

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752128 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752128

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08K 7/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 24.07.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.07.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.01.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

27.07.1974 DE 2436260

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Bayer Aktiengesellschaft, Carl-Reiss-Platz 7-9 5090 Leverkusen, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hemmerich, Heinz-Peter, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Winter, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Rosenkranz, Hans Jürgen, BRD, SAKSA, (DE)

4 •Woditsch, Peter, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Hajoava muoviyhdiste

Sönderfallande plastförening

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

Hajoava muoviyhdiste - Sönderfallande plastförening

On toivottavaa valmistaa tietyille käyttöaloille lyhytikäisiä hajoavia muoviesineitä; niin kuin pakkausmateriaaleihin, juomamukeihin jne., jotka eivät aina toivotulla tavalla joudu järjestettyyn jätteenkeruuseen tai poltettavaksi.

On tunnettua valmistaa valon vaikutuksesta hajoavia muoveja lisäämällä hajoamista kiihdyttäviä lisäaineita. Sellaisia lisäaineita ovat esimerkiksi Fe-N,N-dialkyyliiditiokarbarbamaatin tyyppiset metalliyhdisteet, kuten saksalaisessa patentissa 2 136 704 mainitut, tai ne ovat bentsofenonin, aryylialkyyliketonin, antrakinonin ja muiden tyyppiset karbonyyliyhdisteet (saksalainen patentti 2 133 896).

Nämä lisäaineet ovat polymeereihin liuotettuja ja ne ovat pienimolekulaarisen luonteensa vuoksi uuttuvia. Lisäaineiden uuton seurauksena voi fotohajoamiskelpoisuus kadota osittain tai kokonaan. Edelleen voi ilmetä ongelmia, kun käytetään lisäaineilla fotohajoaviksi tehtyjä muoveja elintarvikkeiden pakkaukseen.

Lisäaineet, jotka ovat joutuneet elintarvikkeisiin, voivat vaikuttaa niiden makuun ja hajuun. Toksikologiset ongelmat vaativat tällöin erittäin

tehokkaan tarkituksen ja ne voivat vaikeuttaa tai tehdä mahdottomaksi tällaisten elintarvikealalla käytettävien muovien lisäaineiden sallimisen.

Toinen fotohajoavien muovien valmistusmenetelmä kuvataan esimerkiksi saksalaisessa patentissa 2 206 806 ja se johtaa fotoherkkien ryhmien liissäämiseen vastaavaan polymeeriin. Jos pyritään valohajoavuuteen lisäämällä polymeeriin reaktiivisia ryhmiä, täytyy jo muovin valmistamisen aikana suorittaa polymeerin modifioiminen erityisten, fotoherkkiä ryhmiä kantavien sekamonomeerien polymeroinnilla. Menettelytapa johtaa siksi hajoavaksi tehtävän muovin valmistuksen monimutkaistumiseen. Lisäksi puuttuu yleinen käyttömahdollisuus, täytyy pikemminkin tapaus tapaukselta tutkia onko toivottujen monomeerien sekapolymerointi ylipäättänsä mahdollista.

Saksalaisesta patentista 2 250 885 ovat vapaasti hajoavat muovituotteet tunnettuja, jotka muodostuvat hiilivetyhartsista ja niin sanotuista katalyytin jouduttimista, jotka ovat enimmäkseen suuren pinnan omaavia epäorgaanisia osasia kuten esim. piihappo. Hiilivetyhartsit sisältävät tällöin ainakin 65 % propyleenin, buteenin, penteenin, hekseenin polymeroituista monomeeriyksiköistä ja ovat yhden näiden monomeerien polymeerejä, kahden tai useamman näiden monomeerien interpolymeerejä, tai yhden tai useamman näiden monomeerien interpolymeerejä, joissa on 35 % saakka etyleeniä. Näiden tunnettujen muovituotteiden haitta on siinä, että niiden hajoaminen on sidottu tiettyyn hiilivetyhartsijärjestelmään.

Oheisen keksinnön tehtävänä on valmistaa sään ja/tai valon vaikutuksesta hajoavia muoviyhdisteitä yksinkertaisella valmistusmenetelmällä, jolloin hajoavuus ei liity erityiseen hartsijärjestelmään.

