

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 951205 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 951205

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 23/00
C08K 3/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 15.03.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 15.03.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 16.09.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

15.03.1994 FR 9403121

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay & Cie, 33, Rue du Prince Albert, 1050 Bruxelles, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dewitt, Roland, Belgium, BELGIA, (BE)

2 • Van Weynbergh, Jacques, Belgium, BELGIA, (BE)

3 • Timmermans, Jean-Pierre, Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pigmentoitu polyolefiinipohjainen koostumus ja menetelmä muovattujen tuotteiden valmistamiseksi tästä koostumuksesta
Pigmenterad polyolefinbaserad komposition och förfarande för framställning av formade produkter från denna komposition

Pigmentoitu polyolefiinipohjainen koostumus ja menetelmä muovattujen tuotteiden valmistamiseksi tästä koostumuksesta

5 Tämä keksintö koskee polyolefiinipohjaista, pigmenttiä sisältävää seosta, joka sisältää epäorgaanista pigmenttiä, erityisesti väriltään keltaista. Se koskee myös tästä seoksesta muovattuja tuotteita, erityisesti letkuja.

10 Pigmentillä tarkoitetaan jauhemaista ainetta, jolla on voimakas värjäävyys ja/tai himmeyttä lisäävä kyky ja joka on yleensä värjättävään aineeseen liukenematon.

Yleensä on tunnettua käyttää valkoista titaanidioksidia muovimateriaalien himmentimeksi ja lisätä siihen usein orgaanista pigmenttiä halutun värin aikaansaamiseksi. Eriväristen, esimerkiksi keltaisten muovimateriaalien valmistamiseksi JP-patenttihakemuksessa nro 75/73 940 on jo ehdotettu titaanidioksidin ja keltaisen pigmentin seoksen käyttöä. Itse asiassa tässä patenttihakemuksessa valmistetaan esiseos, jonka tarkoitus on värjätä polyetyleenä sekoittamalla 1 000 g titaanidioksidia, 400 g "Titan Yellow":ksi kutsuttua tuotetta, 100 g dispersanttia ja 700 g polyetyleenä.

25 Tässä tunnetussa seoksessa tarvitaan keltaisen seoksen valmistamiseksi suhteellisen suuri määrä voimakkaan keltaista pigmenttiä (sillä se laimenee valkoisella titaanidioksidilla). Nämä keltaiset, markkinoilla olevat pigmentit ovat yleensä kalliita.

30 Esiseoksen käyttämisellä, kuten sitä edellä kuvattiin polyetyleenin värjäämiseksi, on lisäksi se haittapuoli, että kun se sekoitetaan koskemattomaan polyetyleeniin lopullisen seoksen valmistamiseksi - yleensä granulointiprosessissa suulakepuristuksen aikana - se aiheuttaa nopeasti käytetyn seoksen kanssa kosketuksiin joutuvan laitteiston osien kulumista. Erityisesti granulointivaiheissa

suulakepuristuksen aikana se aiheuttaa voimakasta kulumista hammaspyöräpumpussa, jonka tarkoitus on syöttää seosta suulakepuristimeen suurella nopeudella, sekä suulakepuristimen ruuvien sekoitusvyöhykkeiden voimakasta kulumista.

5 Kulumista tapahtuu myös, kun näin saatua lopullista seosta käytetään muovattujen tuotteiden valmistusprosessissa esimerkiksi suulakepuristuksella, suulakepuristus-puhalluksella, suulakepuristus-lämpömuovauksella tai ruiskutuksella. Tällainen laitteiston kuluminen edellyttää laitteiston

10 uusimista usein, mikä ei teollisuuden kannalta ole hyväksyttävää.

Keksintö korjaa nämä haittapuolet ja tarjoaa uuden polyolefiinipohjaisen seoksen, joka sisältää epäorgaanista pigmenttiä, joka ei aiheuta laitteiston kulumista, kun

15 sitä käytetään esimerkiksi suulakepuristusprosessissa. Keksinnön toinen tavoite on alentaa mahdollisimman paljon voimakasvärisen pigmentin pitoisuutta tässä seoksessa ja kuitenkin säilyttää värisävy ja sen himmeys. Keksinnön tarkoitus on myös tarjota pigmenttiä sisältävä seos, jonka

20 väri on lämpöä ja UV-säteilyä kestävä.

Tämän takia keksintö koskee polyolefiinipohjaista pigmenttiä sisältävää seosta, jolle on tunnusomaista, että se sisältää 100 paino-osaa kohti polyolefiineja 0,01 - 5 paino-osaa epäorgaanista pigmenttiä, joka on seosfaasi

25 titaani-, antimonioksidia sekä muuta metallioksidia, joka on valittu joukosta, johon kuuluvat barium-, nikkeli-, kromi- ja mangaanioksidit. Näiden muiden metallien joukosta parhaita ovat nikkeli ja kromi. Nikkeli sopii erityisen hyvin.

