



F1000101137B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 101137 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.04.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

B 29B 9/12, C 08J 3/22

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 912320

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 13.05.91

(24) Alkupäivä - Löpdag 13.05.91

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 15.11.91

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

14.05.90 IT 20288/90 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, New Castle County, DE, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Barbi, Giampaolo, 155, via Ippolito Nievo, 44100 Ferrara, Italy, (IT)
2. Costantini, Enrico, 17, via Dagnini, 40137 Bologna, Italy, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Lisäaineita, täyteaineita tai pigmenttejä sisältäviä suulakepuristamattomia
konsentraatteja
Icke-extruderade koncentrat innehållande tillsatsmedel, fyllmedel eller pigment

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 0197631 (C 08J 3/22), EP A 0290149 (C 08F 10/00), GB A 863732 (C 08f)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee hiukkasten muodossa olevia suulakepuristamattomia konsentraatteja, joiden hiukkasista kukin sisältää

A) matriksin, joka koostuu olefiinipolymerin tai -kopolymerin suulakepuristamattomasta hiukkasesta, jonka huokoisuus on vähintään 15 % onteloiden prosenttiosuutena hiukkasen tilavuudesta ilmaistuna, ja

B) ainakin yhtä lisäainetta, pigmenttiä tai täyteainetta tai niiden yhdistelmää kerrostettuna matriksin A pinnalle ja/tai sen huokosten sisään.

Konsentraatteja käytetään polyolefiinien valmistuksessa.

Uppfinningen avser icke-extruderade koncentrat i partikelform, varvid varje partikel omfattar:

A) en matris, vilken består av en icke-extruderad partikel av en olefinpolymer eller -sampolymer med en porositet, uttryckt i procent av partikelns porvolym, högre än eller = 15 %;

B) ett eller flera tillsatsmedel, pigment eller fyllmedel, eller kombinationer av dessa, vilka utfällts på ytan av matrisen (A) och/eller inom dess porer.

Koncentraten används vid framställningen av polyolefiner.

Lisäaineita, täyteaineita tai pigmenttejä sisältäviä suulakepuristamattomia konsentraatteja

5 Tämä keksintö koskee ainakin yhtä lisäainetta, pigmenttiä tai täyteainetta tai niiden yhdistelmää sisältävää konsentraattia käytettäväksi olefiinipolymeerien tai -kopolymeerien valmistuksessa, joka konsentraatti on suulakepuristamattomien hiukkasten muodossa, sekä näiden konsentraattien käyttöä olefiinipolymeerien ja kopolymeerien valmistuksessa.

10 On tunnettua, että lisäaineiden, pigmenttien ja täyteaineiden paremman dispergoitumisen saavuttamiseksi lopullisissa polymeerisissa tuotteissa ja mainittujen lopullisten tuotteiden ominaisuuksien optimoimiseksi on edullista ja joskus välttämätöntä lisätä polymeeriin täyteaineita, pigmenttejä ja lisäaineita sopivalla tavalla valmistettujen konsentraattien muodossa.

20 Mainittuja konsentraatteja saadaan yleensä dispergoimalla lisäaineita, pigmenttejä ja täyteaineita suurina pitoisuuksina aineisiin, jotka ovat niiden polymeerimateriaalien kanssa yhteensopivia, joista lopulliset tuotteet koostuvat. Paremman käyttötalouden saavuttamiseksi konsentraattien tulisi sisältää mahdollisimman suuri määrä lisäainetta (tässä selityksessä käytetään tätä ilmaisua yleisilmaisuna lisäaineista, pigmenteistä, täyteaineista tai niiden yhdistelmistä sellaisia tapauksia lukuunottamatta, joissa edellä mainittu ero on nimenomaan merkitsevä), samalla kun tehdään mahdolliseksi lisäaineen tehokkaan dispergoitumisen saavuttaminen laimennettaessa mainittu konsentraatit polymeerimateriaaleihin lopullisten tuotteiden aikaansaamiseksi. Tätä tarkoitusta varten alalla yleimmin käytetty ratkaisu on ollut lisäaineen suulakepuristaminen yhdessä sellaisen polymeerin kanssa, joka soveltuu yhteen niiden polymeerimateriaalien kanssa, joista

lopullinen tuote koostuu, ja saada näin pellettien muodossa oleva konsentraatti.

Mainitut pelletit valmistetaan siten, että niitä voidaan käyttää suoraan polymeereja tuottavissa laitoksissa.

Toisaalta olefiinien polymeroinnin alalla ollaan nykyisin ottamassa käyttöön eräitä prosesseja, joilla voidaan tuottaa muodoltaan säännöllisiä, erityisesti pallo-
maisia, polymeerihiukkasia, joilla on säädelty kokojakautuma.