Oheisen keksinnön kohteena ovat sään ja/tai valon vaikutuksesta hajoavat, sopivia tavallisia lisäaineita sisältävät muoviyhdisteet, jotka sisältävät muovia ja hienojakoista titaanidioksidia, jonka spesifinen pinta-ala on oli $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Oheisen keksinnön kohteena on edelleen menetelmä sään ja/tai valon vaikutuksesta hajoavien, sopivien tavallisia lisäaineita sisältävien muoviyhdisteiden valmistamiseksi, tunnettu siitä, että muoviin sekoitetaan hienojakoista titaanidioksidia, jonka spesifinen pinta-ala on yli $20 \text{ m}^2/\text{g}$, $100\text{--}350^\circ\text{C}$ lämpötiloissa ja jonka sekoitusaika yhdestä minuutista 30 minuuttiin.

Sopivia muoveja ovat kaikki tavalliset muovit, jollaisia saadaan polymeroinnilla, polykondensaatiolla ja polyadditiolla, etupäässä käytetään kestumuoveja. Mainittakoon olefiinien, dieenien ja vinyylimonomeerien homo- ja/tai sekapolymeerit kuten esimerkiksi etyleeni, propyleeni, buteeni-1,4-metyylipenteeni-1, 1,3-butadieeni, isopreeni, 2-kloori-1,3-butadieeni, styroli, α -metyylistyroli, (met)akryylihappo, (met)akrylaatit kuten metyyli-

etyyli- ja butyyli(met)akrylaatti, (met)akryyliamidi, (met)akryylinitriili, vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, metyyli- ja etyyli-vinyylieetteri, metyyli-vinyyliketoni, metyyli-isoisopenyyliketoni, vinyylikloridi, vinyli-deenikloridi, maleiinihappoanhydridi, maleiinihappo, fumaarihappo. Edelleen on mainittava polyaktaamit kuten polyamidi-6, polyesteri, polyamidit kuten 6,6-polyamidi, polyuretaani, ABS-polymeerit. Suosittuja ovat polyetyleni, etylenivinyyliaasetattisekapolymeerit, polystyrolit, polyvinyylikloridi, polyamidi, ABS. Erityisen suosittuja ovat polyetyleni ja etylenivinyyliaasetattisekapolymeerit.

Sopivia muovien nopeaan hajoamiseen ovat hyvin pienet TiO_2 -osaset (seuraavassa hajoamistyypeiksi kutsutut), joilla on vastaavasti korkea spesifinen pinta-ala. Röntgenkuvauksella määritetyt kidekoot antavat tulokseksi keskimääräiseksi osasen kooksi 50-1500 Å, jonka spesifinen pinta-ala on yli 20 m²/g, etupäässä yli 40 m²/g. TiO_2 , jonka speifinen pinta-ala on 60-400 m²/g on erityisen sopiva.

Muovin hajoamiseen soveltuvia hajoamistyyppisiä voidaan edelleen luonnehtia röntgendiffraktometrikuvilla, jotka osoittavat anataasifaasin olevan vallitsevan, vaikkakin joissakin tapauksissa esiintyy vain vähän ja voimakkaasti levinneitä röntgenviivoja. Tämä alhainen kiteytyminen on toivottua, joskaan ei edellytys tehokkaammalle hajottavalle vaikutukselle orgaanisissa muoviyhdisteissä.

Tämänlaatuisten hajoamistyyppien valmistus voi tapahtua tunnettujen menetelmien mukaisesti. Käyttökelpoisin ja yksinkertaisin on titaatin kloridien, sulfaattien tai estereiden hydrolyysi kuten alkalititanaattien vaihtoreaktio happojen kanssa. Osasten koko voidaan säätää halutuksi hydrolysaatin kuivaus- tai temperointilämpötilalla. Mainitun menetelmän mukaan syntyy hienojakoisia TiO_2 -osasia, jotka kuivauksen tai alle 800°C lämpötilan lämpökäsittelyn jälkeen soveltuvat muovien hajottamiseen sään ja/tai valon vaikutuksesta.

Hajoamisosasten rajaaminen mitä tulee TiO_2 -pigmentteihin voi tapahtua myös kirkkauden suhteen. TiO_2 -pigmentit optimoidaan valmistusehtojen valinnalla niin, että niiden suurin kirkkaus DIN 53192 mukaan on 600 yläpuolella, enimmäkseen 750 yläpuolella. Hajoamistyypeille havaitaan sitä vastoin alle 500 kirkkaus (AV), etupäässä alle 400 AV. Hajoamisosasten kasvavalla valoa hajottavalla vaikutuksella kehittyä kirkkaus kohti alhaisempia arvoja tai säilyä ennallaan. Tämä menetelmä on vastoin TiO_2 -pigmenteillä tehtyjä havaintoja, koska pigmenteillä kirkkaus lisääntyy valon hajottamiskyvyn kasvassa.

