(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 932463 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 932463

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D 1/00
C09D 4/00
C09D 5/02
C09D 17/00
C08F 2/44

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.05.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.05.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.11.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

29.05.1992 GB 9211420 22.07.1992 GB 9215599

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Tioxide Group Services Limited,** Tioxide House, 137-143 Hammersmith Road London W14 OQL, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Robb, John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • **Decelles, Guy,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Päällystetyt epäorgaaniset hiukkaset
Belagda oorganiska partiklar

Menetelmä päällystettyjen epäorgaanisten partikkelien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av belagda oorganiska partiklar

Tämä keksintö liittyy päällystettyihin epäorgaanisiin partikkeleihin ja erityisesti orgaanisen polymeerikerroksen sisältäviin partikkeleihin.

Epäorgaaniset jauheet, joissa partikkelit ovat orgaanisen polymeerikerroksen kapseloimia, ovat yleisesti tunnettuja. Käyttökelpoinen kapseloituihin epäorgaanisiin jauheisiin liittyvä ominaisuus on se, että kapselointikerroksen arvellaan auttavan epäorgaanisten jauheiden sisällyttämistä polymeeriväliaineisiin, kuten maaleihin ja muoveihin, joissa niitä käytetään pigmentteinä ja täyteaineina. On tärkeää, että kapseloidut partikkelit saadaan dispergoitumaan helposti ja yhtenäisen polymeerikerroksen arvellaan sopivan apukeinoksi partikkelien yhteenkerääntymisen ehkäisyssä.

Tämän keksinnön kohteena on tarjota käyttöön epäorgaanisia partikkeleita, jotka on päällystetty tasaisesti ja kukin erikseen orgaanisella polymeeripäällysteellä.

Lisäksi pigmentoiduissa polymeerikoostumuksissa, esimerkiksi lateksimaaleina tai emulsiomaaleina tunnetuissa nestemäisissä päällystyskoostumustyypeissä, käsittää maalin perusaine kalvoa muodostavasta polymeeristä tai kopolymeeristä ja pigmenttipartikkeleista koostuvan vesipitoisen emulsion. Nämä pigmenttipartikkelit dispergoituvat tavallisesti heikosti ja jäävät polymeeripartikkelien ulkopuolelle jopa silloinkin kun nämä tarttuvat toisiinsa muodostaen kuivan maalikalvon. Näillä maaleilla on lisääntyvää käyttöä, koska ne ovat ympäristön kannalta hyväksyttäviä.

On tunnettua, että lateksimaalin opasiteetti eli peittokyky on jossakin määrin riippuvainen siitä, kuinka tehokkaasti pigmentit on saatu dispergoitua maaliin ja opasiteetti lisääntyy, mikäli pigmenttipartikkeleiden yhteenkerääntyminen voidaan minimoida.

Tunnetuissa pigmenttipartikkelien kapselointimenetelmissä useiden eri polymeerien avulla ei päällysteen yhtenäisyys ja päällystettyjen partikkelien esiintyminen toisistaan erillään ole tavallisesti tyydyttävää ja partikkelien on havaittu olevan yhä merkittävästi yhteenkerääntyneinä.

Vielä yksi tämän keksinnön kohde on tarjota käyttöön päällystyskoostumus, joka käsittää sellaisten epäorgaanisten partikkelien dispersion, jotka ovat päällystettyjä yhtenäisesti ja jokainen erikseen kalvoa muodostavalla polymeerilla, jotta dispersiosta valmistetussa kuivuneessa kalvossa olevien epäorgaanisten partikkeleiden välinen etäisyys saadaan optimoitua.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistettu päällystetty epäorgaaninen jauhe käsittää epäorgaanisesta materiaalista koostuvia orgaanisella polymeerimateriaalilla päällystettyjä partikkeleita, jotka ovat muodostettavissa dispergoimalla epäorgaaniset partikkelit veteen partikkelien isoelektrisen pisteen yläpuolella olevassa pH-arvossa moniemäksisen polymeerisen hapon tai tämän suolan käsittävän dispergointiaineen läsnä ollessa modifioidun isoelektrisen pisteen omaavien partikkeleiden muodostamiseksi, säätämällä dispersion pH arvoon, joka on alle 9 mutta partikkelien modifioidun isoelektrisen pisteen yläpuolella ja polymeroimalla eteenityyppisesti tyydyttymätöntä monomeeria näin valmistetun dispersion läsnä ollessa, jotta mainitut partikkelit saadaan päällystettyä polymeroidulla monomeerilla.

Arvellaan, että tämän keksinnön mukaisesti valmistetut partikkelit käsittävät dispergointiaineesta muodostuvan yhtenäisen sisäpäällysteen, joka toimii avaintekijänä eteenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista muodostetulle ulkokerrokselle tai joka liittyy polymeeripäällykseen polymeroinnin aikana, vaikkakin tämä päällystettyjen partikkelien kuvaus ei ole tarkoitettu rajoittamaan tämän keksinnön suojapiiriä tällä tavoin rakentuneisiin partikkeleihin.