Hyvän soluvuutensa ja hienon aineksen puuttumisen vuoksi mainittuja polymeerihiukkasia voidaan käyttää suoraan polymeereja tuottavissa laitoksissa, ja ne muodostavat taloudellisen vaihtoehdon pellettien käytölle. Lisäksi yhdellä ruuvilla varustettuja suulakepuristimia ei ole suunniteltu käsittelemään nestemäisiä tai matalalla sulavia lisäaineita. Lisäaineen pitoisuuden ollessa suurempi kuin 5 - 7 paino-% tapahtuu ruuvin luistamista, mikä johtaa vaihtelevaan laatuun ja alhaiseen tulokseen suulakepuristimen tuotannossa.

On lisäksi muistettava, että suulakepuristus johtaa usein siihen, että osa konsentraattien valmistuksessa käytettävästä lisäaineesta hajoaa ja menee siis hukkaan. Käivataan sen vuoksi suuresti lisäainekonsentraatteja, joita saadaan suoraan edellä mainituista polymeerihiukkasista ja jotka siten poistavat suulakepuristusvaiheen tarpeen.

EP-hakemusjulkaisussa 0 290 149 esitetään olefiinipolymeerihiukkaset, joiden huokoisuus on vähintään $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, edullisesti vähintään $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, mitattuna tavanomaisella elohopeahuokoisuusmenetelmällä, ja jotka kykenevät absorboimaan 20 - 35 paino-% nestemäistä lisäainetta, materiaalin kokonaispainosta laskettuna.

EP-hakemusjulkaisussa 0 197 631 esitetään mikrobiosidien konsentraatteja, jotka on saatu saattamalla termoplastiset polymeerihiukkaset, joiden huokoisuus on tyy-

pillisesti 30 - 70 %, ilmoitettuna ontelotilavuuden perusteella, absorboimaan mainitut biosidit nestemäisessä tilassa määränä, joka on 1 - 80 paino-%, laskettuna termoplastisten polymeerihiukkasten määrästä. Myös tässä tapauksessa huokoisuus on mitattu tavanomaisella elohopean absorptiolla.

US-patenttijulkaisussa 3 432 462 puolestaan esitetään menetelmä, jolla huokoiseen polypropeeniin lisätään tasaisesti pieni määrä lisäaineita, joka määrä on esimerkien mukaan korkeintaan 0,4 paino-%.

GB-hakemusjulkaisu 863 732 taas koskee menetelmää lisäaineiden dispergoimiseksi olefiinipolymeereihin sekoittamalla mainitut lisäaineet kuohkeassa, paisuneessa muodossa olevien polymeerihiukkasten kanssa, jauhamalla polymeerin pehmenemispistettä alemmassa lämpötilassa ja sen jälkeen sulattamalla polymeeri, jossa menetelmässä ei kuitenkaan valmisteta suulakepuristamattomia konsentraatteja.

Tämä keksintö tarjoaa eräitä konsentraatteja, joita saadaan suoraan mainituista suulakepuristamattomista polymeerihiukkasista ja joilla on konsentraatille välttämättömät ja siltä toivotut ominaisuudet, erityisesti seuraavat ominaisuudet:

- 1) suuri lisäainesisältö
- 2) kyky tuottaa tulokseksi lisäaineiden hyvä dispergoituminen, kun konsentraatit laimennetaan valmistettavaan polymeeriin,
- 3) käyttökelpoisuus sellaisinaan polymeerejä muuntavissa laitoksissa sekä
- 4) hyvä varastoinninkestävyys ja kestävyys kuljetuksissa vaurioitumatta.

Lisäksi, koska tarvetta suulakepuristamiseen ei ole, tämän keksinnön mukaisen konsentraatin kiteisyys ja sulamislämpö ovat pienempiä, joten se sulaa alemmassa lämpötilassa kuin vastaava suulakepuristamalla valmistettu

polymeerikonsentraatti. Tämän uskotaan helpottavan dispergoitumista, kun konsentraatti laimennetaan valmistettavaan polymeeriin.

5 Tämän keksinnön päämääränä on siksi saada aikaan yhtä tai useampaa lisäainetta, pigmenttiä tai täyteainetta tai niiden yhdistelmää sisältävä konsentraatti käytettäväksi olefiinipolymeerien tai -kopolymeerien valmistuksessa, joka konsentraatti on suulakepuristamattomien hiukkasten muodossa.

10 Tälle keksinnön mukaiselle konsentraatille on tunnusomaista että, kukin konsentraattihiukkanen sisältää

A) matriisin, joka koostuu olefiinipolymeerin tai -kopolymeerin pallomaisesta suulakepuristamattomasta hiukkasesta, jonka huokoisuus on vähintään 18 % onteloiden prosenttiosuutena hiukkasen tilavuudesta ilmaistuna ja mitattuna elohopeahuokoisuusmittarilla paineessa, joka on
15 jopa 0,25 MPa (2,5 kg/cm² eli 2,5 bar), ja

B) 5 - 50 paino-% konsentraatin kokonaismassasta laskettuna ainakin yhtä lisäainetta, pigmenttiä tai täyteainetta tai niiden yhdistelmää kerrostettuna matriisin A
20 pinnalle ja/tai sen huokosten sisään.