Käytettyjen TiO_2 -osasten puhtausaste on vähän kriittinen ja liikkuu

laajalla alueella aina valmistusmenetelmästä riippuen. Niinpä TiO_2 -osaset voivat vielä sisältää huomattavia määriä vettä, sulfaatti- tai kloridi-ioneja. Muovien keksinnön mukaista käyttöä silmällä pitäen on merkityksetöntä onko vesi adsorboituneena tai kemiallisesti sidotussa muodossa, mikäli se ei johda TiO_2 -osasia käsiteltäessä vedenlohkeamiseen ja täten vaikuta epäedullisesti keksinnön mukaisten muoviyhdisteiden valmistamiseen. TiO_2 -osasista poistetaan sitoutumaton tai helposti lohkeava vesi yli 100°C lämpötiloissa ja ne menettävät tällöin mahdollisesti vielä valmistuksesta peräisin olevien vapaiden happojen osia. Kuivaus- ja vedenpoistolämpötilat, joiden olisi oltava hajoavan muovin valmistuksessa käyttööntulevan työskentelylämpötilan yläpuolella, vaikuttavat sen ohella TiO_2 -osasten kokoon. Kuivauksen kasvavalla lämpötilalla ja kestolla pienenee spesifinen pinta-ala. Titaanisulfaatin hydrolyysillä muodostetut TiO_2 -hydrolysaatit, joista vesi poistettiin 200°C , osoittivat lopulta $155 \text{ \AA}$ kidekokoja sekä $113 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifistä pinta-alaa BET-menetelmän mukaan. 2 tunnin kuluttua 600°C putoaa spesifinen pinta-ala $39 \text{ m}^2/\text{g}$ ja samanaikaisesti tapahtuu kiteiden karkeutuminen $350 \text{ \AA}$. Molemmat tuotteet sisältävän yli 85 % TiO_2 ja ovat sopivia hajoavien muoviyhdisteiden valmistukseen. Yhtä epäkriittinen kuin TiO_2 :n sisältämä vesimäärä on kloridi- ja sulfaatti-ionien pitoisuus. Niin ovat keksinnön mukaiset hajoamistyyppit hienojakoisessa muodossa, joilla on korkeat spesifiset pinta-alat ja sulfaattipitoisuus vastaten C-3 paino-% rikkiä tai kloridipitoisuus 0-5 paino-% erinomaisen sopivia tulemaan liitetyiksi muoveihin. Tämä epäpuhtauksien vähäinen vaikutus yksinkertaistaa hienojakoisten TiO_2 -osasten valmistusta ja tekee kaikki tunnetut valmistusmenetelmät sopiviksi TiO_2 -hydrolysaateille.

Hajoamistyyppit lisätään kestopuoviaineisiin sellaisina määrinä, että tuloksena olevilla muoviyhdisteillä on kyky kiihdytettyyn hajoamiseen ja tavanomaiset työskentely- ja käyttötekniset ominaisuudet. Hajoamistyyppipitoisuus keksinnön mukaisissa muoviyhdisteissä on 0,1-60 paino-%, etupäässä 0,3-30 paino-%, erityisen edullinen on 0,5-5 paino-%. Tiettyjen hajoamiso-minaisuuksien, saavuttamiseksi voidaan käyttää myös erilaisten hajoamistyyppien seoksia. Koska hajoamistyypeillä ei ole enää käytännössä mitään pigmenttiominaisuuksia, erityisesti niillä on alhaisempi kirkkaus ja siksi keksinnön mukaiset muoviyhdisteet tarjoavat läpinäkyvämpiä kalvoja, muotin osia jne., joilla on vähäisempi valkeusaste kuin tavanomaisilla valkopigmenteistä valmistetuilla muoviyhdisteillä, voi olla mielekästä käyttää yhden tai useamman hajoamistyyppin kombinaatiota tavanomaisten valko- tai väripigmenttien kanssa. Tässä tapauksessa saadaan muoviyhdisteitä, jotka ovat sekä hajoavia että tavanomaisen värisävyin ja valkeusasteen sekä tavanomaisen peitetyn väriytyksen omaavia. Valko- tai väripigmenttejä voidaan

käyttää 0,5-40 paino-% määrinä suhteessa muoviyhdisteeseen.