30 Oksidien seosfaasilla tarkoitetaan oksidien tiukkaa seosta, joka voidaan esimerkiksi valmistaa lämpökäsittelyllä useiden oksidien seoksesta hyvin korkeassa lämpötilassa, mutta alle näiden oksidien sulamispisteen. Näitä tiukkoja seoksia kutsutaan myös "sekaoksiksi", jotka

35 eroavat oksidien fysikaalisista seoksista, joita on val-

mistettu esimerkiksi sekoittamalla mekaanisesti useita oksideja huoneenlämpötilassa.

Keksinnön mukaisen seoksen epäorgaanisen pigmentin rakenne on "rutiili" kiderakenne.

5 Keksinnön mukaisen seoksen epäorgaaninen pigmentti sisältää yleensä ainakin 35 % painosta titaania, erityisesti ainakin 42 % painosta, ainakin 47 %:n titaanipitoisuudet painosta ovat suositeltuja.

10 Pigmentti sisältää tavallisesti ainakin 1 % painosta antimonia, erityisesti ainakin 2 % painosta, vähintään 4,5 % pitoisuudet ovat kaikkein parhaita. Antimonin pitoisuus on korkeintaan 10 % painosta, erityisesti yhtä kuin 8 % painosta, yli 6,5 %:n pitoisuudet ovat erityisen hyviä.

15 Yleensä pigmentti sisältää ainakin 1 % muuta metallia kuin titaania tai antimonia, tarkemmin ottaen ainakin 2 % painosta, vähintään 3 %:n pitoisuudet ovat tavallisimpia. Metallin pitoisuus on tavallisesti korkeintaan 10 % painosta, erityisesti korkeintaan 8 % painosta, yli 5 % pitoisuudet painosta ovat tavallisimpia.

20 Titaani on yleensä titaanidioksidina ja antimoni antimonitrioksidina. Kun metalli on nikkeli, sitä on usein nikkelimonoksidina. Epäorgaaninen pigmentti sisältää tavallisesti lisäksi hivenen natriumia, magnesiumia, fosforia ja rautaa, joiden pitoisuus näissä alkuaineissa ei yleensä ylitä 1 % epäorgaanisen pigmentin painosta.

25 Keksinnön mukaisen seoksen epäorgaaninen pigmentti esiintyy edullisesti partikkelijauheena, jonka raekokoon jakautumaa kuvaa keskimääräinen halkaisija D , joka on mitataan laser-granulometrialla MALVERN^R MSIZER 20 -laitteen avulla ja jota kuvaa seuraava yhtälö:

$$D = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

jossa n_i tarkoittaa halkaisijaltaan D_i :n kokoisten partikkelien painofrekvenssiä.

Halkaisija D on yleensä ainakin yhtäsuuri kuin $0,1 \mu\text{m}$, mieluiten ainakin yhtäsuuri kuin $0,5 \mu\text{m}$, vähintään $0,9 \mu\text{m}$:n suuruiset arvot ovat tavallisimpia, esimerkiksi noin $2 \mu\text{m}$. Halkaisija D ei yleensä ylitä $10 \mu\text{m}$, erityisesti ei $5 \mu\text{m}$, korkeintaan $3,5 \mu\text{m}$:n suuruiset arvot ovat suositeltuja. Raekoon jakautumaa voidaan kuvailla halkaisijalla D_{90} , joka määritellään sellaiseksi, että 90 %:lla epäorgaanisen pigmentin partikkeleista halkaisijan koko on alle D_{90} :n halkaisijan. Tämä halkaisija D_{90} on edullisesti ainakin yhtäsuuri kuin $1 \mu\text{m}$, erityisesti ainakin yhtäsuuri kuin $5 \mu\text{m}$; ainakin $8 \mu\text{m}$:n arvot ovat parhaita, esimerkiksi yhtä kuin noin $10 \mu\text{m}$. Halkaisija D_{90} ei usein ylitä $20 \mu\text{m}$, erityisesti ei $15 \mu\text{m}$, korkeintaan $12 \mu\text{m}$:n arvot ovat edullisimpia. Raekoon jakautuma voidaan määritellä myös halkaisijalla D_{10} , jolle on tunnusomaista, että 10 %:lla epäorgaanisen pigmentin partikkeleista on halkaisija, joka on pienempi kuin halkaisija D_{10} . Tämä halkaisija D_{10} on tavallisesti ainakin yhtäsuuri kuin $0,05 \mu\text{m}$, erityisesti ainakin yhtäsuuri kuin $0,1 \mu\text{m}$, mieluiten yhtäsuuri kuin $0,5 \mu\text{m}$, esimerkiksi yhtäsuuri kuin noin $0,75 \mu\text{m}$. Halkaisija D_{10} on usein korkeintaan $5 \mu\text{m}$, aivan erityisesti korkeintaan yhtäsuuri kuin $0,1 \mu\text{m}$, mieluiten korkeintaan $1 \mu\text{m}$. Halkaisijat D_{90} ja D_{10} , jotka ovat samoja kuin edellä määriteltiin, mitataan laser-granulometrialla MALVERN[®] MSIZER 20 -laitteen avulla.

