

Postup:

Příprava předmíchané směsi probíhá podle postupu uvedeného v příkladu 1, dispergace s granulací pak podle příkladu 2.

Rovněž tímto koncentrátem je možno barvit ve hmotě stejné polymery jako v předchozích příkladech, a to také včetně fólií nejtenčích tlouštěk.

Příklad 4

s u r o v i n y

ultramarin	36,4 %
titanová běloba rutilového typu	3,6 "
rozvětvený polyetylén o tavném indexu 70 g/10 min.	55,2 "
mastné kyseliny slunečnicového oleje	1,0 "
dietanolamid kyseliny laurové	1,0 "
2,2-di-terciární bytůl p-krezol	0,3 "
vazelinový medicínální olej	2,5 "

Postup:

Během 2 min. se smíchá polymer s oběma dispergátory a antioxidantem. Pak se přidají oba pigmenty a míchá se dalších 10 min. Nakonec se přidá vazelinový olej a míchá se posledních 5 min. Předmíchaná polymerní směs se dávkuje do násypky KO-hnětiče se šnekem o $\varnothing$ 100 mm a L/D = 7, nebo dvoušnekového vytlačovacího stroje 2 x 90 mm při teplotě v rozsahu 100 - 120 °C a 50 otáčkách/min.

Připravený produkt je z KO-hnětiče vytlačován ve formě pásu a granulován po filtraci, resp. u dvoušneku o L/D = 35 filtrován a granulován na hotový koncentrát.

Příklad 5

S u r o v i n y

verzátlová modř ASG	25,0 %
titanová běloba	15,0 "
rozvětvený polyetylén	57,0 "
mastné kyseliny slunečnicového oleje	0,925 "
dietanolamid kyseliny laurové	1,575 "
2,2-di-terciární butyl p-krezol	0,50 "

Postup:

Ve fluidní míchačce se předmíchá polyetylén, antioxidant, TiO_2 a část dispergátorů, která mu odpovídá podle příkladu 1 za dobu 5 min. Pak se přidá verzátlová modř a zbytek dispergátorů a v míchání se pokračuje ještě 10 min.

Získaná směs se dávkuje do dvoušnekového vytlačovacího stroje a disperguje za teplot v rozsahu 90 - 130 °C, při čemž se po filtraci granuluje.

K dispergaci se dá použít rovněž KO-hnětič 7 D, s následnou filtrací sítem o 8.000 ok/cm².

Připravený koncentrát je vhodný k barvení všech druhů uhlovodíkových polymerů ve hmotě, včetně fólií běžných tloušťek.

Příklad 6

S u r o v i n y

retortové saze	30,0 %
rozvětvený polyetylén o tavném indexu 70 g/10 min.	48,0 "
rozvětvený polyetylén práškovitý o tavném indexu 2g/10 min.	20,0 "
olein I jakosti (směs vyšších mastných kyselin s převahou kyseliny olejové)	0,9 "
směsný kopolymer propylen- a etylén oxidu s obsahem etylénoxidu 40 + 2,5 %	0,9 "
2,2-di-terciární butyl p-krezol	0,2 "

Postup:

Ze běhu se do kuželového mísiče naplní polovina z celkového množství nosných polymerů, saze, antioxidant, potom zbytek polymerů a nakonec oba dispergátory. Celková doba míchání je 20 min.

Připravená předsměs se dávkuje do hlavní násypky dvoušnekového vytlačovacího stroje a kontinuálně disperguje za teplot v rozsahu 120 - 140 °C, přičemž se po filtraci provádí strunová granulace.

Koncentrát je vhodný k barvení všech uhlovodíkových polymerů ve hmotě, včetně fólií běžných tloušťek.

Příklad 7**S u r o v i n y**

retortové saze	30,0 %
lineární polyetylén o tavném indexu 5 g/10 min.	34,0 "
rozvětvený polyetylén o tavném indexu 70 g/10 min.	34,0 "
olein I jakosti	1,2 "
dietanolamid kyseliny laurové	0,6 "
2,2-di-terciární butyl p-krezol	0,2 "

Postup:

Polymerní nosiče se smíchají s oběma dispergátory a antioxidantem na kuželovém mísiči za dobu 5 min., potom se přidají saze a míchá se dalších 25 min.

Získaná polymerní předsměs se dávkuje do násypky dvoušnekového vytlačovacího stroje, v němž se disperguje a vytlačuje za teplot v rozsahu 130 - 170 °C za průběžné filtrace síty s 8000 ok/cm² a vytlačuje ve formě strun, které se po ochlazení průchodem vodou granulují na vícestrunovém granulačním zařízení na hotový produkt - sazový koncentrát.

Vedle přípravy barevných koncentrátů je možno chráněného postupu využít také k přípravě jiných koncentrátů přísad, zejména částečkových typů - např. plnivových, ztužovacích, retardérových, antistatových apod., případně jejich kombinací (dvou a více druhů přísad současně), protože i u nich se projevuje synergický dispergační účinek dispergátorů.

K přípravě koncentrátů, na které nejsou kladeny zvýšené požadavky, je přitom možné k dispergaci použít i běžné vytlačovací stroje jako výrobní zařízení.

Ke snížení viskozity taveniny je při přípravě koncentrátů možné použít přídavku vhodných nízkomolekulárních uhlovodíků, například olejů nebo parafinu, a také oligomerních polyolefinů. Jejich aplikace umožňuje současně vyrábět bez větších potíží i koncentráty o vyšším obsahu přísad, než mají běžné typy.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Koncentrát barevných pigmentů k barvení polymerů, zejména polyolefinů, polystyrenu a jeho kopolymerů, polyamidů a polyethyltereftalátu obsahující polymer, barevné pigmenty anorganické, například oxid titanu, oxidy železa a ultramarin, nebo organické například verzalové azopigmenty nebo saze, popřípadě jejich směsí a směs dispergátorů se synergickým účinkem pro uvedené pigmenty, vyznačený tím, že obsahuje vždy hmotnostně 5 až 90 % pigmentu a směsný dispergátor v množství vztaženém na hmotnost pigmentu 0,2 až 100 %, přičemž směsný dispergátor tvoří anionaktivní tenzid ze souboru zahrnujícího mastné kyseliny sojového nebo slunečnicového oleje o číslu kyselosti 195 až 210 a číslu zmydelnění 197 až 210, kyselinu olejovou a olein a dále ho tvoří neionogenní tenzid ze souboru zahrnujícího diethanolamid kyseliny laurové a směsný kopolymer ethylenoxidu a propylenoxidu s hmotnostním obsahem ethylenoxidu 30 až 50 %, přičemž anionaktivní a neionogenní složka jsou ve vzájemném poměru 100 : 1 až 1 : 100, s výhodou 9 : 1 až 1 : 7.