



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58148**

**C (45) Patentti myönnetty 10 12 1980
Patent meddelat**

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 L 67/06

(21) Patentihakemus — Patentansökan	2468/71
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	03.09.71
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	03.09.71
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	06.03.72
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.08.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.09.70

**Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2044168.3**

- (71) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Leonhard Goerden, Oedt/Rheinland, Werner Klöcker, Krefeld-Bockum, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Kolloidinen seos, jota käytetään kutistumista estävänä lisäaineena maleiini- ja/tai fumaarihappopolyestereissä - Kolloidal blandning för användning såsom krympningsnedsättande tillsats till malein- och/eller fumarsyrapolyestrar

Keksinnön kohteena on viskoosi tai rakeinen kolloidinen seos, jota käytetään kutistumista estävänä lisäaineena maleiini- ja/tai fumaarihappopolyestereissä ja joka koostuu a) n. 10 - n. 80 paino-%:sta, edullisesti n. 15 - n. 50 paino-%:sta polyeteeniä tai ABS-hartsia, jotka liukenevat lämmössä maleiini- tai fumaarihappopolyestereiden kanssa polymerisoituviin monomeereihin tai turpoavat näissä lämmössä, mutta jotka kuitenkin ovat suurimmaksi osaksi liukenevattomia huoneen lämpötilassa, ja b) n. 90 - n. 20 paino-%:sta, edullisesti n. 85 - n. 50 paino-%:sta styreeniä, α -metyylistyreeniä tai vinyylitolueenia.

Keksinnölle on tunnusomaista, että se on valmistettu a) liuottamalla polymeeri lämmössä monomeeriin tai turvottamalla polymeeria lämmössä monomeerissa, jolloin b) mahdollisesti lisätään pigmenttidispersiota, minkä jälkeen seos jäädytetään mahdollisesti sekoittaen, ja mahdollisesti monomeeriylimäärä suodatetaan erilleen ja mahdollisesti seos hienonnetaan.

Ennen jäädyttämistä voidaan seoksiin mahdollisesti lisätä pigmenttidispersioita. Sekoittamisen ansiosta pigmentit jakautuvat helposti ja erittäin tasaisesti, niin että ne myös jäädytetyissä viskooseissa tai mahdollisesti

murentuvissa kolloidisissa seoksissa ovat hienosti ja tasaisesti jakautuneina.

Keksinnön mukaiset kolloidiset seokset ovat erittäin arvokkaita lisäaineiksi maleiini- ja/tai fumaarihappopolylestereiden ja polymeroituvien monomeerien seoksiin, koska tällöin polyesteriseoksia kovettaessa kutistuminen voimakkaasti pienenee ja saadaan muotokappaleita, joilla on erityisen sileät ja kiiltävät pinnat.

Tämä keksinnön mukaisten kolloidisten seosten käyttö on edellä mainittujen vaikutusten suhteen edullisempi verrattuna tunnettuun hienojakoisen polyetyleenijauheen lisäämiseen (vrt. esim. saksalainen kuulutusjulkaisu 1 192 820) ja polymetyylimetakrylaattiliuosten lisäämiseen belgialaisen patentin 700 910 mukaisesti.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan keksinnön mukaisten kolloidisten seosten valmistus.

Esimerkki 1

20 paino-osaa korkeapainepolyetyleenijauhetta (sulamisindeksi ASTM-D 1238-62 T:n mukaan 2 g/10 minuuttia, tiheys 0,919 g/cm³) liuotetaan 70-90°C:ssa voimakkaasti sekoittaen 80 paino-osaan styreeniä. Seoksen jäädyttämisen jälkeen saadaan keskiviskoosi, samea massa.

Esimerkki 2

100 paino-osasta esimerkin 1 mukaisesti saatua keskiviskoosia massaa, joka sisältää 20 paino-osaa polyetyleeniiä ja 80 paino-osaa styreeniä, poistetaan 33 paino-osaa styreeniä voimakkaasti imemällä, niin että syntyy 67 paino-osaa murenevaa seosta, jossa on 20 paino-osaa polyetyleeniiä ja 47 paino-osaa styreeniä (kuiva-ainepitoisuus n. 30 %).

Esimerkki 3

Vastaavalla tavalla kuin esimerkissä 1 liuotetaan lämmittäen 15 paino-osaa ABS-hartsia 85 paino-osaan styreeniä. Jäähdytyksen jälkeen saadaan samoin keskiviskoosi, samea massa.