Tämän keksinnön mukaisesti menetelmä päällystettyjen epäorgaanisten partikkelien valmistamiseksi käsittää sen, että suspendoidaan epäorgaanisesta jauheesta koostuvat partikkelit veteen pH-arvossa, joka on korkeampi kuin partikkelien isoelektrinen piste sellaisen dispergointiaineen läsnä ollessa, joka käsittää polymeerisen moniemäksisen hapon tai tämän suolan, sellaisten partikkelien valmistamiseksi, joilla on modifioitu isoelektrinen piste, säädetään dispersion pH-arvo arvon 9 alapuolelle mutta partikkelien modifioidun isoelektrisen pisteen yläpuolelle ja polymeroidaan eteenityyppisesti tyydyttymätön monomeeri näin valmistetun dispersion läsnä ollessa mainittujen partikkelien päällystämiseksi polymeroidulla monomeerilla.

Dispergointiaineet, joiden käyttö tulee tässä keksinnössä kysymykseen, ovat polymeerisia moniemäksisiä happoja tai näiden suoloja ja näihin kuuluvat polysulfonihapot ja niiden suolat, polyfosfonihapot ja niiden suolat ja polykarboksyylihapot ja niiden suolat. Suoloja käytettäessä voivat hapot olla osittain tai täysin neutraloituja ja tyypilliset suolat ovat alkalimetallisuoloja tai ammoniumsuoloja.

Käyttökelpoisiin polysulfonaatteihin kuuluvat lignosulfonaatit ja polystyreenisulfonaatit, kuten polynatrium-4-styreenisulfonaatti.

Dispergointiaine on edullisesti polykarboksyylihappo tai tämän suola ja esimerkkejä tällaisista dispergointiaineista ovat polymaleiinihapot ja niiden suolat, polyakryylihapot ja niiden suolat, substituoidut akryylihappopolymeerit, akryylikopolymeerit ja ak-

ryylikopolymeerien natrium- ja/tai ammoniumsuolat. Akryylihapoista peräisin olevista dispergointiaineista ovat tyyppiesimerkkejä varsinainen polyakryylihappo ja sen natrium- tai ammoniumsuolat sekä akryylihapon kopolymeerit muiden sopivien monomeerien, kuten sulfonihappojohdannaisten, esimerkiksi 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapon, kanssa. Akryylihapon tai substituoidun akryylihapon kanssa polymeroituvat komonomeerit voivat myös sisältää karboksyyliryhmän.

Dispergointiaineiden moolimassa on tavallisesti alueella 1000 - 10 000 ja ne ovat olennaisesti lineaarisia molekyylejä.

Partikkelit, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä, voivat olla minkä tahansa epäorgaanisen jauheen partikkeleita, mutta erityisen huomionarvoisia partikkeleita ovat epäorgaaniset pigmentit, täytepigmentit ja täyteaineet. Nimenomaan epäorgaanisten pigmenttien on havaittu olevan käyttökelpoisimpia ja nämä pigmentit ovat titaanidioksidipigmenttejä, sinkkioksidipigmenttejä, alumiinioksidipigmenttejä, antimonioksideja, bariumpigmenttejä, kalsiumpigmenttejä, zirkoniumpigmenttejä, kromipigmenttejä, rautapigmenttejä ja magnesiumpigmenttejä. Tässä keksinnössä voidaan myös käyttää lisäaineita, täytepigmenttejä ja/tai täyteaineita, kuten silikaa, silikaatteja, aluminaatteja ja erityisesti savimineraaleja. Voidaan myös käyttää pigmenttien ja täytepigmenttien seoksia sekä pigmentteinä mainittujen epäorgaanisten jauheiden ei-pigmenttipitoisia muotoja. Edullisin epäorgaaninen jauhe on titaanidioksidipigmentti, joka on edullisesti rutiilititaanidioksidia.

Partikkelit voivat olla päällystämättömiä, mutta niissä voi myös olla epäorgaaninen päällyste. Voidaan käyttää esimerkiksi titaanidioksidipigmenttejä, jotka on päällystetty silikalla ja/tai alumiinioksidilla. Kaupallisesti saatavilla olevat titaanidioksidipigmentit on tavallisesti päällystetty epäorgaanisilla oksideilla ja tällaiset pigmentit voidaan helposti muuntaa tämän keksinnön mukaisiksi tuotteiksi tässä keksinnössä kuvatulla menetelmällä.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjen partikkelien koko ei ole kriittinen edellyttäen, että voidaan valmistaa pysyvä vesipitoinen partikkelidispersio. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää esimerkiksi titaanidioksidipartikkeleita, joiden keskimääräinen koko on 0,01 mikrometristä noin 5 mikrometriin. Tämän keksinnön mukaisia päällystettyjä epäorgaanisia partikkeleita käytetään kuitenkin usein pigmentteinä. Tämän johdosta partikkelien koko on edullisesti sen suuruinen, että se optimoi niiden pigmenttivaikutuksen. Kun partikkelit ovat pigmenttititaanidioksidia, niiden edullinen koko on 0,1 mikrometristä 0,4 mikrometriin.