Useimmissa tapauksissa keksinnön mukaisen seoksen epäorgaanisen pigmentin tiheys, joka on mitattu DIN-normin 53193 (1979) mukaan, on ainakin yhtäsuuri kuin 1g/cm^3 , mieluiten ainakin 2g/cm^3 , ainakin 3g/cm^3 :n arvot ovat tavallisimpia. Tiheys on yleensä korkeintaan yhtäsuuri kuin 10g/cm^3 , erityisesti korkeintaan 8g/cm^3 , korkeintaan 6g/cm^3 arvojen ollessa suositeltavia. Noin $4,5 \text{g/cm}^3$:n tiheys sopii erityisen hyvin.

Toisaalta keksinnön mukaisen seoksen epäorgaaniselle pigmentille on yleensä tunnusomaista, että dispersion pH on ainakin 6, mieluiten ainakin 7, kun seos on valmistettu dispergoimalla 50 g pigmenttiä 1 l:aan vettä DIN-normin 53200 (1978) mukaan; näin mitattu pH ei yleensä ylitä 10, erityisesti ei 9:ää. Noin 8:n arvot ovat osoittautuneet edullisimmiksi.

Epäorgaaninen pigmentti on mieluiten väriltään keltainen.

10 Keksinnön mukaisessa seoksessa erityisen edullisia epäorgaanisia pigmenttejä ovat ne, jotka on valittu kaupallisista SICOTAN[®]-merkkisistä keltaisista pigmenteistä.

 Keksinnön mukaisessa seoksessa käyttökelpoista epäorgaanisia pigmenttejä voidaan valmistaa DE-patenttihakemuksissa nro A1-2 936 746, A1-3 019 172, A1-3 401 347 ja julkaisussa "Nickeltitangelb", Farbe und Lack, vol. 68, nro, 3, sivut 174 - 175 (1962).

 Keksinnön mukaan seos sisältää epäorgaanista pigmenttiä ainakin 0,01 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polyolefiinia. Erityisen tyydyttäviä tuloksia saadaan ainakin 0,03 paino-osalla, ainakin 0,05 paino-osan ollessa edullisimpia. Epäorgaanisen pigmentin määrä on yleensä korkeintaan 5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polyolefiinia. Yli 2 paino-osan määrät ovat parhaita, suositeltavia ovat korkeintaan 0,5:n suuruiset arvot. 0,07 - 0,3 suuruiset määrät ovat erityisen sopivia.

 Keksinnön mukainen seos sisältää myös ainakin yhtä polyolefiinia. Polyolefiinilla tarkoitetaan olefiinien homopolymeerejä ja olefiinien kopolymeerejä yhden tai useamman komonomeerin seassa, jotka alan ammattimies hyvin tuntee, ja niiden seoksia. Olefiinit voidaan valita esimerkiksi 2 - 8 hiiliatomia sisältävistä suoraketjuisista olefiineista, kuten etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, 1-penteeni-, 1-hekseeni ja 1-okteeni. Parhaita olefiineja ovat etyleeni ja propyleeni. Komonomeereiksi voidaan vali-

ta edellä kuvattuja suoraketjuisia olefiineja, haaroittuneita olefiineja, kuten 4-metyylipenteeni, ja 4 - 18 hiiliatomia sisältäviä diolefiineja, kuten 4-vinyylisyklohekseni, disyklopentadieeni, metylen- ja etylidennorborneeni, 1,3-butadieeni, isopreeni ja 1,3-pentadieeni. Parhaita etyleenin komonomeerejä ovat buteeni ja hekseeni; parhaita propyleenin komonomeerejä ovat etyleeni ja buteeni.