Olefiinipolymeerien ja -kopolymeerien suulakepuristamattomia hiukkasia, joiden huokoisuus onteloiden prosenttiosuutena ilmaistuna on vähintään 18 % ja jotka muodostavat edellä mainitut matriisit A, myy Himont Italia S.r.l. Ilmaisuu "suulakepuristamattomat hiukkaset" tarkoittaa tässä käytettynä hiukkasia polymeroituina tai käsittelemättöminä.

25 Erityisen sopivia tämän keksinnön mukaisten konsentraattien valmistamiseen ovat pallomaiset hiukkaset, joiden huokoisuus on 18 - 40 %, yleensä 18 - 29 %, esimerkiksi 20 - 28 %.

Olefiinipolymeereina, joista hiukkaset koostuvat tulevat edullisesti kysymykseen C₃₋₁₀-alfa-olefiinien kiteiset homopolymeerit, erityisesti polypropeenit, jonka iso-
35

taktisuusluku on suurempi kuin 90, polyeteeni ja kiteiset kopolymeerit, joita propeenin muodostaa eteenin ja/tai yhden $\text{CH}_2=\text{CHR}$ -olefiinin kanssa, jossa R on 2 - 8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja jotka sisältävät yli 85 paino-% propeenaa. Edullisesti edellä mainituista olefiinipolymeereista valmistettujen pallomaisten hiukkasten pinnan ala (B.E.T.) on 10 - 20 m^2/g ja keskimääräinen läpimitta on 50 - 7000 μm , samalla kun huokosten tilavuusjakautuma on sellainen, että yli 90 % huokosista on läpimitaltaan yli 1000 nm.

Termejä "lisäaineet", "täyteaineet" ja "pigmentit" käytetään tällä alalla aineista, joita lisätään polymeereihin niiden valmistuksen aikana.

Nimenomaan termi "lisäaine" tarkoittaa tavallisesti alla lueteltuja aineryhmiä:

1) Stabilaattorit

Esimerkkejä stabilaattoreista ovat

A) haponkestävyyttä antavat aineet, kuten esimerkiksi stearaatit, karbonaatit ja synteettinen hydrotal-kiitti,

B) valostabilaattorit, esimerkiksi "UV-valoa absorboivat aineet", kuten bentsofenonit, bentsotriatsolit, hiilimusta, "vaimennusaineet", joina käytetään yleensä orgaanisten yhdisteiden Ni-komplekseja, ja HALS:t (Hindered Amine Light Stabilizers), ts. estetty amiini-valostabilaattorit;

C) antioksidantit, esimerkiksi fenolit, fosfiitit, fosfoniitit ja yhdisteet, jotka ovat synergistisiä antioksidanttien kanssa, kuten tioesterit ja tioetterit, sekä

D) lämpöstabilaattorit.

2) Valmistuksessa käytettävät apuaineet ja muuntoaineet

Esimerkkejä edellä mainituista lisäaineista ovat

E) kiteytymisytimiä muodostavat aineet, esimerkiksi dibentsylideenisorbitoli, orgaaniset karboksyylihapot ja niiden suolat, kuten adipiini- ja bentsoehappo sekä natriumbentsoaatti ja -adipaatti,

F) liukuaineet, kuten esimerkiksi erukamidi ja oleamidi,

G) tarttumista estävät aineet, kuten esimerkiksi piidioksidi ja synteettiset zeoliitit,

H) voitelevat ja antistaattiset aineet (esimerkiksi glyseryylimonostearaatti, vahat ja parafiiniöljyt sekä etoksyloidut amiinit), muotista irrotusta helpottavat lisäaineet ja juoksua parantavat aineet,

I) moolimassaa ja reologisia ominaisuuksia parantavat aineet, kuten peroksidit,

J) kytkentäaineet,

K) silikoniöljyt ja muut piiperustaiset lisäaineet,

L) palamista hidastavat aineet ja syttymistä estävät lisäaineet,

M) solustusaineet,

N) pehmittimet,

O) sameutta estävät aineet ja

P) biosidiset aineet.

Täyteaineisiin kuuluvat esimerkiksi talkki, karbonaatit ja kiilteet. Pigmentteihin kuuluu orgaanisia ja epäorgaanisia aineita, kuten esimerkiksi hiilimusta, TiO_2 , kromioksidit ja ftalosyaniinit. Myös väriaineet kuuluvat tämän keksinnön piiriin, kun se on laajimmillaan.

Eräitä käyttötarkoituksia varten saattaa olla toivottavaa valmistaa konsentraatteja, jotka sisältävät edellä mainittujen lisäaineiden, täyteaineiden ja pigmenttien yhdistelmiä, kuten esimerkiksi erilaisten stabilaattoreiden tai täyteaineiden ja pigmenttien yhdistelmiä.