Tämän keksinnön mukaisesti epäorgaaniset partikkelit päällystetään eteenityyppisesti tyydyttymättömän monomeerin polymeerilla. Tässä keksinnössä voidaan käyttää mitä tahansa eteenityyppisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on polymeroitavissa vesipitoisessa polymerointijärjestelmässä. On haluttua, että muodostunut polymeeri on liukenematon veteen ja se voidaan tarvittaessa silloittaa sopivalla silloitusaineella. Eteenityyppisesti tyydyttymättömät monomeerit ovat tyypillisesti alifaattisia tai aromaattisia yhdisteitä, jotka sisältävät polymeroitavissa olevan tyydyttämättömän ryhmän, kuten tyydyttymättömiä karboksyylihappoja tai tyydyttymättömiä karboksyylihappoestereitä. Yksi kaksoissidoksen muodostavista hiiliatomeista voi sisältää edullisesti kaksi vetyatomia ja tällaisia yhdisteitä nimitetään vinyylimonomeereiksi. Tyypillisiä käyttökelpoisia monomeereja ovat happamat monomeerit, kuten akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, maleiinihappo tai sen anhydridi, fumaarihappo ja krotonihappo. Voidaan käyttää happomonomeerien estereitä, kuten metyyliakrylaattia, etyyliakrylaattia, metyylimetakrylaattia, butyyliakrylaattia ja etyylimetakrylaattia. Muita monomeereja, jotka voidaan polymeroida päällysteitä muodostaen ovat styreeni, vinyylitolueeni, alfametyylistyreeni, eteeni, vinyyliasetaatti, vinyylikloridi, akryylinitriili ja muut näitä vastaavat yhdisteet. Käyttökelpoisia ovat myös fluoratut monomeerit, kuten fluoratut alkeenit, fluoratut eetterit, fluoratut akryyli- ja metakryylihapot ja näiden esterit tai fluoratut heterosykliset yhdisteet.

Haluttaessa voi myös olla läsnä kahden tai useamman polymeroitavissa olevan monomeerin muodostamaa kopolymeeria.

Yhdessä tämän keksinnön käyttökelpoisessa sovellutusmuodossa epäorgaanisia partikkeleja kapseloiva polymeeri on kalvoa muodostava polymeeri. Tällaisten partikkelien dispersiota voidaan käyttää päällystyskoostumuksena, jossa kapseloiva polymeeri sulautuu yhteen muodostaen kuivuneessa päällysteessä olevan kalvon. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt olosuhteet voidaan säätää tuottamaan tällaisen dispersion suoraan. Tässä keksinnössä termiä "kalvoa muodostava" käytetään kuvaamaan polymeerikoostumusta, joka kykenee sulautumaan yhteen muodostaen yhtenäisen ja epäorgaanisia partikkeleja sisältävän kalvon, kun tämän keksinnön tuotteena olevista päällystetyistä epäorgaanisista partikkeleista koostuva vesipitoinen dispersio levitetään alustalle ja tämän sisältämän veden annetaan haihtua. Niihin kalvoa muodostaviin polymeereihin, joilla epäorgaaniset partikkelit päällystetään tämän keksinnön mukaista sovellutusmuotoa käytettäessä, kuuluvat polymeerit, jotka muodostavat kalvon ympäristön lämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa, esimerkiksi lämpötiloissa, jotka ovat korkeintaan 60 °C. Se vähimmäislämpötila, jossa kalvo muodostuu, on kalvoa muodostavilla polymeereilla kuitenkin edullisesti alle noin 25 °C eikä niitä tämän johdosta

tarvitse lämmittää yhtenäisen kalvon muodostamiseksi normaaleissa ympäristön lämpötiloissa.

Niihin eteenityyppisesti tyydyttymättömiin monomeereihin, joilla on erityistä käyttöä tässä keksinnössä käyttökelpoisten kalvoa muodostavien polymeerien muodostamisessa, kuuluvat esimerkiksi tyydyttymättömät karboksyylihapot ja tyydyttymättömät karboksyylihappoesterit. Tyypillisiä käyttökelpoisia monomeereja ovat metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, butyylimetakrylaatti, vinyyliasetaatti ja vinyyli-isobutyylieetteri.

Kalvoa muodostavat polymeerit voivat käsittää kahden tai useamman monomeerin kopolymeerin, kuten jonkin edellä kuvatun polymeerin, mutta kopolymeeriin voi myös sisältyä monomeerejä, joiden kalvonmuodostuksen vähimmäislämpötila on korkea, kuten styreeni, metyylimetakrylaatti, akrylonitriili, vinyylikloridi ja fluoratut monomeerit.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty monomeeriseos voi sisältää silloitusaineen ja tyypilliset silloitusaineet ovat di- tai polyfunktionaalisia eteenityyppisesti tyydyttymättömiä monomeereja, esimerkiksi etyleeniglykolidimetakrylaatti, etyleeniglykolidiakrylaatti, allyylimetakrylaatti, allyyliakrylaatti, 1,3-butaanidiolidiakrylaatti, divinyylibentseeni tai 1,3-butaanidiolidimetakrylaatti. Silloitusainetta käytettäessä on aineen määrä tavallisesti alueella 1 paino-% - 20 paino-% mainittua ainetta käytetyn monomeerin kokonaispainosta ja silloitusaineen määrä on edullisesti alueella 1-10 paino-% monomeerin painosta.

