

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752099 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 752099

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.07.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.07.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.01.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

24.07.1974 DE 2435513

(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 •Ritter, Wolfgang, BRD, SAKSA, (DE)

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

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Epäorgaanisia väriaineita tai täyteaineita, joihin on lisätty polymeereja

Oorganiska färgämnen eller fyllnadsämnen, vilka har tillsatts polymerer

Bayer Aktiengesellschaft; Leverkusen, Länsi-Saksa

Epäorgaanisia väriaineita tai täyteaineita, joihin on lisätty polymeereja -
Oorganiska färgämnen eller fyllnadsämnen, vilka har tillsatts polymerer

Tämä keksintö käsittää valmistusmenetelmän väri- tai täyteaineille, jotka on voimistettu orgaanisilla polymeereillä, sekä niiden käytön väri- tai täyteaineina muovissa. Vuorovaikutus näiden väri- tai täyteaineiden pinnan ja näihin liittyneinä olevien polymeerien välillä sisältää enemmän kuin yksinkertaisen adheesion, adsorption tai sen kaltaisen merkityksessä, ja tästä syystä viitataan sekä tähän että seuraaviin "voimistettuihin" väri- tai täyteaineisiin.

Menetelmät orgaanisten polymeerien liittämiseksi epäorgaanisiin yhdisteisiin ovat jo tunnettuja, esimerkiksi mekaaniskemialliset menetelmät tai menetelmät, jotka ovat alttiita korkeaenergiselle säteilylle. Saksalainen Offenlegungsschrift No. 2,204,707 kuvaa epäorgaanisten täyteaineiden lisäämistä, kuten kalsiumkarbonaatin, tavanomaisesti hienontaan monomeerien kanssa. Magnesiumoksidin liittämistä styreeniin kaasufaasista elektronisuihkun läsnäollessa on kuvannut A.B.Taubman et al. J.Polymer Sci. 10, A-1, 2085/9 (1972). Toinen menetelmä epäorgaanisten yhdisteiden liittämiseksi polyme-

reihin on kuvattu saksalaisissa kirjoituksissa No:t 2,165,120; 2,237,256; 2,309,050 ja 2,309,150. Tässä menetelmässä liittämisreaktio aloitetaan faasimuutoksella epäorgaanisen yhdisteen pinnalla, tarkoituksena perustaa aktiivisia keskuksia, esimerkiksi johtamalla SO_2 -kaasua vesipitoiseen CaSO_3 :n suspensioon muodostamaan $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Silloin kun liittäminen suoritetaan mekaaniskemiallisella menetelmällä, on vaikea yhdistää riittävän suurta polymeerimäärää epäorgaanisiin kiinteisiin jauheisiin. Menetelmät, jotka ovat alttiita korkeaenergiselle säteilylle, ovat vaikeasti suoritettavissa teollisuudessa. Lopuksi menetelmät, jotka sisältävät faasimuutoksia liitettävän epäorgaanisen aineen pinnalla, voidaan suorittaa vain erikoistapauksissa.

Saksalaisesta kirjoituksesta n:o 2,346,736 on tunnettua, että hiileen liitetyt polymeerit voidaan saada yhdistämällä hiilen kaltainen aine ja vinyylilyhdisteet, dispendoituneena vesipitoiseen ympäristöön rikkidioksidin kanssa.

Kyseisen keksinnön kohteena on saada yksinkertainen menetelmä epäorgaanisten väri- ja täyteaineiden liittämiseksi orgaanisiin polymeereihin jotta saataisiin tuotteita, jotka ovat sopivia orgaanisten muovien värjäämiseksi ja/tai täyttämiseksi.

Kyseinen keksintö käsittää valmistusmenetelmän epäorgaanisille väri- ja täyteaineille voimistettuna orgaanisilla polymeereillä, eroten siitä tosiasiasta, että väriaine tai täyteaine on voimistettu ainakin yhdellä orgaanisella vinyylimonomeerillä vesifaasissa emulgoivan ja pelkistävän aineen läsnäollessa. Keksintö käsittää myös käytön voimistetuille tuotteille, jotka on saatu orgaanisten muovien tai lakkojen värjäämiseen ja/tai täyttämiseen tehdyn keksinnön mukaisesti.

Sopivia väri- tai täyteaineita, joita voidaan liittää orgaanisiin polymeereihin keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat esimerkiksi TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , MgO , kromi- ja rautaoksidit, ja kadmiumväriaineet, jotka perustuvat sulfideihin ja/tai selenideihin. Keksinnön mukaisesti käytetään mieluummin ei-käsiteltyjä tai epäorgaanisesti ja/tai orgaanisesti käsiteltyjä TiO_2 -väriaineita, ja myös ZnO , kadmiumväriaineita, kromioksidiväriaineita, magneettisia ja ei-magneettisia rautaoksidiväriaineita.