Niiden aineiden fysikaalisesta olomuodosta riippuen, joita lisäaineina, pigmentteinä tai täyteaineina

käytetään, konsentraattien valmistusmenetelmää voidaan muunnella eri tavoin.

5 Käytettäessä nestemäisiä aineita huoneen lämpötilassa ne voidaan lisätä konsentraattien polymeerihiukkasmatriisiin sellaisinaan tai sopivien laimennusaineiden kera.

10 Käytettäessä aineita, jotka sulavat sen polymeerin pehmenemispistettä alemmassa lämpötilassa, josta konsentraattien matriisi koostuu, mainitut aineet voidaan lisätä sulassa tilassa.

15 On edullista käyttää sellaisia aineita, jotka ovat nestemäisiä tai joiden viskositeetti on sulatettuna alle 1 Pas (10 P). Jos lisäaineina, täyteaineina tai pigmentteinä olevat aineet ovat kiinteitä ja niillä on korkea sulamispiste, mainitut aineet voidaan lisätä polymeerihiukkasiin jauheen muodossa nestemäisiä kostuttavia ja pinta-aktiivisia aineita, kuten parafiiniöljyjä ja nestemäisiä etoksyloituja amiineja, käyttäen hyvän adheesionsaavuttamiseksi. On edullista käyttää jauheita, joiden
20 hiukkaskoko on alle 10 μm .

Joka tapauksessa tämän keksinnön mukaisia konsentraatteja voidaan valmistaa hyvin yksinkertaisella tavalla syöttämällä matriisipolymeerihiukkaset ja ainakin yksi lisäaine, pigmentti tai täyteaine tai niiden yhdistelmä
25 normaaliin jauheille tarkoitettuun sekoittimeen ja sekoittamalla niitä haluttu aika.

Edullisia sekoittimia ovat sellaiset, joissa nopeus vaihtelee noin 150 kierroksesta/minuutti (sellaisten sekoittimien tapauksessa, joiden sisätilavuus on noin 130
30 litraa) jopa 500 kierrokseen/minuutti (sellaisten sekoittimien tapauksessa, joiden sisätilavuus on pienempi, korkeintaan noin 10 litraa) ja joiden lämpötilaa voidaan säädellä. Lämmönsäätimellä varustettujen sekoittimien käyttö on erityisen suositeltavaa nesteiden ja sulatettavissa

olevien aineiden viskositeetin optimoimiseksi ja säätelemiseksi.

Tavallisesti, jotta saadaan aikaan tämän keksinnön mukaisia konsentraatteja parhain tuloksin, muutaman minuutin viipymisajat sekoittimessa ovat riittäviä.

Konsentraattien valmistus voi tapahtua jatkuvatoimisesti tai epäjatkovasti.

Sekoittimet varustetaan suihkusyöttölaitteilla nesteiden syöttämiseksi ja suppilosyöttölaitteilla kiinteiden aineiden syöttämiseksi. Aineet, jotka voidaan syöttää sulassa tilassa, sulatetaan tavallisesti autoklaaveissa tyypin alla.

Toimittaessa edellä mainittujen menetelmien mukaisesti voidaan saavuttaa lisäaineiden, pigmenttien tai täyteaineiden tai niiden yhdistelmien pitoisuuksia, joiden suuruus on jopa 20 - 30 paino-% konsentraatin kokonaismassasta laskettuna. On selvää, että mainitut maksimi-arvot eivät ole ehdottomia, koska käytettäessä esimerkiksi täyteaineita, joiden ominaispaino on suuri, voidaan saavuttaa noin 50 paino-%:n pitoisuuksia. Pitoisuuden minimiarvo riippuu käytettävistä lisäaineista, täyteaineista tai pigmenteistä (tai niiden yhdistelmistä) ja lopputuotteisiin haluttavasta niiden pitoisuudesta. Joissakin tapauksissa on mahdollista, että pitoisuus on 5 paino-% konsentraatin kokonaismassasta laskettuna.

Pitoisuuden viitteelliset optimiarvot ovat 10 paino-%:n ja 30 paino-%:n välillä konsentraatin kokonaismassasta laskettuna.

Niin kuin edellä mainittiin, polymeerihiukkasille tämän keksinnön mukaisten konsentraattien aikaansaamiseksi kerrostettavat aineet kerrostuvat itse hiukkasille ja/tai niiden huokosten sisään.

Edellä kuvatuin menetelmin on mahdollista valmistaa konsentraatteja jopa 100 %:n saannoilla käytettävien lisä-

aineiden, täyteaineiden tai pigmenttien (tai niiden yhdistelmien) mukaan laskettuna.

Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön valaisemiseksi mutta ei rajoittamiseksi.