Tämän keksinnön mukaisesti päällystettyjen partikkelien pinnalla olevan polymeerin määrä voi vaihdella huomattavasti partikkelien käyttötarkoituksen mukaan. Määrä voi olla niin pieni, että polymeeria on ainoastaan yhden molekyylin paksuinen kerros tai polymeerin paino voi olla jopa 200 % päällystämättömien epäorgaanisten partikkelien painosta. Polymeerin paino on tyypillisesti noin 0,1 - noin 100 % päällystämättömän partikkelin painosta, mutta polymeeri edustaa edullisesti ainakin 0,5 paino-%, ja partikkelit, jotka sisältävät 2 paino-% - noin 20 paino-% polymeeria päällystämättömien partikkelien perusteella ilmoitettuna, ovat hyvin käyttökelpoisia.

Kun epäorgaanisia partikkeleja päällystetään kalvoa muodostavalla polymeerilla, joka on aiottu käytettäväksi päällystyskoostumuksissa, niin polymeerin määrä vaihtelee sen mukaan, minkä vaikutuksen sen halutaan saavuttavan lopullisessa kuivuneessa kalvossa. Kun päällystyskoostumuksella on tarkoitus saada aikaan himmeä kalvo, niin epäorgaanisten partikkelien suhde polymeeripäällysteeseen on suurempi kuin silloin, kun päällystyskoostumuksella on tarkoitus saada aikaan kiiltävä kalvo. Kalvon ulkonäköön

vaikuttava tärkeä tekijä on epäorgaanisten partikkelien ja kapseloivan polymeeripäällysteen välinen tilavuussuhde, joka on tavallisesti alueella 1 : 1 - 1 : 25 tilavuusosina ilmoitettuna ja tilavuussuhde on edullisesti alueella 1 : 2 - 1 : 8.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä epäorgaaniset partikkelit dispergoidaan veteen pH-arvossa, joka on partikkelien isoelektrisen pisteen yläpuolella. Isoelektrinen piste on riippuvainen epäorgaanisten partikkelien koostumuksesta, mutta dispersio muodostetaan tavallisesti arvoa 7 korkeammassa pH:ssa. Edullisessa sovellutusmuodossa, jossa epäorgaaniset partikkelit ovat titaanidioksidia, pH on edullisesti alueella 9-11.

Dispersio muodostetaan tässä keksinnössä aiemmin kuvatun dispergointiaineen läsnä ollessa. Partikkelit voidaan lisätä dispergointiaineen liuokseen tai dispergointiaine voidaan lisätä veden ja epäorgaanisten partikkelien seokseen. Seosta ravistellaan millä tahansa sopivalla keinolla riittävän pitkään sen varmistamiseksi, että partikkelit dispergoituvat maksimaalisesti.

Käytetyn dispergointiaineen määrä on tavallisesti alueella 0,05-5 % epäorgaanisen jauheen massassa ja se on edullisesti alueella 0,1-1 %.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistetun lopputuotteen aggregoitumisen vähentämiseksi on suositeltavaa jauhattaa dispersio kaikkien tahansa ennestään olleiden aggregaattien poistamiseksi. Voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa jauhatusmenetelmää, mutta edullista on käyttää pigmenttiteollisuudessa yleisesti käytetyn tyyppistä rullamyllyä.

Dispergointiaine osallistuu vuorovaikutukseen epäorgaanisten partikkelien kanssa ja tämä aiheuttaa partikkelien isoelektrinen pisteen muuttumisen.

Jauhatuksen jälkeen on tarvittaessa edullista lisätä vielä dispergointiainetta. Dispersion pH-arvo säädetään sellaiseen pH-arvoon, että se on arvon 9 alapuolella mutta modifioidun isoelektrisen pisteen arvon yläpuolella. pH säädetään edullisesti 0,5-6 pH-yksikköä modifioidun isoelektrisen pisteen yläpuolella olevaan arvoon ja edullisemmin 3-5 pH-yksikköä isoelektrisen pisteen yläpuolella olevaan arvoon.

Silloin kun epäorgaaniset partikkelit ovat titaanidioksidia, niin dispersion pH-arvo säädetään tavallisesti välille 5-8,5 ja edullisesti välille 6-8,6.

Polymerointi suoritetaan lisäämällä dispersioon yhtä tai useampaa monomeeria valitussa pH:ssa. Monomeeri lisätään tavallisesti veteen tehtynä dispersiona ja tämä mono-

meeridispersio saadaan asianmukaisella tavalla vedestä ja monomeerista koostuvaa seosta sekoittamalla.

Valitun monomeerin silloitusainetta käytettäessä tämä aine lisätään tavallisesti, joskaan ei aina, epäorgaanisten partikkelien dispersioon yhtä aikaa eteenityyppisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa.

On tavallisesti tarpeellista saada polymeroituminen käynnistymään ja käynnistäminen voidaan tehdä asiaankuuluvalla tavalla käyttäen initiaattoria, kuten peroksiyhdistettä, persulfaattia, perasetaattia tai redoxinitiaattoria, esimerkiksi perrikkihapon suolaa tai orgaanista hydroperoksidia tai peroksidia yhdessä sulfiitin, vetysulfiitin, hydrosulfiitin tai metalliformaldehydisulfoksylaatin kanssa. Initiaattori voidaan lisätä missä tahansa sopivassa vaiheessa, esimerkiksi ennen monomeerin lisäystä epäorgaaniseen jauheeseen tai aluksi voidaan lisätä ainoastaan osa vaadittua initiaattorimäärää, minkä jälkeen tarvittava jäljellä oleva määrä tai määrät lisätään yhden tai useamman myöhemmän vaiheen kohdalla. Edullisimmassa menetelmässä initiaattori lisätään erikseen, mutta samanaikaisesti monomeerin kanssa.