Mitä tahansa perusteellisesti polymerisoituvia vinyylimonomeerejä voidaan käyttää keksinnön mukaiseen voimistusreaktioon, seuraavat mainittakoon yksinomaan esimerkkeinä; dieenit kuten 1,3-butadieeni, 2-metyyli-1,3-butadieeni, 2-kloori-1,3-butadieeni; styreeni, α -metyylistyreeni; (met)-akryylihapo, (met)akrylaatit kuten metyyli, etyyli ja butyyli(met)akrylaat-

ti, (met)akryyliamidi, (met)akrylonitriili; vinyyliesterit, kuten vinyyliasettaatti ja vinyylipropionaatti; vinyylieetterit kuten metyyli, etyyli ja isobutyylivinyylieetteri; vinyyliketonit kuten metyylivinyyliketoni ja metyyli-isopropenylyketoni; allyyliyhdisteet kuten allyylialkoholi, allyylikloridi ja allyyliasettaatti; vinyylikloridi, vinyylideenikloridi. Suosituimpia vinyylimonomeereja ovat styreeni, akryylihapo, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, butyylietakrylaatti, akryyliamidi, akrylonitriili ja vinyyliasettaatti.

On myös mahdollista käyttää kahden tai useamman näiden monomeerin seosta. Tässä tapauksessa saadaan tuotteita, jotka on voimistettu vastaavilla kopolymeereilla. Niissä tapauksissa, joissa käytetään vesiliukoisia monomeereja, on parempi käyttää keksinnön mukaisesti seoksia ei-vesiliukoisten monomeerien kanssa.

Keksinnön mukaan epäorgaaninen väri- tai täyteaine voimistetaan orgaanisella polymeerilla vesipitoisessa faasissa emulgoivan aineen kanssa. Näin ollen väri- tai täyteaine, yhdessä vaadittavan monomeerimäärän kanssa, dispendoituu ja emulgoituu vedessä emulgoivan aineen läsnäollessa. Pelkistävän aineen vesipitoinen liuos lisätään tipoittain, jatkuvasti sekoittaen, aloittamaan voimistusreaktio. Pelkistävän aineen liuoksen konsentraatio ei ole kriittisen tarkka. Reaktio suoritetaan mieluummin inertissä kaasuatmosfäärissä, esimerkiksi työssä, ja lämpötilat rajoittuvat 10-100°C, mieluummin 20-80°C. Reaktioaika voi vaihdella 30 minuutista noin 15 tuntiin. Saatua voimistetun epäorgaanisen väri- tai täyteaineen suspensiota voidaan käyttää edullisesti mihin tahansa sovellutukseen, jossa käytetään väri- tai täyteaineiden suspensioita, esimerkiksi TiO₂-suspensiossa paperiteollisuudessa tai maalipeitteiden piirissä vesipitoisissa tai vettä sitovissa systeemeissä. Niissä tapauksissa, joissa on tarkoitus saada voimistettuja epäorgaanisia väri- tai täyteaineita kiinteiden jauhemaisten tuotteiden muodossa, esimerkiksi orgaanisten muovien värjäämiseen ja/tai täyttämiseen, seos käsitellään lopulta normaalisti saadulla tyypillä polymeerin saostukseen käytetyissä emulsiopolymerisaatiomenetelmissä (H. Logemann, "Makromolekylare Stoffe", Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", julkaissut Eu. Muller, Vol. XIV/1, s. 468-493, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), esimerkiksi reaktioseos sekoitetaan (a) alkoholien kanssa, kuten metanolin, etanolin tai isopropanolin, tai jopa asetonin, tai (b) elektrolyyttien kanssa, esimerkiksi epäorgaanisten suolojen ja/tai vastaavasti happojen ja/tai emästen. On myös mahdollista muuttaa voimistettu tuote suodatettavaan muotoon jäädyttämällä ja sitten sulattamalla, tai eristää se konsentroimalla (haihdutta-

en) tai hajoittaen reaktioseos atomeiksi. Toimenpide, joka otetaan mieluummin käyttöön keksinnön mukaisesti, on sekoittaa reaktioseos vesiliukoisten epäorgaanisten suolojen kanssa, kuten esimerkiksi NaCl ja/tai happojen kuten esimerkiksi H_2SO_4 ja/tai alkalien kuten esimerkiksi KOH tai $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Keksinnön mukaisesti on erikoisen suotavaa sekoittaa reaktioseos polyvalenssisten metalli-ionien epäorgaanisten vesiliukoisten suolojen kanssa, esimerkiksi MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 tai HgCl_2 . Mieluummin käytetään MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 tai $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. On mahdollista käyttää vesipitoista epäorgaanisen suolan liuosta tai jopa kiinteää suolaa sellaisenaan. Valinnanvaraisesti käytetyn liuoksen suolakonsentraatiolla on rajoitettua merkitystä. Yleensä vaaditaan 0,5-10 % epäorgaanista suolaa perustuen väri- tai täyteaineen kokonaispainoon sekä lisäksi monomeeriin.