5 Esimerkeissä mainittujen polymeerien ja konsentraattien ominaisuudet on määritetty seuraavin menetelmin:

Isotaktisuusluku: Se osuus polymeerista painoprosentteina, joka ei liukene ksyleeniin huoneen lämpötilassa (25 °C) (ja joka vastaa pohjimmiltaan kiehuvaan n-heptaanin liukenematonta osaa polymeerista painoprosentteina).

10 MIL (sulaindeksi): ASTM D 1238, ehto L

Pinnan ala: B.E.T. (käytetty laitteisto Sorptomatic 1800, C. Erba)

Irtotiheys: DIN 53 194

15 Huokoisuus onteloiden prosenttiosuutena ilmaistuna määritetään paineessa tapahtuvan elohopean absorption avulla. Absorboituneen elohopean tilavuus vastaa huokosten tilavuutta.

Käytettävä laite on dilatometri, jossa on kalibroitu kapillaari (halkaisija 3 mm) C D3 (C. Erba) ja joka yhdistetään elohopeasäiliöön ja suuren alipaineen muodostavaan kiertopumppuun (1×10^{-2} mbar).

Punnittu määrä (noin 0,5 g) näytettä laitetaan dilatometrin sisään. Sen jälkeen laitteistoon imetään suuri alipaine ($< 13,3$ Pa eli $< 0,1$ mmHg) ja se jätetään seiso-

25 maan noin 10 minuutin ajaksi. Dilatometri yhdistetään sitten elohopeasäiliöön ja metallin annetaan virrata hitaasti, kunnes se saavuttaa kapillaariin 10 cm:n korkeudelle merkityn tason. Venttiili, joka yhdistää dilatometrin vakuumipumppuun, suljetaan ja laitteisto paineistetaan ty-

30 pellä (0,25 MPa eli 2,5 bar eli $2,5 \text{ kg/cm}^2$). Paineen vaikutuksesta elohopea tunkeutuu huokosiin, ja mitä suurempi aineen huokoisuus on, sitä enemmän elohopeataso laskee. Kun kapillaarista on mitattu se uusi taso, johon elohopea

35 on pysähtynyt, huokosten tilavuus lasketaan seuraavasti:

$V = \pi r^2 \Delta h$, jossa r on kapillaarin säde cm:inä ja Δh on elohopeapatsaan alku- ja lopputason välinen ero cm:inä.

Näytteen tilavuus saadaan seuraavasti:

$$V_1 = \frac{P_1 - (P_2 - P)}{D}$$

jossa

- 10 P on näytteen massa grammoina,
 P_1 on dilatometrin ja elohopean yhteen laskettu
 massa grammoina,
 P_2 on dilatometrin, elohopean ja näytteen yhteen
 laskettu massa grammoina ja
 15 D on elohopean tiheys (joka 25 °C:ssa on
 13,546 g/cm³).

Huokoisuus prosentteina saadaan seuraavasti:

$$X = \frac{100 - V}{V_1}$$

- Konsentraattia on parempi seuloa 10 minuuttia se-
 lalla, jonka silmäkoko on 1 mm, konsentraatin saannon
 25 kontrolloimiseksi suhteessa syötettyyn lisääainemäärään,
 erityisesti viimeksi mainitun ollessa kiinteä. Näin mat-
 riisipolymeerihiukkasille kerrostumaton lisäaine saadaan
 poistetuksi.

Esimerkki 1

- 30 Henshel-pikasekoittimeen, jonka lämpötila pidetään
 säätimellä noin 70 °C:na, syötetään 7 kg kiteisiä polypro-
 peenihiukkasia (isotaktisuusluku, II, noin 97), joiden
 keskimääräinen läpimitta on 2 mm, huokoisuus 25 %, pinnan
 ala 13 m²/g ja irtotiheys kaadettuna 0,36, ja sekoitinta
 35 käytetään 3 minuuttia nopeudella 500 kierrosta/minuutti.
 Sen jälkeen sekoittimeen, jossa lämpötila on 70 °C, suih-

kutetaan 3 kg Atmer 163:a [etoksiamiinia, jonka kaava on N,N'-bis(2-hydroksietyyli)-C₁₃₋₁₅-alkyyliamiini].

Atmer 163 on antistaattisena aineena käytettävä etoksiamiini. Viiden minuutin sekoituksen jälkeen saadaan konsentraatti, joka sisältää 30 paino-% Atmer 163 etoksiamiinia.

Saanto syötetyn lisäaineen mukaan laskettuna on 100 %.

Esimerkki 2

Lodige-sekoittimeen, jonka lämpötila on pidetään säätimellä samana kuin huoneen lämpötila, lisätään 18 kg samaa polymeeria kuin esimerkissä 1 ja noin 30 sekunnin kuluttua 2 kg Luperox 101:tä [2,5-dimetyyli-2,5-bis(t-butyyliperoksi)heksaania].