Polyolefiini valitaan mieluiten etyleenin homopolymerien ja kopolymerien joukosta, joka sisältää yhtä tai useampaa komonomeeriä. Etyleenin kopolymerien joukosta parhaina pidetään niitä, jotka sisältävät buteenia tai hekseeniä komonomeerinä. Yleensä buteenin ja hekseenin määrä kopolymerissä on ainakin yhtäsuuri kuin 0,01 mooli-%, erityisesti ainakin 0,05 mooli-%, ainakin 0,1 mooli-%:n määrien ollessa edullisimpia. Buteenin tai hekseenin määrä on tavallisesti korkeintaan yhtäsuuri kuin 10 mooli-%, tarkemmin sanottuna korkeintaan yhtäsuuri kuin 5 mooli-%, korkeintaan 3 mooli-%:n määrät ovat suositeltavia. Erityisen toimivia tuloksia saadaan buteenin ja hekseenin määrillä, jotka ovat 0,4 - 1 mooli-%.

Polyolefiinin ominaistiheys ISO 1183 (1987) -normin mukaisesti mitattuna on yleensä ainakin 920 kg/m³, usein ainakin 930 kg/m³, kaikkein edullisimpia ovat arvot ainakin 935 kg/m³. Ominastiheys on usein korkeintaan 960 kg/m³, usein erityisesti korkeintaan 955 kg/m³, suositeltavimpia ovat arvot 950 kg/m³.

Usein polyolefiinille tunnusomainen valuvuusindeksi, joka mitataan 190 °C:ssa 5 kg:n vastuksella ISO-normin 1133 (1991) mukaisesti on ainakin 0,05 g/10 min, erityisesti ainakin 0,1 g/10 min, ainakin 0,2 suuruiset arvot ovat tavallisimpia. Valuvuusindeksi ei yleensä ylitä 10 g/10 min, mieluiten ei 5 g/10 min, korkeintaan 2 g/10 min arvot ovat suositeltavimpia.

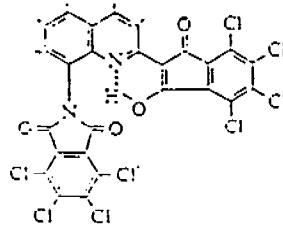
Kun halutaan valmistaa seosta, jonka väri on edeltä määrätty, voi olla tarpeen sekoittaa keksinnön mukaiseen

seokseen lisäksi orgaanista pigmenttiä, joka yleensä sisältää aromaattisia radikaaleja. Se voidaan valita orgaanisista atso-pigmenteistä, joiden kemialliseen rakenteeseen sisältyy ainakin yksi (-N=N-)-ryhmä, metallisista atsoyhdisteistä, jotka sisältävät esimerkiksi -COOH tai -SO₃H-ryhmiä, erityisesti barium- tai kalsium-suoloja, ki-noftalonipigmenteistä, ftalosyaniineista, kinakridiini-

5 tyypisistä pigmenteistä, antrakiniinijohdannaisista, peryleenijohdannaisista, tioindigotyypisistä pigmenteistä.

10 Esimerkkinä monoatsotyypisistä orgaanisista pigmenteistä voidaan mainita bentsimidatsoloni, diatsotyypisistä diarylidit, pyratsolonit ja dianisidiini. Parhaita ovat ki-noftalonityypiset pigmentit. Kinoftalonityyppinen keltainen orgaaninen pigmentti, joka vastaa kaavaa

15



20

sopii erityisen hyvin.

Sekoitettavan orgaanisen pigmentin määrä riippuu halutusta väristä; se on yleensä ainakin 0,01 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polyolefiinia, mieluiten ainakin 0,03

25 paino-osaa, pitoisuudet, jotka ovat ainakin 0,05 ovat edullisimpia. Orgaanisen pigmentin määrä on tavallisesti korkeintaan 5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polyolefiinia, mieluiten korkeintaan 2 paino-osaa, erityisesti 0,5 paino-osaa.

30

Orgaanisen pigmentin sekoittamisella keksinnön mukaiseen seokseen on se etu, että sillä saadaan erilaisia etukäteen määritelttyjä värisävyjä laajalla skaalalla ilman, että tarvitaan suuri määrä orgaanista pigmenttiä, joka on kallista.

Polyolefiinin ja epäorgaanisen pigmentin ja mahdollisesti orgaanisen pigmentin lisäksi keksinnön mukainen seos voi sisältää myös tavanomaisia lisäaineita, kuten stabilisaattoreita (esimerkiksi antasideja, antioksidanteja ja/tai anti-UV-aineita), antistaattisia aineita ja apuaineita ("processing aid"). Kunkin lisäaineen pitoisuus on yleensä pienempi kuin 10 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polyolefiinia.