Käytetyn väri- tai täyteaineen painon suhde monomeeriin tai monomeeriseekseen, jota käytetään, voi vaihdella laajoissa rajoissa, esimerkiksi noin 1000:1 ja noin 1:4 ollessa rajoina, rajojen ollessa mieluummin noin 100:1 ja 1:1. Vesimäärä noin 30 %:n ja useiden tuhansien prosenttien välillä ja mieluummin 50-800 %, perustuu väri- tai täyteaineen kokonaispainoon sekä lisäksi monomeeriin.

Voimistettut tuotteet voidaan kuivata lämpötiloissa 10-300°C, mieluummin lämpötiloissa, jotka rajoittuvat 50°C:sta 200°C:een.

Sopivat emulgoivat aineet ovat tavanomaisia anioni-aktiivisia, ionisoitumattomia ja kationiaktiivisia emulgoivia aineita, esimerkiksi alkyylisulfonaatit, alkyyliaryylisulfonaatit, alkyylisulfaattit, etoksyloidut alkyylifenolit ja rasvaiset alkoholit, ja laurylidimetyyllibentsyyliammoniumkloridi (Kurt Lindner, Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe Vol. 1, part II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1964). Anioniaktiiviset ja kationiaktiiviset emulgoivat aineet ovat ensisijaisesti käytössä. Emulgoivia aineita käytetään painomäärissä, jotka vaihtelevat 0,5-200 % ja ensisijaisesti noin 1-50 % (paino-%) ja erikoisesti painomäärinä 2-10 %, perustuen väri- tai täyteaineen kokonaispainoon sekä monomeeriin. Useimmissa tapauksissa on suositeltavaa lisätä emulgoivan aineen määrää lisäämällä monomeerikomponenttia.

Suositteluvia pelkistäviä aineita ovat vesiliukoiset pelkistävät aineet, esimerkiksi sulfidit, sulfiitit, vetysulfiitit, pyrosulfiitit (bisulfiitit), ditioniitit, tiosulfaattit, rikkidioksidi, formaldehydisulfoksyylaattit (Rongalit), hydroksyyliamiini, hydratsiini, hypofosfiitit tai askorbiinihapo. Suositeltavat kationit pelkistäville aineille ovat alkali, alkalimaa ja

maametallit (kuten periodisen järjestelmän ryhmässä III), erikoisesti alkali ja maa-alkalimetallit. Muita sopivia pelkistäviä aineita ovat polyvalenssisten metallien yhdisteet matalissa hapetusasteissaan, kuten Fe(II)yhdisteet, esimerkiksi FeCl_2 . Vesiliukoiset pelkistävät aineet, esimerkiksi dodecylmerkaptani, voivat myös olla yhtä hyvin käytössä. Keksinnön mukaisesti on suositeltavaa käyttää edellämainittuja rikkiyhdisteitä matalissa hapetusasteissaan, erikoisesti natriumvetysulfiittia. Käytettävän pelkistävän aineen määrä on 0,05-1,0 %, perustuen väri- tai täyteaineen kokonaispainoon sekä monomeerikomponenttiin.

On mahdollista, käyttäen keksinnön mukaan saatuja voimistettuja väri- tai täyteaineita, saada värjättyjä ja/tai täytettyjä muoveja, joiden ominaisuudet, varsinkin mekaaniset ominaisuudet, ovat parempia suhteessa ei-voimistetuilla väri- ja/tai täyteaineilla saatujen muovien ominaisuuksiin, varsinkin mekaanisiin ominaisuuksiin. Keksinnön mukaisesti käytetään mieluummin voimistettuja väri- tai täyteaineita värjäämään ja/tai täyttämään ABS-polymeereja, koska tällaiset polymeerit ovat värjättävissä melko vaivalloisesti niiden luonnollisen värinsä vuoksi.

Värjäämistä tai täyttämistä varten voimistettut tuotteet lisätään muoviin sellaisina määrinä kuin niitä normaalisti käytetään erikoisesti muovimateriaalia varten, perustuen niiden väriaine- ja/tai täyteainepitoisuuteen.

Tuotteet voidaan yhdistää käyttäen tavallisia erikoisesti kyseisiä muovimateriaaleja varten käytössä olevia koneita, kuten esimerkiksi suulakepuhaltimia, vaivauskoneita tai valssituolipareja, tavanomaisilla edellytyksillä. Tavalliset lisäykset, kuten kaasua tai höyryä muodostavat aineet, antistaattiset aineet, stabilisoivat aineet, voiteluöljyt tai muut apuaineet, voidaan lisätä muoviin, joka on värjätty ja/tai täytetty väri- tai täyteaineilla voimistettuna keksinnön mukaisesti. Ne voidaan käsitellä tavanomaisilla menetelmillä, ja käyttäen tavanomaisia koneita, muotoutuneiksi artikkeleiksi, kelmuiksi, kuiduiksi tai säikeiksi.