Seokset, jotka muodostuvat hajoamistyypeistä ja tavanomaisista kestopuoveista, voidaan valmistaa myös varastoseosmenetelmällä. Tällöin valmistetaan ensin varastoseos, jonka hajoamistyyppien pitoisuus 5-75 paino-%, etupäässä 20-50 paino-%. Jotta lopputuote saataisiin varastoseos ohennetaan esim. puristamalla suulakkeen läpi halutulle hajoamistyyppi-pitoisuudelle välttämättömällä kestopuovimäärällä, jota on jo käytetty varastoseoksen valmistamiseen tai joka yhdistyisi sen kanssa homogeeniseksi.

Hajoamistyyppien työstäminen kulloiseenkin kestopuoviin hajoamistyyppipitoisen varastoseoksen tai keksinnön mukaisen hajoamistyyppipitoisen muoviyhdisteen valmistamiseksi tapahtuu sekoittamalla, kuten esimerkiksi pursottamalla, vaivaamalla tai valssaamalla tähän tarkoitukseen soveltuvilla tavanomaisilla koneilla tavanomaisin ehdoin kulloinkin käytetyille kestopuoville. Näin tapahtuu sekoittaminen 100-350°C lämpötila-alueella sekoutusajan ollessa yhdestä minuutista 30 minuuttiin. Hajoamistyyppien työstämiseen ovat erityisen edullisiksi osoittautuneet kaksoissuulakepuristimet.

Keksinnön mukaisiin muoviyhdisteisiin voidaan lisätä mahdollisesti muita valon vaikutuksesta tapahtuvaa hajoamista edistäviä aineita kuten esimerkiksi metallikomplekseja (DT-OS 2 136 704), aromaattisia karbonyyliyhdisteitä (DT-OS 2 133 896).

Keksinnön mukaisiin muoviyhdisteisiin voidaan edelleen sekoittaa tavallisia lisäaineita kuten paisutusaineita, pigmenttejä tai täyteaineita, antistaattisia aineita, voiteluaineita tai muita käyttöä helpottavia aineita. Niitä voidaan kuten kaikkia kestopuoveja käyttää tunnetulla menetelmällä tavallisilla koneilla muotinosiin, kalvoihin, lankoihin tai kuituihin. Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Esimerkki 1

TiO₂, jonka spesifinen pinta-ala on 84 m²/g ja korkeapainepolyetyleenistä (etyleenivinyliasetaattisekapolymeeri, sulamisindeksi 1,4-1,8 g/10 min., ekvivalenttinen tiheys 0,922 g/cm³) saatiin kaksinkertaisella pursottamisella kaksoissuulakepuristimessa 180°C 20 prosenttinen TiO₂-varastoseos. Lopuksi puhallettiin kalvonpuhalluskoneella n 50 µ vahvuinen kalvo, jonka TiO₂-hajoamistyyppipitoisuus oli 1,5 %.

Kalvo alistettiin ksenontestissä (vaalea-tumma-kierto 1:1, mikä merkitsee 100 Weather-Ometer-tuntia [^] 50 tunnin valotusta) keinotekoiseen säänvaikutukseen. Samanaikaisesti vertailukokeessa alistettiin tästä polyetyleenistä ilman TiO₂-hajoamistyyppin lisäystä valmistettu kalvo tähän testiin.

Kalvojen hajoamista seurattiin mittaamalla repimislujuus ja repimislujuus pituussuunnassa.

T a u l u k k o 1

Koe	TiO ₂ -hajoamistyyppit		Weather-Ometer [tunteja]	Repimis- laajuus ϵ_R [%]	Repimislu- juus σ_R [MPa]
	Spes.pinta- ala [m ² /s]	Osuus kal- vossa [%]			
1	-	0,0	0	250	-
			100	260	-
			400	260	-
			1000	250	-
2	84	1,5	0	240	21,1
			50	210	19,0
			100	130	13,2
			200	60	9,5
			400	ei mitat- tavissa	ei mitatta- vissa

Esimerkki 2

Erilaisista TiO₂-hajoamistyypeistä, joilla oli erilaiset spesifiset pinta-alat, osittain myös orgaanisesti jälkikäsiteltyinä ja esimerkin 1 mukaisesta korkeapainepolyetyleenistä saatiin kaksinkertaisella pursottamisella kaksoissuulakepuristimessa 180°C tuotteita, joiden TiO₂-hajoamistyyppipitoisuus oli kulloinkin 1,5 %. Lopuksi niistä valmistettiin n. 300 µ paksuisia kalvoja.