Lisäaineet, jotka sopivat erityisen hyvin, ovat esimerkiksi pentaerytrityyli-tetrakis(3,5-di-t-butyyl-4-hydroksifenyyli)propionaatti (antioksidanttilisäaine), tris(2,4-dibutyylifenyyli)fosfiitti (antioksidanttilisäaine), meripihkahapon polyesterit n-beetahydroksietyyli-2,2,6,6-tetrametyyli-4-hydroksipiperidiinin kanssa (anti-UV-lisäaine), 2-(2'-hydroksi-3'-t-butyyl-5'-metyylifenyyli)-5-klooribentsotriatsoli (anti-UV-lisäaine), 4,4'-tio-bis(2-t-butyyl-5-metyylifenoli) (antioksidanttilisäaine), kalsiumstearaatti (antasidilistäine), bis(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidinyyli)sebasaatti (anti-UV-aine) ja 2-hydroksi-4-oktoksibentsofenoni (anti-UV-lisäaine).

Keksinnön mukaista seosta voidaan valmistaa millä tahansa sopivalla keinolla. Esimerkiksi yksi tapa valmistaa keksinnön mukaista seosta on lisätä epäorgaaninen pigmentti ja mahdollisesti orgaaninen pigmentti ja/tai tavanomaiset lisäaineet, kuten ne edellä määriteltiin, jauheena polyolefiiniin. Toinen hyvä tapa on sekoittaa polyolefiini epäorgaaniseen pigmenttiin ja mahdollisesti orgaaniseen pigmenttiin ja tavanomaisiin lisäaineisiin, kuten edellä määriteltiin, huoneenlämpötilassa ja sitten sekoittaa ne polymeerin sulamispistettä korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi mekaanisessa sekoittajassa tai suulakepuristimessa.

Ensin voidaan myös valmistaa esiseos, joka sisältää ensimmäistä polyolefiinifraktiota, epäorgaanista pigmenttiä ja mahdollisesti orgaanista pigmenttiä ja/tai tavan-

omaisia lisäaineita, kuten ne edellä määriteltiin, tämä esiseos sisältää runsaasti epäorgaanista pigmenttiä. Epäorgaanisen pigmentin määrä tässä esiseoksessa on yleensä 0,05 - 50 % painosta, mieluiten 0,5 - 40 % painosta, erityisesti 1 - 30 % seoksen painosta. Erityisen suositeltavia ovat seokset, jotka sisältävät 2 - 25 % painosta epäorgaanista pigmenttiä. Tämä esiseos sekoitetaan sitten seoksen rakeiden valmistuksen aikana jäljelle jääneeseen fraktioon.

10 Näiden menetelmien avulla voidaan valmistaa seosta jauheena, joka voidaan sitten granuloida granulaattimuodossa olevan seoksen valmistamiseksi. Granulaatteja valmistetaan tunnetulla tavalla suulakepuristamalla seosta ja leikkaamalla suulakepuristimesta tuleva pötkö granulaateiksi. Granulointiprosessi voidaan suorittaa syöttämällä edeltäkäsinkin valmistettuun polyolefiiniseokseen epäorgaanista pigmenttiä (ja mahdollisesti orgaanista pigmenttiä ja/tai tavanomaisia lisäaineita) ja ottamalla talteen laitteistosta tulevat granulaatit. Eräässä granulointimenetelmän muunnelmassa lisätään esiseos sellaisena kuin se edellä määriteltiin ja toinen osa polyolefiinia suulakepuristimeen.

Mieluiten käytetään seoksia, jotka ovat suulakepuristettuja granulaatteja.

25 Keksinnön mukaisen seoksen ominaistiheys on edullisesti ainakin 925 kg/m^3 , usein ainakin 935 kg/m^3 , arvot ainakin 938 kg/m^3 ovat tavallisimpia ISO 1183 (1987) normin mukaan mitattuna. Ominastiheys on tavallisesti korkeintaan 965 kg/m^3 , erityisesti korkeintaan 960 kg/m^3 , arvot korkeintaan 955 kg/m^3 ovat suositeltavia.

30 Lisäksi keksinnön mukaisen seoksen valuvuusindeksi on tavallisesti ainakin $0,05 \text{ g/10 min}$, erityisesti ainakin $0,1 \text{ g/10 min}$, arvot ainakin $0,2 \text{ g/10 min}$ ovat tavallisimpia mitattuna $190 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa 5 kg kuormituksella ISO 1133 (1991) normin mukaisesti. Valuvuusindeksi ei yleensä ylitä

10 g/10 min, mieluiten ei 5 g/10 min, arvot korkeintaan 2 g/10 min ovat suositeltavia.