On myös erikoisesti huomattu, että epäorgaaniset väriaineet ja/tai täyteaineet voimistettuina orgaanisilla polymeereilla keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän mukaan, omaavat parempia dispendoituvia ominaisuuksia ja pienempää pyrkimystä saostaa lakkaa sitovia aineita. Lisäksi voimistettu väriaine, joka voi saostua, sekoittuu selvästi helpommin uudelleen ja dispendoituu uudelleen, verrattuna tavanomaiseen, ei-voimistettuun väriaineeseen.

Vuorovaikutus väri- tai täyteaineiden pinnan ja keksinnön mukaisen polymeerin välillä ei yllä adheesioon yksinkertaisen adsorption tai sen

kaltaisen merkityksessä, ja tämä tosiasia voidaan esittää uuttamiskokeilla. Ottaen huomioon, että polymeerikomponentti esimerkiksi TiO_2 -polystyreeniseoksista, joka voidaan muodostaa dispendoimalla TiO_2 polystyreenin liuokseen, jonka jälkeen se saostetaan metanolilla, voidaan täydellisesti uutaa sopivilla orgaanisilla liuottimilla, niin vain suhteellisen pieni osa keksinnön mukaisten voimistettujen tuotteiden polymeerikomponentista voidaan uutaa samoilla orgaanisilla liuoksilla. Yleensä tämä suhteellisen pieni, uutettavissa oleva osuus on noin 8-35 %.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkki 1

40 g TiO_2 -väriainetta (käsittelemätön rutiili) dispendoitiin varovasti 400 ml:aan vettä ja tyypeä johdettiin suspensioon. 20 g styreeniä ja 4,5 g natriumalkyyli-sulfonaattia (C_{12} - C_{18} alkyylit) emulgoivana aineena lisättiin voimakkaasti sekoittaen samalla kun tyyppi lopetettiin. 0,2 g NaHSO_3 lisättiin vesipitoisena liuoksena hitaasti 50°C :ssa, jonka jälkeen sekoitettiin 6 tuntia samassa lämpötilassa. Lopuksi seos vietiin sekoittaen vesipitoiseen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuokseen. Eristämällä, pesemällä ja kuivaamalla saatiin 57 g tuotetta, joka sisältää 67 % painosta TiO_2 ja 33 % painosta polystyreeniä.

10 g tästä tuotteesta uutettiin 20 tuntia bentseenillä Soxhletissa. Utteen huomattiin sisältävän 0,31 g polystyreeniä, esimerkiksi vain noin 10 % polymeeria oli uutettavissa. Päinvastoin voidaan polystyreenikomponentti tuotteesta, joka on saatu yksinkertaisesti dispendoimalla TiO_2 polystyreenin liuokseen ja sitten saostamalla metanolilla, uutaa bentseenillä Soxhletissa täydellisesti.

Esimerkki 2

80 g TiO_2 -väriainetta (rutiili, käsitelty alumiinioksidilla) dispendoitiin varovasti 300 ml:aan vettä ja tyypeä johdettiin suspensioon. 20 g styreeniä ja 4 g natriumalkyyli-sulfonaattia (C_{12} - C_{18} alkyylit) emulgoivana aineena lisättiin voimakkaasti sekoittaen samalla kun tyyppi lopetettiin. Sitten lisättiin 0,25 g NaHSO_3 :n vesiliuosta hitaasti tipoittain 50°C :ssa, jonka jälkeen sekoitettiin 6 tuntia samassa lämpötilassa. Sitten seos kaadettiin sekoittaen vesipitoiseen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuokseen. Eristämällä, pesemällä ja kuivaamalla saatiin 98 g tuotetta, joka sisältää 80,5 % painosta TiO_2 ja 19,5 % painosta polystyreeniä.

10 g tästä tuotteesta uutettiin 20 tuntia bentseenillä Soxhletissa. Utteen huomattiin sisältävän 0,29 g polystyreeniä, esimerkiksi vain noin 15 % polymeeriä oli uutettavissa.

Esimerkki 3

90 g TiO_2 (rutiili, epäorgaanisesti käsitelty alumiinioksidilla ja silikonioksidilla) ja 10 g styreeniä vietiin reaktioon, joka suoritettiin samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 2.

Esimerkki 4

80 g TiO_2 -väriainetta (käsittelemätön rutiili) dispendoitiin varovasti 300 ml:aan vettä ja tyypeä johdettiin suspensioon. 20 g metyyylimetakrylaattia ja 4 g natriumalkyyliisulfonaattia (C_{12} - C_{18} alkyyli) emulgoivana aineena lisättiin voimakkaasti sekoittaen samalla kun tyyppi lopetettiin. 0,25 g NaHSO_3 :n vesiliuosta lisättiin hitaasti tipoittain 50°C :ssa, jonka jälkeen sekoitettiin 6 tuntia samassa lämpötilassa. Lopuksi seos vietiin sekoittaen vesipitoiseen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuokseen. Eristämällä, pesemällä ja kuivaamalla saatiin 99 g tuotetta, joka sisälsi 81 % painosta TiO_2 ja 19 % painosta polymetyylimetakrylaattia.