Kalvot alistettiin ksenontestissä (Atlas Weather-Ometer, 600 W säteilijä, suihkukierro 102:18) keinotekoiseen säänkestokokeeseen. Samanaikaisesti alistettiin vertailukokeessa tästä polyetyleenistä ilman TiO₂-hajoamistyyppin lisäystä valmistettu kalvo tähän testiin.

Kalvojen hajoamista seurattiin mittaamalla repimisluku ja repimisluku vetokekeissa.

T a u l u k k o 2

Koe	TiO ₂ -hajoamistyyppit speš. pinta- ala	osuus kal- vossa	Weather- Ometer	Repimis- laajuus	Repimis- lujuus
	[m ² /g]	[%]	[tunteja]	ε R [%]	σ R [MPa]
1	-	0,0	0	821	15,5
			100	830	13,9
			190	-	-
			350	754	15,2
			511	724	13,7
			700	533	11,6
			1000	358	10,8
2	113	1,5	0	681	13,0
			100	494	12,1
			190	-	10,1
			350	137	8,6
			511	73	8,2
			700	64	7,9
3	84	1,5	0	586	12,2
			100	571	-
			190	342	10,3
			350	101	9,1
			511	80	8,3
			700	59	8,1
4	40	1,5	0	619	13,5
			100	544	13,1
			190	-	12,3
			350	233	9,2
			511	71	8,4
			700	52	8,4
5	108	1,5	0	738	13,0
			100	662	-
			190	413	10,0
			350	242	8,8
			511	73	8,0
			700	67	7,8

T a u l u k k o 2 (jatkuu..)

Koe	TiO ₂ -hajoamistyyppit epes.pinta- ala	Osuus kal- vossa	Weather- Ometer	Repimis- laajuus	Repimis- lujuus
	[m ² /g]	[%]	[tunteja]	ε _R [%]	δ _R [MPa]
6	108	1,5	0	700	13,1
			100	609	13,5
			190	-	-
			350	190	9,1
			511	88	8,4
7	114	1,5	700	73	8,3
			0	622	13,0
			100	-	12,7
			190	511	12,5
			350	155	9,0
8	115	1,5	511	99	8,3
			700	60	8,0
			0	714	13,2
			100	-	-
			190	477	11,9
9	115	1,5	350	151	8,7
			511	88	8,2
			700	72	8,1
			0	751	13,7
			100	662	14,0
10	160	1,5	190	632	-
			350	118	8,9
			511	50	7,6
			700	64	8,1
			0	655	13,3
			100	546	11,7
			190	482	11,6
			350	100	8,7
			511	49	8,2
			700	34	8,2

Esimerkki 3

Titaanisulfaattiliuoksien hydrolyysillä saatu anataasirakenteinen TiO_2 -sakka neutraloitiin natriumhydroksidilla, pestiin ja kuivattiin 300°C lämpötilassa. Keksinnön mukaisesti saaduilla, muovია hajottavilla hiukkasilla on noin $190 \text{ \AA}$ kidekoko (röntgenografisesti määritetty (101)-Reflex'illä) ja $84 \text{ m}^2/\text{g}$ suuruinen spesifinen pinta-ala BET-menetelmän mukaan. DIN 53 196 mukainen mukainen kirkkaus 195 oli huomattavasti alle anataasipigmenteille mitatun arvon 600. Hehkutusjäännös 2 tunnin jälkeen 900°C oli 95,4 %.

Käyttämällä näitä hienojakoisia TiO_2 -osasia ja polyetyleenä puhallettiin vastaten esimerkkiä 1 kaksi kalvoa, joiden paksuudet olivat noin 35 ja $200 \text{ }\mu\text{m}$. TiO_2 -pitoisuus oli 1,5 paino-%. Vertailun vuoksi valmistettiin $290 \text{ }\mu\text{m}$ paksuinen kalvo ilman pigmentointia ja alistettiin yhdessä molempien yllä puhallettujen kalvojen kanssa pikasäänkestokokeeseen. Tällöin leikattiin kalvon kappaleita ja sen jälkeen kun niiden pinta-ala oli määritetty ne alistettiin säänkestokokeeseen Atlaksen hiilivalokaari-Weather-Ometer'issa, jossa oli Correx D-suodattimet. Suihkutuskierto oli 17:3, se on 17 minuuttia kestävät kuivat periodit vaihtelivat 3 minuutin suihkutuksen kanssa.