Polymerointi voidaan aloittaa vaihtoehtoisesti säteilyttämällä reaktioseosta gammasäteilylähteellä, kuten koboltti-60-säteilylähteellä.

Monomeerin lisäysnopeus epäorgaanisten partikkelien dispersioon voi vaihdella melko laajalla alueella, mutta edullisimmassa menetelmässä monomeerin lisäysnopeus on pienempi kuin se nopeus, jolla polymerointi kuluttaa monomeeria. Tämä menetelmä, jota kutsutaan nimellä "starvaatiopolymerointi", varmistaa sen, että polymeroinnin aikana reaktiokammiossa ei ole olennaisesti lainkaan vapaata polymeeria. Arvellaan, että "starvaatiopolymerointi"menetelmä minimoi sen vapaan polymeerin muodostumisen, joka jää tulematta mukaan epäorgaanisten partikkelien pinnalla olevaan päällysteeseen, ja myötävaikuttaa siihen, että epäorgaanisten partikkelien pinnalle muodostuu yhtenäinen päällyste.

Monomeerien polymerointi suoritetaan tavallisesti korkeahkossa lämpötilassa, esimerkiksi korkeintaan 140 °C:ssa. Tyypillisesti käytetään välillä 30 °C - 100 °C olevaa lämpötilaa ja lämpötila on edullisesti alueella 55 °C - 95 °C. Polymerointi suoritetaan tavallisesti, mutta ei aina, inertissä atmosfäärissä, esimerkiksi inertin kaasun, esimerkiksi typen, suojaavassa atmosfäärissä.

On edullista, että ainakin osa polymeroinnista suoritetaan kohdistamalla epäorgaanisten partikkelien dispersioon ultraäänivärähtelyjen vaikutus.

Silloin kun tämän keksinnön mukaisesti valmistetut tuotteet on tarkoitettu käytettäviksi vesipitoisissa järjestelmissä, on niiden tarkoituksenmukainen käyttömuoto tämän keksinnön mukaisesta menetelmästä suoraan saatava dispersio. Nämä voidaan kuitenkin myös muuntaa kuivaksi jauheeksi tavanomaisilla keinoilla, kuten sumutuskuivauksella.

Tämän keksinnön mukaisesti päällystetyt partikkelit ovat käyttökelpoisia useissa erilaisissa sovellutuksissa. Partikkeleja kapseloiva päällyste on avuksi niiden dispergoinnissa orgaanisiin väliaineisiin ja ne ovat tyypillisesti käyttökelpoisia maalien, musteiden ja muovien opasiteettia antavina aineina ja täytepigmentteinä.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä muodostuneet kapseloivat päällysteet ovat erityisen yhtenäisiä ja koossapysyviä eivätkä partikkelit ole huomattavassa määrin aggregoituvia. Partikkelien dispergoituminen orgaanisiin väliaineisiin on tämän johdosta erityisen tehokasta. Tämän keksinnön mukaisten tuotteiden yksi erityisen maininnan ansaitseva käyttömuoto on niiden käyttö pigmentteinä vesipitoisessa emulsiomaaleissa, joiden käyttö on lisääntymässä niiden hyväksyttävien ympäristöllisten ominaisuuksien vuoksi.

Valmistettaessa kapseloiva päällyste kalvoa muodostavasta polymeerista voidaan päällystyskoostumuksena käyttää epäorgaanisten partikkelien veteen tehtyä dispersiota. Koska jokainen epäorgaaninen partikkeli on kapseloituna polymeeripäällysteeseen yksilöllisesti ja erossa muista partikkeleista, niin partikkelien välinen etäisyys määräytyy pääasiassa tämän kerroksen paksuuden perusteella, kun niistä poistetaan vesi, johon ne on dispergoitu. Nämä välit säilyvät olennaisesti ennallaan vieläpä silloinkin, kun kalvoa muodostava polymeeri sulautuu yhteen kuivuneen päällysteen aikaansaamiseksi. Näin on mahdollista käyttää pigmenttien, kuten titaanidioksidin, opasiteettia antavaa tehokkuutta tehokkaammin kuin mitä on mahdollista tavanomaisissa päällysteissä.

Tätä keksintöä kuvataan seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

500 g kaupallisesti saatavilla olevaa akryylikopolymeeridispergointiainetta, joka on kaupan kauppanimellä Dispex GA40, lisättiin 240 litraan vettä. Tulokseksi saatuun liuokseen lisättiin 200 kg päällystämätöntä pigmenttititaanidoksidia. pH säädettiin tämän jälkeen arvoon 10 natriumhydroksidilla ja näin valmistetulle dispersiolle suoritettiin hiekkajauhatus 1 tunnin ajan. Dispersio laimennettiin tämän jälkeen siten, että titaanidioksidin pitoisuudeksi tuli 250 g litrassa ja seokseen lisättiin toinen erä (500 g)

dispergointiainetta. Dispersiota sekoitettiin 10 minuuttia sen varmistamiseksi, että se oli sekoitettu perusteellisesti ennen pH:n säätöä arvoon 8,5 etikkahapolla.