10 g tästä tuotteesta uutettiin bentseenillä 20 tuntia Soxhletissa. Uutteen huomattiin sisältävän 0,36 g polymetyylimetakrylaattia, esimerkiksi vain noin 19 % polymeerista oli uutettavissa. Päinvastoin voidaan polymetyylimetakrylaattikomponentti tuotteesta, joka saadaan dispendoimalla TiO_2 polymetyylimetakrylaatin liuokseen ja sitten saostamalla metanolilla, uuttaa täydellisesti bentseenillä.

Esimerkki 5

80 g:n TiO_2 -väriainetta (käsittelemätön rutiili) ja 20 g:n metyyylimetakrylaattia, kuten esimerkissä 4, asemesta käytettiin 95 g samaa väriainetta ja monomeeriseosta, joka sisälsi 3 g styreeniä ja 2 g butyyliakrylaattia tässä tapauksessa. Saadun tuotteen (99 g) painosta 95 % sisälsi TiO_2 ja 5 % kopolymeeriä.

Esimerkki 6

20 g metyyylimetakrylaattia esimerkistä 4 korvattiin monomeeriseoksella, jossa oli 14,4 g styreeniä ja 5,6 g akrylonitriiliä. Saatiin 80 g tuotetta, jonka painosta oli 88 % TiO_2 ja 12 % kopolymeeriä.

Esimerkit 7-14

Ryhmät, jotka sisältävät 80 g erilaisia väri- tai täyteaineita ja 20 g styreeniä, saatettiin reagoimaan samoin kuin on kuvattu esimerkissä 2. Erilaiset kiinteät aineet on identifioitu taulukossa 1. Taulukosta nähdään myös saatujen tuotteiden saannot perustuen summaan, joka käsittää 80 g väri- tai täyteainetta ja 20 g käytettyä styreeniä, sekä tuotteen polystyreenipitoisuuksiin ja analyttisesti määritettyyn väri- tai täyteaineeseen.

Taulukko 1

Esimerkki	Väri- tai täyteaine	Tuotteen saanto %	Väri- tai täyteaine % painosta	Polystyreeni-sisältö % painosta
7	ZnO, vähintään 99 %	99	81	19
8	Al ₂ O ₃ , standardisoitu	94	82	18
9	CaCO ₃ , vähintään 99 %	93	83	17
10	MgO, vähintään 97 %	98	81	19
11	CdS(Se)-väriaine	97	80,5	19,5
12	Cr ₂ O ₃ -väriaine	98,5	80	20
13	α-Fe ₂ O ₃ -väriaine	100	80	20
14	Magn. γ-Fe ₂ O ₃ -väriaine	95	82	18

Esimerkki 15

870 g TiO₂ (rutiin, epäorgaanisesti käsitelty aluminiumoksidilla, "titaanidioksidi A") dispendoitiin varovasti 2 litraan vettä ja tyypeä johdettiin suspensioon. 130 g styreeniä ja 40 g natriumalkyyli-sulfonaattia (C₁₂-C₁₈ alkyylit) lisättiin voimakkaasti sekoittaen samalla kun tyyppi lopetettiin. 2,5 g NaHSO₃ sisältävä vesipitoinen liuos lisättiin tipoitain 50°C:ssa, ja sen jälkeen sekoitettiin 6 tuntia samassa lämpötilassa. Lopuksi seos vietiin sekoittaen vesipitoiseen Al₂(SO₄)₃-liuokseen. Eristämällä, pesemällä ja kuivaamalla saatiin 990 g tuotetta, jonka painosta 87 % sisälsi TiO₂ ja 13 % polystyreeniä, ja josta käytettiin nimitystä "titaanidioksidi B" tai lyhyesti TiO₂ B.

995 g tuotetta, jonka painosta 91 % sisälsi TiO₂ ja 9 % polystyreeniä, ja josta käytettiin nimitystä "titaanidioksidi C" tai lyhyesti TiO₂ C saatiin samalla menetelmällä 910 g:sta titaanidioksidi A:ta ja 90 g:sta styreeniä.

995 g tuotetta, jonka painosta 98 % sisälsi TiO₂ ja 2 % polystyreeniä ja josta käytettiin nimitystä "titaanidioksidi D" tai lyhyesti TiO₂ D, saatiin samalla menetelmällä 980 g:sta titaanidioksidi A:ta ja 20 g:sta styreeniä.