5 Keksinnön mukaisella seoksella on se etu, että sitä voidaan valmistaa suulakepuristuksella granulointimenetelmässä tai sitä voidaan käyttää jauheena tai granulaatteina menetelmässä, jossa muovataan tuotteita sulana, aiheuttamatta kulumisilmiöitä, joita edellä kuvattiin. Toinen etu keksinnön mukaisessa seoksessa on se, että sen värjäytyminen on stabiilia eikä se ole herkkä lämpöhajoamiselle eikä 10 UV-säteilyn vaikutuksesta hajoamiselle. Lisäksi keksinnön mukainen seos ei tarvitse värisävyn muuntamiseksi tarkasti kuin pienen määrä orgaanista pigmenttiä.

Keksinnön mukainen seos sopii käytettäväksi klassisissa menetelmissä polyolefiinistä muovattujen tuotteiden valmistamiseksi ja erityisesti suulakepuristuksella, suulakepuristus-puhalluksella, suulakepuristus-lämpömuovauksella ja ruiskutuksella. Se sopii muovattujen tuotteiden valmistamiseen, kuten letkujen, arkkien, levyjen, astioiden, säkkien tai pussien valmistukseen. Se sopii erityisen 20 hyvin letkujen valmistamiseen, etenkin nesteiden kuljettamiseen takoitetuille letkuille, esimerkiksi paineistetulle kaasulle.

Siksi keksintö koskee myös menetelmää keksinnön mukaisesta seoksesta valmistettujen tuotteiden valmistukseen, erityisesti suulakepuristuksella, etenkin nesteiden kuljettamiseen tarkoitettujen letkujen valmistukseen, esimerkiksi paineistetulle kaasulle. 25

Keksintö koskee myös tämän keksinnön mukaisesta seoksesta muovattuja tuotteita, erityisesti letkuja, etenkin nesteiden kuljettamiseen, esimerkiksi paineistetulle kaasulle. 30

Alla olevat esimerkit kuvaavat keksintöä. Näissä esimerkeissä käytettyjen symbolien merkitys, niitä kuvaavat yksiköt ja menetelmät näiden suureiden mittaamiseksi selitetään tässä alla. 35

MI = polyolefiinin tai seoksen valuvuusindeksi ilmaistuna g/10 min 190 °C:ssa 5 kg:n kuormituksella mitattuna ISO 1133 (1991) normin mukaisesti.

5 MVS = polyolefiinin tai seoksen ominaistiheys ilmaistuna kg/m³, mitattuna ISO 1183 (1987) normin mukaisesti

10 CI = pigmentin väri-indeksi ("Colour Index") "Society of Dyers and Colourists", UK (SDC) yhdessä "American Association of Textile Chemists and Colourists", USA (AATCC) käyttämän luokituksen mukaan.

D = epäorgaanisen pigmentin partikkelien keskimääräinen halkaisija µm:nä ilmaistuna, kuten se edellä määriteltiin ja laser-granulometrialla MALVERN^R MSIZER 20 -laitteen avulla mitattuna.

15 D₉₀ = halkaisija µm:inä, joka kuvaa epäorgaanisen pigmentin partikkeleita niin, että 90 %:lla näistä partikkeleista halkaisija on pienempi kuin D₉₀ laser-granulometrialla MALVERN^R MSIZER 20 -laitteen avulla mitattuna.

20 D₁₀ = halkaisija µm:inä, joka kuvaa epäorgaanisen pigmentin partikkeleita niin, että 10 %:lla näistä partikkeleista halkaisija on pienempi kuin D₁₀ laser-granulometrialla MALVERN^R MSIZER 20 -laitteen avulla mitattuna.

Esimerkki 1 (referenssi)

25 Tässä esimerkissä valmistetaan polyolefiinipohjaisesta seosta, joka sisältää epäorgaanisen seosfaasipigmentin sijasta titaanidioksidia. Seos sisältää myös orgaanista pigmenttiä ja tavanomaisia lisäaineita.

Mekaanisessa sekoittajassa sekoitettiin nopeasti huoneenlämpötilassa seuraavat komponentit:

- 30 - 100 paino-osaa etyleenikopolymeeriä, jota käytettiin esimerkissä 1,
 - 0,15 paino-osaa anti-UV-stabilaattoria [2-(2'-hydroksi-3'-t-butyyli,5'-metyylifenyyli)-5-klooribentsotriatso-
 lia],

- 0,15 paino-osaa anti-UV-stabilaattoria [bis-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidinyyli)sebasaatti],
- 0,25 paino-osaa antioksidanttistabilaattoria [sisältää 50 % pentaerytrityyli-tetrakis(3,5-di-t-butyyl-4-hydroksifenyyli)propionaattia ja 50 % tris(2,4-di-t-butyylifenyyli)fosfiittia],
- 0,16 paino-osaa antasidistabilaattoria [kalsiumstearaattia],
- 0,27 paino-osaa orgaanista pigmenttiä, jonka CI on "Yellow 138" ja
- 0,018 paino-osaa titaanidioksidia.