Polyetyleenikalvojen hajoamista seurattiin gravimetrisesti ja se on koottu taulukkoon 3 säänkestokokeen keston funktiona.

Mittausarvot laskettiin 100 cm^2 pinta-alaa kohti, jotta saataisiin vertailukelpoisia arvoja.

T a u l u k k o 3:

Polyetyleenikalvojen gravimetrisesti määritetty hajoaminen

Weather-Ometer tunteja	Pigmentoitomaton D = $290 \text{ }\mu\text{m}$	Painonmenetykset (mg) jokaista 100 cm^2 kalvon pinta-alaa kohti	
		D = $35 \text{ }\mu\text{m}$	1,5 paino-% TiO_2 D = $200 \text{ }\mu\text{m}$
20	0,00	12,38	18,29
40	-0,80	21,80	35,84
80	-0,96	39,79	70,66
120	-0,96	56,83	107,54
160	-0,96	73,12	143,91
200	-0,71	90,79	183,68

On havaittavissa, että tässä suoritettu koe antaa hyvän mittapuun muovin hajoamiselle sään vaikutuksesta. Voimakkaampi 200 um paksuisen kalvon hajoaminen aiheutuu todennäköisesti paksumman kalvon voimakkaammasta absorptiosta. Pigmentoitumaton kalvo sitävästoin ei menetä koko säänkestokokeen aikana painoaan, vaan tulee raskaammaksi, todennäköisesti seurauksena pinnalle tai sisään kertyneestä vedestä.

Esimerkki 4

TiO₂-hydrolysaatti neutraloitiin 20 % suspensiona natriumhydroksidilla ja pestiin suolattomaksi. Sitä seuraava kuivaus tai temperointi eri lämpötiloissa ja eri pituisina aikoina antoi tulokseksi joukon hienojakoisia anataasirakenteisia TiO₂-hajoamisosasia, jotka on koottu taulukkoon 4. Spesifiset pinta-alat pienenevät käsittelylämpötilan kohotessa.

T a u l u k k o 4:

Erilaisten spesifisten pinta-alojen omaavat hajoamisosaset

Esimerkki	Kuivaus ehdot aika (h)	lämp. (°C)	Spesifinen pinta-ala (m ² /g)	Kidekoko (Å)
4 a	44	200	113	155
4 b	21	300	84	190
4 c	4	400	61	245
4 d	4	500	40	325
4 e	2	600	39	350
4 f	2	700	26	590
4 g	2	300	11,4	1250

Nämä hienojakoiset hajoamistyytit valmistettiin polyvinyylikloridin hajottamiseksi. PVC-kalvojen valmistus tapahtui liuottamalla vinyliitti, seos, jossa 91 % PVC, 3 % polyvinyyliasetaattia ja 6 % polyvinyylialkolia butyyliasetaatissa. Tähän liuokseen dispergoitiin hienojakoinen TiO₂ kiertosekoittimella ja lakkalingolla muodostettiin noin 50 µm paksuinen kalvo. Huoneen lämmössä suoritettun kuivauksen jälkeen leikattiin 4,2 x 12,5 cm suuruinen sopiva kalvopinta ja se alistettiin esimerkin 3 mukaiseen säänkestokokeeseen Weather-O-Meter'illä.

Taulukossa 5 on esitetty 15 paino-% täytetyiden PVC-kalvojen painonmenetys säänkestokokeen keston funktiona. Kuten käy ilmi 100 cm² kalvonpinta-alaa kohti lasketusta painonmenetyksestä kykenevät näin hienojakoiset

TiO₂-hydrolysaatit hajottamaan PVC-muovia. Tällöin TiO₂-osaset, joiden spesifinen pinta-ala on vähemmän kuin 20 m²/g, ovat huomattavasti tehottomampia eivätkä sovellu emää nopeaan muovin hajottamiseen.