Ryhmät, jotka sisälsivät 1000 g ABS-kopolymeeriä, sekoitettiin erikseen 1 tunti seuraavien ainemäärien kanssa: 50 g titaanidioksidi A, 100 g titaanidioksidi A, 57,7 g TiO_2 B (≈ 50 g TiO_2 , ilmaistuna titaanidioksidi A:n komponenttina), 110 g TiO_2 C (≈ 100 g TiO_2 , ilmaistuna titaanidioksidi A:n komponenttina), 51 g TiO_2 D (≈ 50 g TiO_2 , ilmaistuna titaanidioksidi A:n komponenttina) ja 102 g TiO_2 D (≈ 100 g TiO_2 , ilmaistuna titaanidioksidi A:n komponenttina), jolloin muodostui seoksia, jotka vaivattiin kahdesti 190°C :ssa Reifenhauser S 30 ruuvisuulakevaivatut säikeet granuloitiin ja muokattiin injektio, josta muodostettiin standardikoenäytteet 215°C :ssa Arburg 200 S injektio-koneessa. Yhdellä ryhmän viidestä standardikoenäytteestä testattiin uurteiden iskun kestävyys DIN 53 453 mukaisesti, kun taas toisella ryhmällä viidestä koenäytteestä testattiin murtovenymä DIN 53 455 mukaan. Ei-värjättyjen ABS-kopolymeerien standardikoelevyjä käytettiin vertailuun, joka suoritettiin samalla menetelmällä. Koetulokset on esitetty taulukossa 2 viiden testin keskimääräisinä arvoina.

Taulukko 2

	Murtovenymä ϵ_R [%]	Uurteiden iskun- kestävyys a_K [$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$]
ABS, värjäämätön:vertailu	6,6	10,3
ABS + 5,00 % painosta titaanidioksidi A:ta	4,6	6,3
ABS + 5,75 % painosta TiO_2 B	8,4	9,2
ABS + 5,50 % painosta TiO_2 C	7,2	8,7
ABS + 5,10 % painosta TiO_2 D	5,6	6,2
ABS + 10,0 % painosta titaanidioksidi A	4,4	4,8
ABS + 11,5 % painosta TiO_2 B	7,9	9,6
ABS + 11,0 % painosta TiO_2 C	4,7	9,0
ABS + 10,2 % painosta TiO_2 D	4,9	5,2

Esimerkki 16

Seuraten toimenpidettä esimerkissä 1, 94 g TiO_2 -väriainetta (käsittämätön rutiili "titaanidioksidi E") voimistettiin styreenin kopolymeerillä ja butyyliakrylaatilla (painojen suhde 50:50). Saatiin 99 g tuotetta, jonka painosta 94,5 % sisälsi TiO_2 ja 5,5 % kopolymeeriä. Tuote hienonnettiin sitten höyrysuihkulla (TiO_2 I). Seuraten esimerkin 1 menetelmää, 90 g TiO_2

(titaanidioksidi E) voimistettiin vinyyliasetaatin kopolymeerilla ja akryylihapolla (painojen suhde 70:30). Saatiin 98 g tuotetta (TiO_2 II), jonka painosta 91 % käsitti TiO_2 ja 9 % kopolymeeria.

Ryhvät, jotka sisälsivät 100 ml 15 % nitroselluloosaliuosta butyyliasetaatissa, jauhettiin erikseen 4 tuntia kuulamylyssä seuraavien aine-
määrien kanssa: 20 g titaanidioksidi E, TiO_2 I ja TiO_2 II, jolloin muodostui lakkoja.

Yhtä suuret määrät kolmea lakkaa kaadettiin kartionmuotoisiin sedimentoitumisastioihin ja väriaineen sedimentaatio määritettiin 24 tunnin kuluttua.

	<u>Sedimentaation korkeus 24 tunnin kuluttua (mm)</u>
Lakka, joka sisältää titaanidioksidi E:tä	10
Lakka, joka sisältää TiO_2 I	5,5
Lakka, joka sisältää TiO_2 II	8

Sen lisäksi, että oli selvästi pienentynyt tendenssi väriaineiden TiO_2 I ja TiO_2 II sedimentaatioon, huomattiin, että väriaineet TiO_2 I ja II, sitten kun ne olivat sedimentoituneet, voitiin sekoittaa jälleen paljon nopeammin ja helpommin kuin titaanidioksidi E vertailuesimerkissä.

On huomattavaa, että nopea erittely ja esimerkit ilmaistaan valaisevilla esimerkeillä ilman rajoitusta ja että voidaan tehdä erilaisia muunnelmia ja vaihteluja poikkeamatta kyseisen keksinnön luonteesta ja puitteista.