Sekoitusnopeus on 150 kierrosta/minuutti. Viiden minuutin kuluttua konsentraatti poistetaan sekoittimesta ja sen havaitaan sisältävän 20 paino-% Luperox 101 -peroksidia. Saanto syötetyn lisäaineen mukaan laskettuna on 100 %.

Näin saatava konsentraatti laimennetaan kiteiseen polypropeeniin (II = 97 %), jonka MIL on 0,4 g/10 min, sitten, että sen pitoisuudeksi tulee 0,3 paino-% jauheille tarkoitettua tehokasta Henshel GEN/MEC Turbo 10 -sekoitinta käyttäen. Tällä tavalla saatava seos suulakepuristetaan kahdella ruuvilla varustetussa suulakepuristimessa 250 °C:ssa (sulatteen lämpötila), jolloin saadaan rakeita, joiden MIL on 10,1 g/10 min.

Esimerkki 3

Lodige-sekoittimeen, jonka lämpötila pidetään säätimellä noin 70 °C:na, syötetään 16 kg sattumanvaraista propeeni-eteenikopolymeeria, joka sisältää 2,2 paino-% eteeniä ja jonka huokoisuus on 23 %, pinnan ala 10 m²/g ja irtotiheys kaadettuna 0,37, ja sekoitinta käytetään 5 minuuttia nopeudella 150 kierrosta/minuutti.

Sen jälkeen syötetään noin 80 °C:n lämpötilassa 4 kg Tinuvin 770:tä [bis(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)sebasaattia], joka on sulatettu etukäteen 120 °C:ssa. Viiden minuutin kuluttua sekoitin jäähdytetään ja konsentraatti poistetaan siitä. Konsentraatti sisältää 20 paino-% sebasaattia. Saanto syötetyn lisäaineen mukaan laskettuna on 100 %.

Näin saatava konsentraatti laimennetaan jauheille tarkoitettussa sekoittimessa kiteiseen polypropeeniin (II = 97), jonka MIL on 1,8 g/10 min, siten, että sen pitoisuudeksi tulee 2 paino-%. Tulokseksi saatavasta seoksesta valmistetaan sitten kalvo Plasticizer MK II LAB -suulakepuristuslinjaa käyttäen ja saadaan kalvoja, joiden paksuus on 60 µm.

Kalvoja vanhennetaan valossa säänkestävyysmittauksiin tarkoitettussa Atlas C 65 -laitteessa yhdessä kalvojen kanssa, jotka saadaan samalla menetelmällä mutta käyttämällä kiteisessä polypropeenissa lisäaineena suulakepuristamalla muodostettua konsentraattia. Suulakepuristettu konsentraatti valmistettiin toteuttamalla suulakepuristus kahdella ruuvilla varustetussa suulakepuristimessa 220 °C:ssa ja käyttämällä seosta, joka sisälsi Tinuvin 770:tä ja samaa polymeeria, jota käytettiin suulakepuristamattoman konsentraatin valmistamiseen, sellaisina määrinä, että Tinuvin 770-sebasaatin pitoisuus suulakepuristuksessa konsentraatissa oli sama kuin suulakepuristamattomassa konsentraatissa.

Säänkestävyystestissä käytettävät olosuhteet ovat seuraavat: kvartsi-boorisilikaattisuodatin; mustan paneelin lämpötila 63 °C; valotussykli, kuivuus-sadesykli 102 - 18 min; kosteus 60 %.

Sellaisissa olosuhteissa kummankin kalvotyypin mekaaniset ominaisuudet (vetolujuus ja murtovenymä) olivat 1000 tunnin kuluttua heikentyneet 50 %.

Esimerkki 4

Lodige-sekoittimeen, jonka lämpötila pidetään säätimellä noin 70 °C:na, syötetään 17,65 kg pallomaisten hiukkasten muodossa olevaa polypropeenaa, jonka karakteristiset ominaisuudet ovat muuten samat kuin esimerkin 1 mukaisella polypropeenilla, mutta huokoisuus on 29 %, ja sekoitinta käytetään 5 minuuttia nopeudella 150 kierrosta/minuutti.

Sen jälkeen sekoittimeen syötetään 1850 g nestemäistä stabilaattoriseosta, jonka lämpötila pidetään 120 °C:na.

Seos on valmistettu erikseen sekoittamalla keskenään

500 g Irganox 1010:tä,
250 g Irganox 1076:ta,
600 g Sandostab P-EPQ:ta ja
50 g OB 55/AT -parafiiniöljyä (ROL).

Neljän minuutin kuluttua lisäaineiden lisäyksen päättymisestä seokseen syötetään 500 g kalsiumstearaattia, sitä sekoitetaan 10 minuuttia ja näin saatava konsentraatti poistetaan sitten sekoittimesta. Mainittu konsentraatti sisältää yhteensä 11,75 paino-% lisäaineita.