Erillisessä tankissa valmistettiin monomeeriseos, joka sisälsi vettä (76 kg), metyylimetakrylaattia (5 kg) ja metakryylihappoa (1 kg) ja pH säädettiin arvoon 5 ammoniumhydroksidilla. Kolmannessa tankissa valmistettiin initiaattoriliuos 100 g:sta kaliumpersulfaattia ja 10 litrasta vettä.

Monomeeriseos lisättiin pigmenttilietteeseen neljän tunnin aikana 70 ±5 °C lämpötilassa typpiatmosfäärissä seosta samalla sekoittaen. Initiaattoria lisättiin yhtä aikaa monomeeriseoksen kanssa mutta sen lisäystä jatkettiin yhteensä 5 tunnin ajan. Näiden lisäysten tultua kokonaan suoritetuksi valmistuserä jäähdytettiin 30 °C:een ja tuote poistettiin reaktorista lietteenä.

Materiaalilla havaittiin olevan seuraavat ominaisuudet:

Partikkelikoko	0,38 mm
Polymeeri-%	3,3
Irtotiheys	1,06
Polymeerin paksuus	0,005-0,01 mm
Pohjavärin peittokyky	1,850

Elektronimikroskooppitarkastelu osoitti polymeeripäällysteen olevan erittäin yhtenäisen ja päällystettyjen partikkelien olevan olennaisesti erillisinä.

Esimerkki 2

Titaanidioksidipigmenttiliete valmistettiin dispergoimalla 357 g pigmenttiä (päällystämätön pigmenttititaanidioksidi) 615 ml:aan vettä. pH säädettiin arvoon 10,5 käyttäen natriumhydroksidiliuosta ja seos dispergoitiin lisäämällä siihen 1,0 g kaupallista polyakrylaattidispergointiainetta, jota pidetään kauppanimellä 'Dispex GA40'. Tulokseksi saatua lietettä hiekkajauhatettiin 1 tunnin ajan, jonka jälkeen pH alennettiin arvoon 8 ja liete kuumennettiin 70 °C:een.

Tähän lietteeseen lisättiin samanaikaisesti monomeeriemulsio ja initiaattoriliuos. Monomeeriemulsion koostumus oli 254 g etyyliakrylaattia, 172 g metyylimetakrylaattia, 4,3 g metakryylihappoa, 1 g 'Dispex GA40':ää ja 215 g vettä. Käytettiin 20 ml sellaista vesipitoista initiaattoriliuosta, joka sisälsi 15 g ammoniumpersulfaattia. Monomeerin ja initiaattorin lisäystä jatkettiin 5 tunnin ajan, jonka jälkeen suspensio jäähdytettiin huoneenlämpöön. Tuotteen havaittiin käsittävän (painoprosentteina ilmoitettuna) 23,6 % TiO_2:ta, 21,7 paino-% polymeeria ja 54,7 paino-% vettä.

Suspensio poistettiin reaktioastiasta ja levitettiin maalikartoille kontrastisuhteen määrittämiseksi (opasiteetin määritys). Kontrastisuhde annoksella 20 m^2/l oli 88,05.

Esimerkki 3

Titaanidioksidiliete valmistettiin dispergoimalla päällystämätön pigmenttititaanidioksidi veteen konsentraatioon 500 grammaa litrassa. Tästä lietteestä otetun 500 ml suuruisen erän pH säädettiin arvoon 10,5 natriumhydroksidiliuoksella ja siihen lisättiin 0,1 paino-% polyakrylaattidispergointiainetta (dispex GA40). Lietettä hiekkajauhatettiin kunnes keskimääräinen partikkelikoko oli 0,50 mm ja pH säädettiin arvoon 8.

Liete lisättiin 2 litran vetoiseen reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, jäähdyttäjällä ja monomeerin ja initiaattorin syöttöaukoilla ja se kuumennettiin 90 °C:een. Kun lämpötila oli stabiloitunut, lisättiin 5 tunnin kuluessa samanaikaisesti mutta erikseen monomeeriemulsiota ja initiaattoriliuosta. Monomeeriemulsio käsitti 8,25 g styreeniä, 0,34 g metakryylihappoa, 0,6 g polyakrylaattidispergointiainetta (Dispex GA40) ja 183,3 g vettä. Initiaattoriliuos käsitti 0,6 g kaliumpersulfaattia 20 ml:ssa vettä. Viiden tunnin ajanjakson lopulla materiaali poistettiin reaktorista ja sen annettiin jäähtyä. Läpäisyelektronimikroskopian suorittamista varten otetussa näytteessä havaittiin yleensä sileä 4 nm - 10 nm paksuinen päällyste.

Dispersiota ravisteltiin ultraäänilaitteella 1 minuutin ajan ja keskimääräisen partikkelikoon havaittiin olevan 0,57 mm, joka osoitti, että tämän kapselointimenetelmän aikana ei ollut tapahtunut mitään merkittävää aggregoitumista.