T a u l u k k o 5:

Gravimetrisesti määritetty PVC-kalvojen hajoaminen

Weather- Ometer tunteja	Taulukon 4 mukaiset pigmentit						
	4 a	4 b	4 c	4 d	4 e	4 f	4 g
20	8,4	9,7	13,7	18,1	20,0	17,3	8,7
40	20,2	24,4	32,0	39,0	42,1	37,8	19,4
60	39,2	42,8	49,0	62,7	65,6	60,6	32,2
80	54,1	59,0	74,1	85,0	86,1	81,6	45,0
100	70,5	78,3	92,6	106,0	109,8	101,6	55,8

Esimerkki 5

TiCl₄-hydrolysaatti pestiin ja kuivattiin huolellisesti 130°C 12 tunnin kuluessa. Spesifinen pinta-ala oli 152 m²/g, hehkutusjäännös 2 tunnin kuluttua 900°C 87,0 paino-%. Alkydihartsilakkakalvojen työstäminen tapahtui esimerkin 4 mukaan jauhamalla sidosaine, hajoamistyyppi ja liuotin kiertosekoittimessa ja muodostamalla kalvo lakkalingolla. Alkydihartsikerrosten täyttöaste oli 15 paino-% TiO₂:ta. Loppukoe suoritettiin gravimetrisesti esimerkin 3 ja 4 mukaan. Tulokset voidaan ottaa taulukosta 6. Alkydihartsikalvojen loppukokeet suoritettiin, jotta saataisiin esiin näytteiden voimakkaampi ero.

Esimerkki 6

Titaanisulfaattiliuosten hydrolyysistä saatu TiO₂-hydrolysaattisakka kuivattiin huolellisesti 130°C ja näin saatiin erityisen hienojakoinen hajoamistyyppi, jonka spesifinen pinta-ala 245 m²/g. Hehkutusjäännös 2 tunnin kuluttua 900°C oli vain 86,9 paino-% ja viittaa huomattavaan SO₄²⁻-ionipitoisuuteen ja pintaan sidottuun tai sisäänkertyneeseen veteen. Analyytisesti määritetty S-pitoisuus antoi tulokseksi 2,6 paino-%. Säänkestokokeen tulokset alkydihartsille on ilmoitettu taulukossa 6 esimerkissä 6a.

Sama TiO₂-sakka neutraloitiin ennen kuivattamista, pestiin suolattomaksi ja kuivattiin 250°C. Spesifinen pinta-ala oli sen jälkeen 114 m²/g, hehkutusjäännös 96,1 % on keksinnönmukaisille hajoamistyypeille melko kor-

kea, ennen kaikkea, jos otetaan huomioon alhainen kuivauslämpötila. Analyytisesti määritetty S-pitoisuus oli vain 0,5 paino-%. Alkydihartsilakka-kalvon työstäminen ja loppukoe esimerkkien 3 ja 4 mukaan johtaa säänkestokokeen jälkeen taulukossa 6 kohdassa 6b ilmoitettuihin tuloksiin.

T a u l u k k o 6:

Alkydihartsikalvojen gravimetrinen hajoaminen mg laskettuna 100 cm² kalvo-Weather- pinta-alaa kohti

Ometer tunteja	esim. 5	6a	6b	7
20	7,75	16,75	27,69	18,52
40	11,24	38,22	60,77	39,82
60	15,50	-	92,84	65,62
80	23,02	98,52	131,24	92,37
120	38,87	146,45	188,99	138,17

Esimerkki 7

Ti-sulfaattiliuoksista valmistettu TiO₂-hydrolysaatti valkaistiin, pestiin ja suihkukuivattiin. Esimerkkien 3 ja 4 mukainen työstäminen höyrysuihkujaihamisen jälkeen vie taulukossa 6 ilmoitettuun gravimetrisesti määritettyyn alkydihartsikalvojen hajoamiseen.

Esimerkki 8

Esimerkin 5 mukaan valmistettu TiCl₄-hydrolysaatti ja esimerkin 4 e mukaan Ti-sulfaattiliuoksesta valmistettu TiO₂-hydrolysaatti tarkistettiin yhdessä markkinoilla olevalla TiO₂-liekkihydrolysaatilla, jonka spesifinen pinta-ala oli 50 m²/g polyetyleenissä.

Tähän tarkoitukseen lisättiin polyetyleeniin kulloinkin 1,5 paino-% TiO₂ kaksoissuulakepuristimessa ja siitä valmistettiin noin 420 µm vahvuisia kalvoja. Säänkestokoe tapahtui Weather-Ometer'issa esimerkin 3 mukaan. Polyetyleenikalvojen hajoaminen laadittiin gravimetrisesti ajan funktiona ja on esitetty taulukossa 7.