Esimerkki 4

30 paino-osaa korkeapainepolyetyleenirakeita (Sulamisindeksi 5,9 - 7,1 g/10 minuuttia, tiheys 0,917 g/cm³) liuotetaan 70 paino-osaan α -metyyli-styreeniä lämmittämällä seosta 70-80°C:ssa jatkuvasti sekoittaen. Sekoittaen tapahtuvan jäädytyksen jälkeen saadaan keskiviskoosista korkeaviskoosiin oleva, samea massa.

Esimerkki 5

20 paino-osaa seospolymeraattia, jossa on 60 paino-osaa styreeniä ja 40 paino-osaa α -metyylistyreeniä (ominaisviskositeetti, mitattuna liuoksella, jossa on 5 g tuotetta 1000 cm³:ssa dimetyyliformamidia, 20°C:ssa = 19) liuotetaan 80 paino-osaan styreeniä lämmittämällä n. 70°C:seen. Sekoittaen tapahtuvan jäädyttämisen jälkeen saadaan matalaviskoosinen, samea massa.

Esimerkki 6

Esimerkissä 5 käytettyä seospolymeraattia liuotetaan 30 paino-osaa 70 paino-osaan vinyylitolueenia lämmittämällä sekoittaen 70°C:seen. Seoksen jäähdyttämisen jälkeen saadaan keskiviskoosinen, samea massa.

Esimerkki 7

Esimerkissä 5 käytettyä seospolymeraattia liuotetaan 80 paino-osaa 20 paino-osaan styreeniä lämmittämällä sekoittaen 100°C:seen. Jäähdyttämisen jälkeen saadaan tahnamainen, samea massa.

Esimerkki 8

30 paino-osaa seospolymeraattia, jossa on n. 55 paino-osaa etyleeniä ja n. 45 paino-osaa vinyylisetaattia (tiheys 0,92, Mooney-viskositeetti AML (100°C) 20, sulamisindeksi (ASTM-D 1238-62 T, ehto E) 0,5-4 g/10 min), liuotetaan 300 paino-osaan trikloorietyleeniä sekoittaen 70°C:ssa. Seoksen jäähdyttämisen jälkeen saadaan korkeaviskoosinen, samea massa.

Esimerkki 9

Esimerkin 8 mukaista seospolymeraattia liuotetaan 30 paino-osaa 70 paino-osaan vinyylisetaattia sekoittaen n. 60°C:ssa. Seoksen jäähdyttämisen jälkeen saadaan korkeaviskoosinen, samea massa.

Esimerkki 10

30 paino-osaa polyvinylikloridi-emulsiopolymeraattia (K-arvo n. 70, molekyylipaino n. 89000) liuotetaan 70 paino-osaan styreeniä sekoittaen n. 70°C:ssa. Jäähdyttämisen jälkeen saadaan tahnamainen, samea massa.

Esimerkki 11

30 paino-osaa polymeraattia, jossa on n. 78 paino-% polyvinylibutyroaseetaalia, n. 1-2 paino-% polyvinyylisetaattia ja n. 19-20 paino-% polyvinylialkoholia (tiheys = 1,1, 10-paino-%:isen butanoli-liuoksen viskositeetti 20°C:ssa n. 100-200 cP) liuotetaan 70 paino-osaan styreeniä sekoittaen n. 100°C:ssa. Seoksen jäähdyttämisen jälkeen saadaan ensin korkeaviskoosinen, kirkas massa, joka vähitellen muuttuu sameaksi.

Esimerkki 12

120 paino-osaa esimerkissä 4 käytettyjä polyetyleenirakeita liuotetaan sekoittaen 480 paino-osaan styreeniä n. 100°C:ssa. Ennen jäähdytystä lisätään valssilaitoksessa valmistettu värihierre, jossa on seuraavat aineosat: 500 paino-osaa titaanidioksidia, 20 paino-osaa 65 paino-%:ista tyydyttämättömän polyesterin liuosta, jolloin polyesteri sisältää 60 mooli-% maleiinihappoanhydridiä, 40 mooli-% ftaalihappoanhydridiä ja 103 mooli-% propyleeniglykoli-1,2:ta ja sen viskositeetti on 600 cP, ja 1,5 paino-osaa 1-paino-%:ista toluhydrokinoniliuosta (65-paino-%:isessa polyesteristyyreeniliuoksessa). Kun tämä seos on jäähdytetty

n. 30°C:seen, lisätään vielä 2 painoprosenttia hienojakoista piihappoa.

Saadaan lievästi tahnamainen, samea massa.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan keksinnön mukaisten kolloidisten seosten käyttöä lisäaineena tyydyttämättömien polyestereiden ja polymeroituvien monomeerien seoksissa.