Esimerkki 4

Sinkkioksidipigmentti (Zinc Oxide 100, yhtiöstä Durham Chemicals), jonka kidekoko oli 0,1 mm ja jonka keskimääräisen partikkelikoon oli määritetty olevan 1,37 mm, kapseloitiin seuraavalla menetelmällä. Sinkkioksidi dispergoitiin konsentraatioon 500 g/l suurinopeuksisella sekoittimella 1 tunnin ajan pH-arvossa 9 siten, että läsnä oli 0,1 paino-% polyakrylaattidispergointiainetta (Dispex GA40). Yksi litra dispergoitua lietettä lisättiin 2 litran vetoiseen reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, jäähdyttäjällä ja monomeerin ja initiaattorin syöttökohdilla. Liete kuumennettiin 70 °C:een. Kun lämpötila oli stabiloitunut, lisättiin 5 tunnin kuluessa samanaikaisesti mutta erikseen monomeeriemulsiota ja initiaattoriliuosta. Monomeeriemulsio käsitti 14,4 g metyylimetakrylaattia, 0,6 g metakryylihappoa, 1,3 g polyakrylaattidispergointiainetta (Dispex GA40) ja 184 g vettä. Initiaattoriliuos käsitti 0,6 g kaliumpersulfaattia 20 ml:ssa vettä.

Viiden tunnin pituisen jakson päätyttyä materiaali poistettiin reaktorista ja sen annettiin jäähtyä. Läpäisyelektronimikroskopian suorittamista varten otetussa näytteessä havaittiin noin 3,5 nm paksuinen yhtenäinen päällyste. Partikkelikoon havaittiin olevan 1,40 mm viiden minuutin ultraäänidispergoinnin jälkeen.

Esimerkki 5

Posliinisavitäytepigmentti (laatuluokkaa Supreme, English China Clays-yhtiöstä), jonka heksagoniset kiteet olivat muodoltaan levymäisiä ja suurimmalta kooltaan noin 0,25 mm pituisia, kapseloitiin seuraavalla menetelmällä. Posliinisavi dispergoitiin konsentraatioon 400 g/l suurinopeuksisella sekoittimella 1 tunnin ajan pH-arvossa 8 ja polyakrylaattidispergointiaineen (Dispex GA40) läsnä ollessa, jonka konsentraatio 0,1 paino-%. Yksi litra dispergoitua lietettä lisättiin 2 litran vetoiseen reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, jäähdyttäjällä ja monomeerin ja initiaattorin syöttökohdilla. Liete kuumennettin 70 °C:een. Kun lämpötila oli stabiloitunut, lisättiin 5 tunnin kuluessa samanaikaisesti mutta erikseen monomeeriemulsiota ja initiaattoriliuosta. Monomeeriemulsio käsitti 11,5 g metyylimetakrylaattia, 0,5 g metakryylihappoa, 1,3 g polyakrylaattidispergointiainetta (Dispex GA40) ja 184 g vettä. Initiaattoriliuos käsitti 0,6 g kaliumpersulfaattia 20 ml:ssa vettä.

Viiden tunnin pituisen jakson päätyttyä materiaali poistettiin reaktorista ja sen annettiin jäähtyä. Läpäisyelektronimikroskopian suorittamista varten otetussa näytteessä havaittiin noin 2,5 nm paksuinen yhtenäinen päällyste heksagonisten levyjen ympärillä. Hiutaleissa näkyvä epätasaisuus antoi todisteita tasomaisten pintojen kapseloitumisesta.

Esimerkki 6

Alumiinioksidilla ja zirkoniumoksidilla päällystetty titaanidioksidipigmentti (TR92 yhtiöstä Tioxide Group Limited), jonka kidekoko oli 0,25 mm kapseloitiin seuraavalla menetelmällä. Pigmenttiliete dispergoitiin konsentraatioon 500 g/l suurinopeuksisella sekoittimella 1 tunnin ajan pH-arvossa 8 polyakrylaattidispergointiaineen (Dispex GA40) läsnä ollessa, jonka konsentraatio 0,1 paino-%. Yksi litra dispergoitua lietettä lisättiin 2 litran vetoiseen reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, jäähdyttäjällä ja monomeerin ja initiaattorin syöttökohdilla. Liete kuumennettin 70 °C:een. Kun lämpötila oli stabiloitunut, lisättiin 5 tunnin kuluessa samanaikaisesti mutta erikseen monomeeriemulsiota ja initiaattoriliuosta. Monomeeriemulsio käsitti 14,4 g metyylimetakrylaattia, 0,6 g metakryylihappoa, 1,3 g polyakrylaattidispergointiainetta (Dispex GA40) ja 184 g vettä. Initiaattoriliuos käsitti 0,6 g kaliumpersulfaattia 20 ml:ssa vettä.

Viiden tunnin pituisen jakson päätyttyä materiaali poistettiin reaktorista ja sen annettiin jäähtyä. Läpäisyelektronimikroskopian suorittamista varten otetussa näytteessä havaittiin 4-10 nm paksuinen yleensä sileä päällyste. Pigmentin epäorgaaninen päällyste oli selvästi näkyvissä joissakin paikoin polymeerikapselia ja se voitiin erottaa pseudoboehmiittijuosteiden ulkonäön perusteella. Partikkelikoon havaittiin olevan 0,43 mm 1 minuutin ultraäänidispergoinnin jälkeen.