Patenttivaatimukset:

1. Valmistusmenetelmä epäorgaaniselle väri- tai täyteaineelle, joka on voimistettu orgaanisella polymeerillä, käsittäen yhteyden väri- tai täyteaineeseen, jossa on ainakin yksi orgaaninen vinyylimonomeeri vesipitoisessa faasissa emulgoivan ja pelkistävän aineen läsnäollessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vinyylimonomeeri on perusteellisesti polymerisoituva vinyylimonomeeri.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vinyylimonomeeri käsittää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää 1,3-butadieenin, 2-metyyli-1,3-butadieenin, 2-kloori-1,3-butadieenin, styreenin, alfa-metyyli-styreenin, (meth)akryylihapon, (meth)akrylaatin, (meth)akryyliamidin, (meth)-akrylonitriilin, vinyyliesterin, vinyylieetterin, vinyliketonin, allyyliyhdisteen, vinylikloridin ja vinyylideenikloridin.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa emulgoiva aine sisältää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää anioniaktiivisia, ei-ionisoituvia ja kationiaktiivisia emulgoivia aineita.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa käytettävä emulgoiva aine on määrältään 0,5-200 % painosta, perustuen väri- tai täyteaineen sekä monomeerin summaan.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa emulgoiva aine käsittää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää alkyylisulfonaatin, alkyyliaryylisulfonaatin, alkyylisulfaatin, etoksyloidun alkyylifenolin, rasvaisen alkoholin ja lauryylidimetyyllibentsyyliammoniumkloridin.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa käytetyn väri- tai täyteaineen painon suhde monomeeriin tai monomeeriseokseen on suunnilleen suhteiden 1000:1 ja 1:4 välillä.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa voimistaminen suoritetaan lämpötilassa 10-100°C.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa voimistaminen suoritetaan inertissä kaasuatmosfäärissä.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa voimistavan aineen sisältävä vesipitoinen liuos sekoitetaan vesiliukoisen epäorgaanisen suolan kanssa, jolloin voimistunut tuote saostuu.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vesipitoisen faasin vesimäärä on noin 30 %:sta useaan tuhanteen prosenttiin painosta, perustuen väri- tai täyteaineen sekä monomeerin kokonaispainoon.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa pelkistävä aine käsittää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää sulfiitteja, sulfideja, vetysulfiitteja, pyrosulfiitteja, ditioniitteja, tiosulfaatteja, rikkidioksidin, formaldehydisulfoksyalaatin, hydroksyyliamiinin, hydratsiinin, hypofosfiitteja, askorbiinihapon, Fe(II)yhdisteitä ja dodecylmerkaptaanin.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa pelkistävää ainetta on noin 0,05-1 % painosta perustuen väri- tai täyteaineen sekä monomeerin määrään.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa väri- tai täyteaine käsittää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , MgO , kromioksidin, rautaoksidin ja kadmiumväriaineen.

15. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa väri- tai täyteaine käsittää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , MgO , kromioksidin, rautaoksidin ja kadmiumväriaineen, emulgoiva aine käsittää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää alkyylisulfonaatin, alkyyliaryylisulfonaatin, alkyylisulfaatin, etoksyloidun alkyylifenolin, rasvaisen alkoholin ja laurylidimetyylibentsyyliammoniumkloridin ja käytetään noin 2-10 % perustuen väri- tai täyteaineen sekä monomeerin painoon, voimistaminen suoritetaan inertissä kaasuatmosfäärissä noin 20-80 °C:n lämpötilassa väri- tai täyteaineen painon suhteen monomeeriin ollessa suunnilleen suhteiden 100:1 ja 1:1 välillä, vesifaasin vesimäärä on noin 50-800 % väri- tai täyteaineen sekä monomeerin painosta, pelkistävä aine sisältää ainakin yhden jäsenen ryhmästä, joka sisältää sulfiitteja, sulfideja, vetysulfiitteja, pyrosulfiitteja, ditioniitteja, tiosulfaatteja, rikkidioksidin, formaldehydisulfoksyalaatin, hydroksyyliamiinin, hydratsiinin, hypofosfiitteja, askorbiinihapon, Fe(II)yhdisteitä ja dodecylmerkaptaanin ja sitä on noin 0,05-1 % painosta, joka perustuu väri- tai täyteaineeseen sekä monomeeriin, ja voimistettun tuotteen sisältävä vesiliuos sekoitetaan vesiliukoisen epäorgaanisen suolan kanssa, jolloin voimistettu tuote saostuu.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen epäorgaaninen väri- tai täyteaine, joka on voimistettu noin 0,1-400 % väriaineen painosta, käyttäen ainakin yhtä vinyylimonomeeria, joka on valittu seuraavista ryhmistä: 1,3-butadieeni, 2-metyyli-1,3-butadieeni, 2-kloori-1,3-butadieeni, styreeni, alfametyylistyreeni, (meth)akryylihapo, (meth)akryyliamidi, (meth)akrylonitriili, vinyyliesteri, vinyylieetteri, vinyyliketoni, allyyliyhdiste, vinyylikloridi ja vinyylideenikloridi.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukaisen epäorgaanisen väri- tai täyteaineen sisältävä muovi tai lakka.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av oorganiska pigment eller fyllmedel ympade med en organisk polymer, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar kontaktande av pigmentet eller fyllmedlet med åtminstone en organisk vinylmonomer i vattenhaltig vätska närvaro av ett emulgeringsmedel och ett reducerande medel.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vinylmonomeren är en radikalt polymeriserbar vinylmonomer.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vinylmonomeren omfattar åtminstone en förening vald från gruppen bestående av 1,3-butadien, 2-metyl-1,3-butadien, 2-klor-1,3-butadien, styren, alfa-metylstyren, (met)akrylsyra, ett (met)akrylat, (met)akrylamid, (met)akrylonitril, en vinylester, en vinyleter, en vinylketon, en allylförening, vinylklorid och vinylidenklorid.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att emulgeringsmedlet omfattar åtminstone en medlem ur gruppen bestående av anjoniskt aktiva, joniskt inaktiva och katjoniskt aktiva emulgeringsmedel.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att emulgeringsmedlet används i mängder från ca. 0,5 till 200 vikt-%, baserat på totala summan pigment eller fyllmedel plus monomer.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett dylikt emulgeringsmedel omfattar åtminstone en medlem vald från gruppen bestående av ett alkylsulfonat, alkylarylsulfonat, alkylsulfat, etoxilerad alkylfenol, fettalkohol och lauryldimetylbensylammoniumklorid.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att viktförhållandet pigment eller fyllmedel till använd monomer eller monomerblandning ligger mellan 1000:1 och 1:4.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ympandet utföres vid en temperatur i området från ca. 10 till 100°C.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ympandet sker i en inert gasatmosfär.