Irganox 1010 ja 1076 ovat fenolisia antioksidantteja, joita myy Ciba Geigy ja joiden kaavat ovat vastaavasti pentaerytritolitetra[3-(3,5-di-t-butyyl-4-hydroksifenyyli)propionaatti] ja oktadekyyl-3-(3,5-di-t-butyyl-4-hydroksifenyyli)propionaatti.

Sandostab P-EPQ on Sandozin myymä tuote ja koostuu pääasiallisesti fosfoniitista, jonka kaava on tetra(2,5-di-t-butyylifenyyli)-4,4-difenyleenidifosfoniitti

Esimerkki 5

Henshel-sekoittimeen, jonka lämpötila pidetään säätimellä noin 70 °C:na, syötetään 8,75 kg samanlaisia polymeerihiukkasia kuin esimerkissä 4 ja niitä sekoitetaan 5 minuuttia.

Sen jälkeen syötetään 250 g Atmer 163 -etoksiamiinia (jota käytetään tässä tapauksessa kostutusaineena) ja 2 minuuttia myöhemmin 1 kg Millard 3905 -dibentsylideenisorbitolia, jota valmistaa Milliken.

5 Viiden minuutin sekoituksen (70 - 80 °C:ssa) jälkeen saatava konsentraatti poistetaan sekoittimesta. Seulonnan jälkeen lisäainesisältö on 9,5 paino-%. Saanto syötetyn lisäaineen mukaan laskettuna on 95 %.

10 Edellä mainittu konsentraatti laimennetaan jauheille tarkoitettua sekoitinta käyttäen sattumanvaraiseen propeenieteenikopolymeeriin, joka sisältää 2,5 % eteeniä ja jonka kiteytymislämpötila (DSC) on 98 °C, siten, että sen pitoisuudeksi tulee 5 paino-%.

15 Ruiskuttamalla näin saatava seos paineella saatiin noin 1 mm paksuja levyjä. Tuloksena oleva kiteytymislämpötila on 110,7 °C.

Käyttämällä samaa menetelmää, mutta laimentamalla suulakepuristettu dibentsylideenisorbitolikoncentraatti saavutetaan kiteytyslämpötila 110,3 °C.

20 **Esimerkki 6**

Käytetään esimerkin 5 mukaista menettelytapaa ja esimerkin 5 mukaisia aineosia, paitsi että käytetään 15,5 kg polymeerihiukkasia, kostutusaineena 500 g OB 55/AT-parafiiniöljyä ja dibentsylideenisorbitolin tilalla 4 kg 25 IMI/L -talkkia (IMI).

Tulokseksi saatava konsentraatti sisältää 16 paino-% talkkia, ja saanto on seulonnan jälkeen 80 %.

Esimerkki 7

30 Käytetään esimerkin 5 mukaista menettelytapaa ja esimerkin 5 mukaisia aineosia, paitsi että käytetään 8,75 kg polymeerihiukkasia, dibentsylideenisorbitolin tilalla 1 kg Sicotan K 211 1 -kadmiumkeltaista (BASF) ja kostutusaineena 250 g Atmer 163 -etoksiamiinia.

35 Tulokseksi saatava konsentraatti sisältää 10 paino-% pigmenttiä, ja saanto on seulonnan jälkeen 100 %.

Esimerkki 8

Käytetään esimerkin 7 mukaista menettelytapaa ja
esimerkin 7 mukaisia aineosia, paitsi että käytetään fta-
losyaniinipohjaista orgaanista Sandorin 2 GLS -pigmenttiä.

5 Saadaan konsentraatti, joka sisältää 9,5 paino-%
pigmenttiä, saannon ollessa noin 90 % seulonnan jälkeen.

Kaikissa esimerkeissä saatavat suulakepuristamatto-
mat konsentraatit ovat pallomaisten hiukkasten muodossa,
joilla on kuiva ulkonäkö ja joiden soluvuus on 9 - 12 se-
10 kuntia.

Soluvuus määritetään sen ajan perusteella, jonka
100 g polymeeria tarvitsee soluakseen suppilon läpi, jonka
ulostuloaukon halkaisija on 9,5 mm ja jonka seinämien kal-
tevuuskulma on 20° pystysuoraan nähden.

Patenttivaatimukset

1. Ainakin yhtä lisäainetta, pigmenttiä tai täyte-
ainetta tai niiden yhdistelmää sisältävä konsentraatti
5 käytettäväksi olefiinipolymeerien tai -kopolymeerien val-
mistuksessa, joka konsentraatti on suulakepuristamattomien
hiukkasten muodossa, t u n n e t t u siitä, että kukin
konsentraattihiukkanen sisältää

A) matriisin, joka koostuu olefiinipolymeerin tai
10 -kopolymeerin pallomaisesta suulakepuristamattomasta hiuk-
kasesta, jonka huokoisuus on vähintään 18 % onteloiden
prosenttiosuutena hiukkasen tilavuudesta ilmaistuna ja mi-
tattuna elohopeahuokoisuusmittarilla paineessa, joka on
jopa 0,25 MPa (2,5 kg/cm² eli 2,5 bar), ja