Tämä seos granuloitiin suulakepuristuksella yksiruuvisessa AXON BX-18-tyyppisessä suulakepuristimessa, joka sisälsi yhden suppilon ja 4 vyöhykettä vastaavasti lämpötiloissa 165, 210, 210, 205 ja 185 °C. Suulakepuristimen ruuvin pyörimisnopeus nousi 125 krs/min. Granulointiolosuhteet olivat sellaiset, että tuotettiin noin 2 kg granulaattia tunnissa.

Esimerkki 2 (keksinnön mukainen)

Tässä esimerkissä valmistettiin polyolefiinipohjaista seosta, joka sisälsi keltaista epäorgaanista pigmenttiä seosfaasina titaani-, nikkeli- ja antimonioksideita sekä orgaanista pigmenttiä sekä tavanomaisia lisäaineita.

Toistetaan esimerkin 1 vaiheet ja sekoitetaan:

- 100 paino-osaa etyleenin kopolymeeriä, joka sisältää 0,8 mooli-% buteenia ja sen MI on 0,8 g/10 min ja MVS 943 kg/m³,
- 0,25 paino-osaa anti-UV-stabilaattoria [2-hydroksi-4-oktoksibentsofenoni],
- 0,15 paino-osaa antioksidanttistabilaattoria [4,4'-tio-bis(2,2-t-butyyl-5-metyylifenolia)],
- 0,16 paino-osaa antasidistabilaattoria [kalsiumstearaatti],

- 0,10 paino-osaa orgaanista pigmenttiä, jonka CI on "Yellow 138", ja

- 0,25 paino-osaa keltaista epäorgaanista SICOTAN^R K1011 pigmenttijauhetta titaani-, nikkeli- ja antimonioksidien seosfaasina, joka sisältää 47,9 % painosta titaania, 5,4 % painosta antimonia ja 3,9 % painosta nikkeliä.

Saatujen granuloiden MI on 0,85 g/10 min ja MVS 945 kg/m³.

Kulumisilmiöitä ei havaittu.

10 **Esimerkki 3 (referenssi)**

Tässä esimerkissä valmistettiin polyolefiinipohjaista seosta, joka sisälsi epäorgaanisen pigmentin sijasta seosfaasina titaanidioksidia. Seos sisälsi myös orgaanista pigmenttiä ja tavanomaisia lisäaineita.

15 Toistettiin esimerkin 1 vaiheet ja sekoitettiin:

- 100 paino-osaa esimerkissä 3 käytettyä etyleenin kopolymeeriä,

- 0,20 paino-osaa anti-UV-stabilaattoreita [2-(2'-hydroksi-3'-t-butyyli-5'-metyylifenyyli)-5-klooribentstriatso-
20 lia],

- 0,15 paino-osaa anti-UV-stabilisaattoria [bis(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidinyyli)sebasaattia],

- 0,25 paino-osaa antioksidanttistabilaattoria [joka sisältää 50 % pentaerytrityyli-tetrakis(3,5-di-t-butyyli-4-
25 hydroksifenyyli)propionaattia ja 50 % tris(2,4-di-t-butyyli-
lifenyyli)fosfiittia],

- 0,10 paino-osaa antasidistabilaattoria [kalsiumstearaattia],

- 0,30 paino-osaa orgaanista pigmenttiä, jonka CI on "Yellow 138" ja
30

- 0,030 paino-osaa titaanidioksidia.

Esimerkki 4 (keksinnön mukainen)

Tässä esimerkissä valmistettiin polyolefiinipohjaista seosta, joka sisälsi epäorgaanista keltaista pig-

menttiä titaani-, kromi- ja antimonioksidin seosfaasina, sekä orgaanista pigmenttiä ja tavanomaisia lisäaineita.

Toistettiin esimerkin 1 vaiheet ja sekoitettiin:

- 5 - 100 paino-osaa etyleenin kopolymeeriä, joka sisälsi 0,4 mooli-% buteenia ja jonka MI on 0,45 g/10 min ja jonka MVS on 949 kg/m³,
- 0,20 paino-osaa anti-UV-stabilaattoria [meripihkahapon polyesteri n-beetahydroksietyyli-2,2,6,6-tetrametyyli-4-hydroksipiperidiinin kanssa]
- 10 - 0,15 paino-osaa anti-UV-stabilaattoria [2-(2'-hydroksi-3'-t-butyyl-5'-metyylifenyyli)-5-klooribentstriatso-
lia],
- 0,25 paino-osaa antioksidanttistabilaattoria [joka sisältää 50 % pentaerytrityyli-tetrakis(3,5-di-t-butyyl-4-
15 hydroksifenyylipropionaattia ja 50 % tris(2,4-di-t-butyyl-
lifenyyli)fosfiittia],
- 0,10 paino-osaa antasidistabilaattoria [kalsiumstearaat-
tia],
- 0,20 paino-osaa orgaanista pigmenttiä, jonka CI on
20 "Yellow 138" ja
- 0,076 paino-osaa keltaista epäorgaanista SICOTAN^R K2011 pigmenttiä titaani-, kromi- ja antimonioksidien seosfaasi-
na, jonka raekoon jakautuma määräytyy keskimääräisellä
halkaisijalla D, joka on 0,75 µm, halkaisijalla D₉₀, joka
25 on 9,79 µm ja halkaisijalla D₁₀, joka on 0,75 µm.

Näin saatujen granulaattien MI on 0,47 g/10 min ja MVS 953 kg/m³.

Kulumisilmiöitä ei havaittu.

Esimerkki 5 (keksinnön mukainen)

- 30 Tässä esimerkissä valmistettiin polyolefiinipoh-
jaista seosta, joka sisälsi epäorgaanista keltaista pig-
menttiä titaani-, nikkeli- ja antimonioksidin seosfaasina,
sekä orgaanista pigmenttiä ja tavanomaisia lisäaineita.

Toistettiin esimerkin 1 vaiheet ja sekoitettiin:

- 100 paino-osaa etyleenin kopolymeeriä, joka sisälsi 1 mooli-% hekseeniä ja jonka MI on 1 g/10 min ja MVS 939 kg/m³,
- 5 - 0,25 paino-osaa anti-UV-stabilaattoria [2-hydroksi-4-oktoksibentsofenonia],
- 0,15 paino-osaa antioksidanttistabilaattoria [4,4'-tio-bis(2-t-butyyl-5-metyylifenolia)],
- 0,10 paino-osaa epäorgaanista pigmenttiä, jonka CI on "Yellow 138" ja
- 10 - 0,25 paino-osaa keltaista epäorgaanista SICOTAN^R K1011 pigmenttiä titaani-, nikkeli- ja antimonioksidien seosfaasina.

Saatujen granulaattien MI on 0,85 g/10 min ja MVS 943 kg/m³.

- 15 Kulumisilmiöitä ei havaittu.

Patenttivaatimukset

1. Polyolefiinipohjainen pigmenttiä sisältävä seos,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää 100 paino-osaa
5 kohti polyolefiineja 0,01 - 5 paino-osaa epäorgaanista
pigmenttiä seosfaaseissa titaanin, antimoinin ja jonkin
muun metallin kanssa, joksi on valittu barium, nikkeli,
kromi tai mangaani.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n -
10 n e t t u siitä, että tämä muu metalli on nikkeli.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos,
t u n n e t t u siitä, että epäorgaanisella pigmentillä
on kiteinen, "rutiili" rakenne.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen mene-
15 telmä, t u n n e t t u siitä, että epäorgaaninen pig-
mentti sisältää 35 - 60 paino-% titaania, 1 - 10 paino-%
antimonia ja 1 - 10 paino-% muuta metallia.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen seos,
t u n n e t t u siitä, että epäorgaaninen pigmentti on
20 väriltään keltainen.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että epäorgaaninen pigmentti valitaan
kaupallisten keltaisten SICOTAN[®]-pigmenttien joukosta.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen seos,
25 t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi 100 pai-
no-osaa kohti polyolefiineja 0,01 - 5 paino-osaa orgaanis-
ta pigmenttiä.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen seos,
t u n n e t t u siitä, että polyolefiini valitaan etylee-
30 nin homopolymeerien ja kopolymeerien joukosta, jotka si-
sältävät yhtä tai useampaa komonomeeria, jonka ominaisti-
heys (ISO 1183 - 1987 normin mukaan) on 920 - 960 kg/m³ ja
jonka valuvuusindeksi mitattuna 190 °C:ssa 5 kg:n kuormi-
tuksella (ISO 1133 - 1991 normin mukaan) on 0,05 - 10 g/10
35 min.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että polyolefiini on etyleenin kopoly-
meeri, joka sisältää 0,01 - 10 mooli-% komonomeeriä, joksi
on valittu buteeni tai hekseeni.

5 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen seos,
t u n n e t t u siitä, että se on suulakepuristettuina
granulaatteina.

11. Menetelmä muovattujen tuotteiden valmistamiseksi
jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mukaisesta seoksesta.

10 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että se sopii letkujen valmistami-
seen, jotka on tarkoitettu paineistetun kaasun kuljettami-
seen.