10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenhaltiga lösningen, som innehåller den ympade produkten, blandas med ett vattenlösligt oorganiskt salt, varvid den ympade produkten utfälls.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattenhalten i vattenfasen är från 30 % till flera tusen % per vikt,

baserat på totala vikten pigment eller fyllmedel plus monomer.

12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reduceringsmedlet omfattar åtminstone en medlem vald från gruppen bestående av sulfiter, sulfider, vätesulfiter, pyrosulfiter, ditioniter, tiosulfater, svaveldioxid, formaldehydsulfoxylat, hydroxylamin, hydrazin, hypofosfiter, ascorbinsyra, Fe(II)-föreningar och dodecylmerkaptan.

13. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reduceringsmedlet är närvarande i en mängd av ca. 0,05-1 vikt-%, baserat på pigment eller fyllmedel plus monomer.

14. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet eller fyllmedlet omfattar åtminstone en medlem vald från gruppen bestående av TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , MgO , kromoxid, järnoxid och kadmium pigment.

15. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet eller fyllmedlet omfattar åtminstone en medlem vald från gruppen bestående av TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , MgO , kromoxid, järnoxid och kadmium pigment, att emulgeringsmedlet omfattar åtminstone en medlem vald från gruppen bestående av ett alkylsulfonat, alkylarylsulfonat, alkylsulfat, etoxilerad alkylfenol, fettalkohol och lauryldimetylbensylammoniumklorid och används i en mängd av ca. 2-10 %, baserat på vikten av pigment eller fyllmedel plus monomer, att ympningen sker i en inert gasatmosfär vid en temperatur av ca. 20-80°C i ett viktförhållande pigment eller fyllmedel till monomer mellan ca. 100:1 och 1:1, att vattenhalten i vattenfasen är från ca. 50 till 800 % av vikten pigment eller fyllmedel plus monomer, att reduceringsmedlet omfattar åtminstone en medlem vald från gruppen bestående av sulfiter, sulfider, vätesulfiter, pyrosulfiter, ditioniter, tiosulfater, svaveldioxid, formaldehydsulfoxylat, hydroxylamin, hydrazin, hypofosfiter, ascorbinsyra, Fe(II)-föreningar och dodecylmerkaptan och är närvarande i en mängd av 0,05 till 1 % per vikt och baserat på pigment eller fyllmedel plus monomer, och att den vattenhaltiga lösningen innehållande den ympade produkten blandas med ett vattenlösligt oorganiskt salt, för att därvid utfälla den ympade produkten.

16. Oorganiskt pigment eller fyllmedel enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att till detsamma ympats ca. 0,1-400 % av pigmentvikten av åtminstone en vinylmonomer vald från gruppen bestående av 1,3-butadien, 2-metyl-1,3-butadien, styren, alfa-metylstyren, (met)akrylsyra, ett (met)akrylat, (met)akrylamid, (met)akrylonitril, en vinylester, en vinyl-eter, en vinylketon, en allylförening, vinylklorid och vinylidenklorid.

17. Plast eller lack innehållande ett oorganiskt pigment eller fyllmedel enligt patentkravet 16.



Missing part