15 B) 5 - 50 paino-% konsentraatin kokonaismassasta
laskettuna ainakin yhtä lisäainetta, pigmenttiä tai täyte-
ainetta tai niiden yhdistelmää kerrostettuna matriisin A
pinnalle ja/tai sen huokosten sisään.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen konsentraatti,
20 t u n n e t t u siitä, että matriisi A on pallomainen
hiukkanen, jonka huokoisuus on 18 - 40 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen konsen-
traatti, t u n n e t t u siitä, että polymeeri, josta
matriisi A koostuu, on kiteinen polypropeeni, polyeteeni
25 tai kiteinen kopolymeeri, jonka propeeni on muodostanut
eteenin ja/tai yhden CH₂=CHR-olefiinin kanssa, jossa R on
2 - 8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja joka kopoly-
meeri sisältää yli 85 paino-% propeenaa.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen kon-
30 sentraatti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
10 - 30 paino-% komponenttia B konsentraatin kokonaismas-
sasta laskettuna.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen kon-
sentraatti, t u n n e t t u siitä, että lisäaineet voi-

vat olla stabilaattoreita, valmistuksessa käytettäviä apu-
aineita tai muuntoaineita.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen konsentraatti,
t u n n e t t u siitä, että stabilaattorit voivat olla ha-
ponkestävyyttä antavia aineita, valostabilaattoreita tai
antioksidantteja.

10 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen konsentraatti,
t u n n e t t u siitä, että valmistuksessa käytettävät
apuaaineet ja muuntoaineet voivat olla kiteytymisytimiä
muodostavia aineita, liukuaineita, tarttumista estäviä ai-
neita, voitelevia ja antistaattisia aineita, moolimassaa
ja reologisia ominaisuuksia muuntavia aineita, kytkentäai-
neita, silikoniöljyjä ja muita piiperustaisia lisäaineita,
palamista hidastavia aineita ja syttymistä estäviä lisäai-
15 neita, solustusaineita, pehmittimiä, sameutta estäviä ai-
neita tai biosidisia aineita.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mu-
kaisten konsentraattien käyttö olefiinipolymeerien ja
-kopolymeerien valmistuksessa.

Patentkrav

1. Koncentrat, som innehåller åtminstone ett tillsatsmedel, pigment eller fyllnadsmedel eller en kombination av dessa, för användning vid framställning av olefinpolymerer eller -sampolymerer, vilket koncentrat är i form av icke-extruderade partiklar, k ä n n e t e c k n a t därav, att varje koncentratpartikel omfattar

10 A) en matris, vilken består av en sfärisk icke-extruderad partikel av en olefinpolymer eller -sampolymer och med en porositet, som är åtminstone 18 %, uttryckt i porernas procentandel av partikelns volym och mätt med hjälp av en kvicksilverporositetsmätare vid ett tryck, som är till och med 0,25 MPa (2,5 kg/cm² eller 2,5 bar), och

15 B) 5 - 50 vikt-%, beräknat på den totala massan av koncentratet, av åtminstone ett tillsatsmedel, pigment eller fyllnadsmedel eller en kombination av dessa, som utfällts på ytan av matrisen A och/eller inom dess porer.

2. Koncentrat enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att matrisen A är en sfärisk partikel, vars porositet är 18 - 40 %.

3. Koncentrat enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeren, av vilken matrisen A består, är en kristallin polypropen, en polyeten eller en kristallin sampolymer av propen med eten och/eller en CH₂=CHR-olefin, vari R är en alkylgrupp med 2 - 8 kolatomer, och vilken sampolymer innehåller över 85 vikt-% propen.

4. Koncentrat enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller 10 - 30 vikt-% av komponent B, beräknat på den totala massan av koncentratet.

5. Koncentrat enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsmedlen kan vara stabilisatorer, framställningshjälpmedel eller modifieringsmedel.

6. Koncentrat enligt patentkrav 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att stabilisatorerna kan vara medel
som ger beständighet mot syra, ljusstabilisatorer eller
antioxidanter.

5 7. Koncentrat enligt patentkrav 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att framställningshjälpmedlen och
modifieringsmedlen kan vara medel som bildar kristal-
lisationskärnor, slirmedel, medel som förhindrar adhesion,
smörjande och antistatiska medel, medel som modifierar
10 molmassan och de reologiska egenskaperna, kopplingsmedel,
silikonoljor och andra tillsatsmedel som baserar sig på
kisel, medel som förhindrar förbränning och tillsatsmedel
som förhindrar tändning, cellformningmedel, mjukningsme-
del, medel som förhindrar grumling eller biocidala medel.

15 8. Användning av ett koncentrat enligt något av
patentkraven 1 - 7 vid framställning av olefinpolymerer
och -sampolymerer.