Tällöin käytettiin kahta eri polyesteriseosta A ja B.

Seos A

51,26 paino-osaa propyleeniglykoli-1,2:ta polykondensoidaan 56,18 paino-osan maleiinihappoanhydridiä ja 3,80 paino-osan ftaalihappoanhydridiä kanssa tyydyttämättömäksi polyesteriksi. Esteröimislämpötila nousee n. 100°C:sta n. 210°C:seen, esteröimisaika on n. 13 tuntia. Polyesterin happoluku on 29, ja 55-painoprosenttisen styreeni-liuoksen viskositeetti mitattuna DIN-maljalla 4 on n. 70 sekuntia.

65 paino-osaa tätä polyesteriä liuotetaan 35 paino-osaan styreeniä. Liuos stabiloidaan lisäämällä 0,011 paino-% hydrokinonia, ja sen viskositeetti on n. 2500 cP.

Seos B

Kuten esimerkissä 1 on esitetty, valmistetaan yhtä suurista määristä propyleeniglykolia, maleiinihappoanhydridiä ja ftaalihappoanhydridiä polyesteri. Esteröimisaika on 12 tuntia, polyesterin happoluku on 31 ja sen viskositeetti 65 sekuntia, mitattuna kuten kohdan A yhteydessä esitettiin.

80 paino-osaa tätä polyesteriä sekoitetaan 20 paino-osaan styreeniä ja tämä seos stabiloidaan lisäämällä 0,014 paino-% hydrokinonia. Sen viskositeetti on n. 109000 cP.

Esimerkki 13

Tässä esimerkissä verrataan erään puristekappaleen valmistamista keksinnön mukaisesta seoksesta a) vastaavan kappaleen valmistamiseen belgialaisen patentin 700 910 mukaisesta seoksesta b). Seuraavat aineosat sekoitetaan huolellisesti toisiinsa:

	a)	b)
Seos A	60 paino-osaa	60 paino-osaa
30-paino-%:inen polymetyylimetakrylaatin styreeniliuos	-	40 "
Esimerkin 1 mukainen seos	40 paino-osaa	-
Tert.-butyyli-perbentsoaatti, 95-%:inen	0,75 "	0,75 "
Sinkkistearaatti	4 "	4 "
Kaoliini	45 "	45 "
Titaanidioksidi (rutiili)	5 "	5 "
Musta rautaoksidi	0,2 "	0,2 "
Magnesiumoksidi	1,5 "	1,5 "

26 paino-osaa lasikuitumattoa upotetaan 74 paino-osaan seosta a) tai b).

Kolmen päivän kuluttua puristetaan kastetut matot kuumentamalla teräs-puristimella 140°C :ssa ja 100 kp/cm^2 :n puristuspaineella normisauvoiksi (6 toisiinsa sidottua lattasauvaa, joiden mitat ovat $120\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$). Tällöin on lineaarinen kutistuma seoksella a) 0,107 % ja seoksella b) 0,148 %.

Esimerkki 14

Tässä esimerkissä verrataan toisiinsa toisaalta keksinnön mukaisista seoksista a) ja b) sekä toisaalta belgialaisen patentin 700 910 mukaisesta seoksesta c) puristettujen tarjottimien kiiltoa.

Seuraavat aineosat sekoitetaan huolellisesti toisiinsa:

	a)	b)	c)
Seos A	60 paino-osaa	60 paino-osaa	60 paino-osaa
30-paino-%:inen polymetyylimet-akrylaatti-styreeniliuos	-	-	40 "
Esimerkin 1 mukainen seos	40 "	-	-
Esimerkin 2 mukainen seos	-	40 "	-
Tert.-butyyli-perbentsoaatti (95-%:inen)	0,75 "	0,75 "	0,75 "
Sinkkistearaatti	4 "	4 "	4 "
Kaoliini	45 "	45 "	45 "
Titaanidioksidi (rutiili)	5 "	5 "	5 "
Musta rautaoksidi	0,2 "	0,2 "	0,2 "
Magnesiumoksidi	1,5 "	1,5 "	1,5 "

26 paino-osaan lasikuitumattoa imeytetään 74 paino-osaa seoksia a), b) ja c). Kolmen päivän kuluttua niistä puristetaan tarjottimia $28\text{ cm} \times 37\text{ cm}$. Puristuslämpötila on 140°C ja puristuspaine 100 kp/cm^2 .