T a u l u k k o 7:

Polyetyleenikalvojen gravimetrinen hajoaminen mg laskettuna 100 cm² kalvo-pinta-alaa kohti (pigmenttipitoisuus 1,5 paino-%).

Weather- Ometer tunteja	pigmentoittumaton	P 25	TiO ₂ esimerkki 5	TiO ₂ esimerkki .4 e)
20	1,6	4,7	6,4	10,3
40	1,1	9,1	16,0	20,8
68	1,1	9,7	19,1	28,9
100	1,3	16,9	29,5	50,0
160	0,9	20,7	39,7	71,1
180	0,1	24,7	48,8	90,0
220	0,4	28,0	57,5	106,8
240	1,2	29,3	60,9	115,7
300	2,4	30,9	72,4	140,4
340	3,1	32,1	79,1	154,7

Patenttivaatimukset:

1. Sään ja/tai valon vaikutuksesta hajoavat, mahdollisesti tavallisia lisäaineita sisältävät muoviyhdisteet, jotka sisältävät muovia ja hienojakoista titaanidioksidia, jonka spesifinen pinta-ala on yli $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset hajoavat muoviyhdisteet, t u n n e t t u siitä, että titaanidioksidilla on enimmäkseen anataasirakenne.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset hajoavat muoviyhdisteet, t u n n e t t u siitä, että titaanidioksidin kirkkaus DIN 53 192 mukaan on pienempi kuin 500.

4. Hajoavat muoviyhdisteet, jotka vastaavat yhtä patenttivaatimuksista 1-4, t u n n e t t u siitä, että titaanidioksidi valmistetaan titaaniyhdisteiden, etupäässä titaanisulfaatin, hydrolyysillä vesiliuoksessa.

5. Hajoavat muoviyhdisteet, jotka vastaavat yhtä patenttivaatimuksista 1-3, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät TiO_2 määrien ollessa 0,1 - 60 paino-%, etupäässä 0,3 - 30 paino-%, varsinkin 0,5 - 5 paino-%.

6. Hajoavat muoviyhdisteet, jotka vastaavat yhtä patenttivaatimuksista 1-5, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät olefiinien ja/tai dieenien ja/tai vinyylimonomeerien ja/tai polylaktaamin ja/tai polyesterin ja/tai polyamidin ja/tai polyuretaanin ja/tai ABS-polymerin homo- ja/tai sekapolymeerejä.

7. Sään ja/tai valon vaikutuksesta hajoavien, mahdollisesti tavallisia lisäaineita sisältävien muoviyhdisteiden valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että muoveihin tai niiden esituotteisiin lisätään hienojakoista titaanidioksidia, jonka spesifinen pinta-ala on yli $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

8. Hienojakoisen titaanidioksidin, jonka spesifinen pinta-ala yli 20 m^2 käyttö sään ja tai valon vaikutuksesta helposti hajoavien muovien valmistukseen.

Patentkrav:

1. Under inflytande av väder och/eller ljus sönderdelbara, eventuellt sedvanliga tillsatsämnen innehållande plastkompositioner, som innehåller en plast och finfördelad titandioxid med en specifik yta överstigande $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Sönderdelbara plastkompositioner enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att titandioxiden övervägande uppvisar anatasstruktur.

3. Sönderdelbara plastkompositioner enligt något av patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att titandioxiden har en färgningsmåga som enligt DIN 53 192 understiger 500.

4. Sönderdelbara plastkompositioner enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att titandioxiden framställs genom hydrolys av titanföreningar, företrädesvis titansulfat i vattenlösning.

5. Sönderdelbara plastkompositioner enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att de innehåller TiO_2 i mängder från 0,1-60 vikt-%, företrädesvis 0,3-30 vikt-%. särskilt 0,5-5 vikt-%.

6. Sönderdelbara plastkompositioner enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att de innehåller homo- och/eller sampolymerisat av olefiner och/eller diener och/eller vinylmonomerer och/eller polyaktamer och/eller polyestrar och/eller polyamider och/eller polyuretaner och/eller ABS-polymerer.

7. Förfarande för framställning av under inflytande av väder och/eller ljus sönderdelbara, eventuellt sedvanliga tillsatsämnen innehållande plastkompositioner, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i plast eller deras förprodukter inarbetar finfördelad titandioxid med en specifik yta överstigande $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

8. Användning av finfördelad titandioxid med en specifik yta överstigande $20 \text{ m}^2/\text{g}$ för framställning av under inflytande av väder och/eller ljus lätt sönderdelbara plaster.