Esimerkki 7

Päällystämätön titaanidioksidipigmentti, jonka kidekoko oli 0,25 mm, kapseloitiin seuraavaa menetelmää käyttäen. Pigmenttiliete dispergoitiin konsentraatioon 500 g/l suurinopeuksisella sekoittimella 1 tunnin ajan pH-arvossa 8 polynatrium-4-styreenisulfonaattidispergointiaineen (0,1 paino-%) läsnä ollessa. Yksi litra dispergoitua lietettä lisättiin 2 litran vetoiseen reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella, jäähdyttäjällä ja monomeerin ja initiaattorin syöttökohdilla. Liete kuumennettin 70 °C:een. Kun lämpötila oli stabiloitunut, lisättiin 5 tunnin kuluessa samanaikaisesti mutta erikseen monomeeriemulsiota ja initiaattoriliuosta. Monomeeriemulsio käsitti 14,4 g metyylimetakrylaattia, 0,6 g metakryylihappoa, 1,3 g polynatrium-4-styreenisulfonaattidispergointiainetta ja 184 g vettä. Initiaattoriliuos käsitti 0,6 g kaliumpersulfaattia 20 ml:ssa vettä.

Viiden tunnin pituisen jakson päätyttyä materiaali poistettiin reaktorista ja sen annettiin jäähtyä. Läpäisyelektronimikroskopian suorittamista varten otetussa näytteessä havaittiin 2-6 nm paksuinen sileä päällyste.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä päällystettyjen epäorgaanisten partikkelien valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että suspendoidaan epäorgaanisen jauheen partikkeleita veteen partikkelien isoelektristä pistettä korkeammassa pH-arvossa dispergointiaineen läsnä ollessa, joka käsittää polymeerisen moniemäksisen hapon tai tämän suolan sellaisten partikkelien tuottamiseksi, joilla on modifioitu isoelektrinen piste, säädetään dispersion pH arvon 9 alapuolella mutta partikkelien modifioidun isoelektrisen pisteen yläpuolella olevaan arvoon ja polymeroidaan eteenityyppisesti tyydyttymätön monomeeri näin valmistetun dispersion läsnä ollessa siten, että mainitut partikkelit peittyvät polymeroidulla monomeerilla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäorgaaninen jauhe on titaanidioksidi ja partikkelit suspendoidaan veteen välillä 9-11 olevassa pH-arvossa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että dispergointiaineen määrä on 0,05 paino-%:sta 5 paino-%:iin epäorgaanisesta jauheesta.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäorgaanisen jauheen partikkelien dispersio jauhatetaan.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että dispersion pH säädetään arvoon, joka on 0,5:stä 6:een pH yksikköä modifioidun isoelektrisen pisteen yläpuolella.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäorgaaninen jauhe on titaanidioksidi ja dispersion pH-arvo säädetään välille 5-8,5.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että eteenityyppisesti tyydyttymätön monomeeri lisätään epäorgaanisen jauheen dispersioon veteen tehtynä dispersiona.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymerointi käynnistetään peroksiyhdisteellä, persulfaatilla, perasetaatilla tai redox-initiaattorilla.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että eteenityyppisesti tyydyttymätöntä monomeeria lisätään nopeudella, joka on pienempi kuin se nopeus, jolla monomeeria kuluu polymeroinnissa.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymerointi suoritetaan lämpötilassa, joka on välillä 55 °C - 95 °C.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av belagda oorganiska partiklar, **kännetecknat** av att partiklar av ett oorganiskt pulver suspenderas i vatten vid ett pH-värde över den isoelektriska punkten för partiklarna i närvaro av ett dispergerande medel, innefattande en polymerisk flervärd syra eller ett salt därav, till att ge partiklar med en modifierad isoelektrisk punkt, dispersionens pH ställs till ett värde under 9 men över den modifierade isoelektriska punkten hos partiklarna, och en etyleniskt omättad monomer polymeriseras i närvaro av den på detta sätt framställda dispersionen, så att partiklarna beläggs med polymeriserad monomer.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det oorganiska pulvret är titandioxid och att partiklarna suspenderas i vatten vid ett pH mellan 9 och 11.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att mängden dispergerande medel är mellan 0,05 och 5 vikt-%, beräknat på det oorganiska pulvret.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att dispersionen av partiklar av oorganiskt pulver utsätts för ett malningsförfarande.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att dispersions pH ställs till ett värde mellan 0,5 och 6 pH-enheter över den modifierade isoelektriska punkten.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att det oorganiska pulvret är titandioxid och att pH-värdet hos dispersionen ställs till mellan 5 och 8,5.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att den etyleniskt omättade monomeren sätts till dispersionen av oorganiskt pulver i form av en dispersion i vatten.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att polymeriseringen initieras med en peroxiförening, ett persulfat, ett peracetat eller en redoxinitiator.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, **kännetecknat** av att den etyleniskt omättade monomeren tillsätts med en hastighet som är mindre än den hastighet med vilken monomeren förbrukas av polymeriseringen.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** av att polymeriseringen genomförs vid en temperatur mellan 55 och 95 °C.

Missing part

Hak.n:o 932763

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI -A- 900522 (patentti nro 97140), C08F2/16

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US -A- 3884871, C08F 45/04

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

30.8.99

Allekirjoitus