Tarjottimien kiiltomittauksista saatiin:

1. Gardner-kiiltomittarissa 45

kiiltoarvo	80-82	84-86	70-75
------------	-------	-------	-------

2. Glassbox-standardilla 163

kiiltoarvo	8	88	5
------------	---	----	---

Tarjottimilla seoksista a) ja b) verrattuna tarjottimiin seoksesta c) on paitsi parempi kiilto myös väri paremmin sekoittunut, ja ne ovat sentähden tasaisemmin värjäytyneet.

Esimerkki 15

Tässä esimerkissä osoitetaan, että polyesteri-styreeniseosten viskositeetti kohoaa huomattavasti vähemmän lisättäessä keksinnön mukaista kolloidista seosta kuin lisättäessä vastaava määrä jauhemaista polyetyleenä, ks. seuraava taulukkoa:

Seos A	PE-jauhe	Seos	Styreeni-lisäys	Viskositeetin nousu %:ssa 4 pv:ssä	6 pv:ssä	8 pv:ssä
400 g	40 g	-	-	18	21	27
311 g	40 g	-	89 g	50	50	-
311 g	-	129 g esi- merkin 2 muk.	-	5	-	9
347 g	-	77 g esimerkin 2 muk.	-	3	7	13

Esimerkki 16

Tämän lisäksi kutistuvat polyesteripuristemassat, joihin on lisätty keksinnön mukaista seosta, puristettaessa vähemmän kuin sellaiset, joihin on lisätty vastaava määrä polyetyleenijauhetta, kuten seuraava esimerkki osoittaa, Seuraavat aineosat sekoitetaan huolellisesti toisiinsa.

	a)	b)	c)
Seos B	60 paino-osaa	60-paino-osaa	60 paino-osaa
Styreeni	32 "	-	32 "
Polylyetyleenijauhetta (kuten esimerkissä 1)	-	-	12 "
Esim. 1 mukainen seos	-	40 "	-
Tert.-butyyli-perbentsoaatti, 95-%:inen	0,75 "	0,75 "	0,75 "
Sinkkistearaatti	4 "	4 "	4 "
Ca-Mg-karbonaatti	76 "	76 "	76 "
Mg-karbonaatti	37 "	37 "	37 "
Lasikuitua, 26 mm	76 "	76 "	76 "
Kutistuma	0,19 %	0,025 %	0,066 %
Kutistumisonteloita	paljon	ei-lainkaan	ei-lainkaan

Esimerkki 17

60 paino-osaan seosta A sekoitetaan 40 paino-osaa esimerkin 3 mukaista seosta, edelleen 0,75 paino-osaa tert.-butyyli-perbentsoaattia (95-%:ista), 4 paino-osaa sinkkistearaattia, 70 paino-osaa kaoliinia, 1,5 paino-osaa magnesium-oksidia ja 70 paino-osaa lasikuituja (pituus n. 26 mm) esitetyssä järjestyksessä n. 2 minuutin aikana sekoituslaitteessa. Kokonaisseosta sekoitetaan sitten vielä 5 minuuttia. Kolmen päivän kuluttua seoksesta puristetaan normisauvoja, kuten edellä esitettiin. Kutistuma on 0,107 %.

Patenttivaatimus:

Kolloidinen seos, jota käytetään kutistumista estävänä lisäaineena maleiini- ja/tai fumaarihappopolyestereissä ja joka koostuu

- a) noin 10-80 paino-%:sta polyeteeniä tai ABS-hartsia, ja
- b) noin 90-20 paino-%:sta styreeniä, α -metyylistyreeniä tai vinyylitolueenia,

tunnetaan siitä, että se on valmistettu a) liuottamalla polymeeri lämmössä monomeeriin tai turvottamalla polymeerin lämmössä monomeerissa, jolloin b) mahdollisesti lisätään pigmenttidispersiota, minkä jälkeen seos jäähdytetään mahdollisesti sekoittaen, ja mahdollisesti monomeeriylimäärä suodatetaan erilleen ja mahdollisesti seos hienonnetaan.

Patentkrav:

Kolloidal blandning för användning såsom krympningsnedsättande tillsats till malein- och/eller fumarsyrapolyestrar, bestående av

- a) ca 10-80 vikt-% polyeten eller ABS-harts och
- b) ca 90-20 vikt-% styren, α -metylstyren eller vinyltoluen,

känneteckenat därav, att den erhållits genom att polymeren

a) lösts eller svällts i värme i monomeren b) eventuellt med efterföljande tillsats av pigmentdispersioner, varefter blandningen, eventuellt under omrörning, kylts, eventuellt överskott av monomer avsugits och blandningen eventuellt sönderdelats.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 346 551 (C 08 g 39/10).
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 008 487 (39 b 22/10).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 222 154 (G 08 g 39/10).