



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 654 319 A5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 K** 5/56
D 06 M 13/50
B 01 F 3/22

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 574/81

㉔ Anmeldungsdatum: 29.01.1981

㉔ Patent erteilt: 14.02.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 14.02.1986

㉔ Inhaber:
Dr. Bernhard Joos, Zürich

㉔ Erfinder:
Joos, Bernhard, Dr., Zürich

㉔ Vertreter:
Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich

⑤④ **Verfahren zum Benetzbarmachen von Ein- oder Mehrkomponenten-Substraten, ausserhalb der Textilindustrie.**

⑤⑦ Schwer oder nicht benetzbare Ein- oder Mehrkomponenten-Substrate werden benetzbar gemacht, indem man in das Substrat vor der Formgebung mindestens eine als aktive Substanz dienende, einen Energiezuwachs des Substrats bewirkende, im Substrat nicht lösliche organische Verbindung, welche ein metallisches Element der IV. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, in einer Menge, die einen Energiezuwachs und damit eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrats jedoch keine wesentliche Änderung des Substratgefüges bewirkt, einbringt und im Substrat gleichmässig unter Bildung feinverteilter punktförmiger Aggregate, deren Teilchengrösse vorzugsweise im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-7} cm liegt, verteilt und anschliessend das Substrat in die vorgesehene Form bringt.

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, Substrate, die in fester, gelartiger oder glasartiger Form vorliegen können, insbesondere solche, die einer starken mechanischen Belastung unterliegen, z.B. Fahrzeugreifen sowie Werkzeug- und Maschinenteile, nicht nur oberflächlich sondern durchgehend und damit dauerhaft benetzbar zu machen.

Ausserdem gelingt es mit Hilfe dieses Verfahrens, Suspensionen dauerhaft zu stabilisieren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Benetzbarmachen von Ein- oder Mehrkomponenten-Substraten, ausserhalb der Textilindustrie, durch Behandeln mit einer Verbindung eines Elementes der IV. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung eines Elementes der IV. Haupt- oder Nebengruppe eine im Substrat nicht lösliche organische Verbindung, welche ein metallisches Element der IV. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente im Molekül enthält, verwendet, diese in das zur Bildung des Substrats bestimmte Material vor der Formgebung in einer Menge, die einen Energiezuwachs und damit eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrats jedoch keine wesentliche Änderung des Substratgefüges bewirkt, einarbeitet, derart, dass die genannte Verbindung unter Bildung punktförmiger Aggregate mit einer Teilchengrösse im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-7} cm gleichmässig in dem das Substrat bildenden Material verteilt wird, und anschliessend das Substrat in die vorgesehene Form bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Zirkonacetylacetonat oder Zinnchlorid-diacetylacetonat als organische Verbindung, welche ein metallisches Element der IV. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente im Molekül enthält, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Verbindung in Form einer Lösung, insbesondere in einem organischen Lösungsmittel, einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Verbindung in Form einer Suspension einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Verbindung in fester Form mit einer Teilchengrösse von etwa 10^{-4} cm einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im Falle eines aus mindestens zwei Komponenten zu bildenden Substrats, eine der beiden Komponenten mit der organischen Verbindung behandelt und anschliessend die so behandelte Komponente mit den übrigen Komponenten vermischt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Verbindung an einem inerten Träger adsorbiert und den mit der organischen Verbindung beladenen Träger mit dem das Substrat bildenden Material vermischt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im Falle eines Substrats aus Homo- oder Copolymeren die organische Verbindung den als Ausgangsmaterial dienenden Monomeren und/oder Präpolymeren zusetzt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Verbindung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise annähernd 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Substrats, einsetzt.

10. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Benetzbarmachen von plastischen Massen.

11. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Benetzbarmachen von Textilien, die ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehen, indem man die aktive Substanz den zur Faserherstellung bestimmten Materialien zusetzt.

12. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, zum Benetzbarmachen von Baumaterialien.

13. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, zum Benetzbarmachen von Strassenbelägen.

14. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Benetzbarmachen von für die Herstellung von Suspensionen bestimmten hochdispersen Substraten.

15. Anwendung nach Anspruch 14 zum Benetzbarmachen von für die Herstellung von Farbstoffsuspensionen, insbesondere Dispersionsfarben, bestimmten Substraten.

16. Anwendung nach Anspruch 14 zum Benetzbarmachen von für die Herstellung von Katalysatorsuspensionen bestimmten Substraten.

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Benetzbarmachen von Ein- oder Mehrkomponenten-Substraten gemäss Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Es ist bekannt, dass zwischen den grenzflächenenergetischen Grundgrössen, nämlich der Oberflächenspannung eines Substrats, z. B. eines Festkörpers, σ_s , der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit σ_f und der Grenzflächenspannung γ_{sf} zwischen Substrat und Flüssigkeit eine Zustandsgleichung

$$F(\sigma_s, \sigma_f, \gamma_{sf}) = 0$$

besteht. Es ist weiterhin bekannt, dass die Benetzbarkeit eines Substrats durch eine Flüssigkeit von dem Verhältnis der Oberflächenspannungen von Substrat und Flüssigkeit abhängt und dass die Benetzbarkeit des Substrats entweder durch Herabsetzung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit oder durch Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrats verbessert werden kann. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit kann beispielsweise durch Zusatz von Emulgatoren zu der Flüssigkeit erfolgen, eine Massnahme, die bei zahlreichen zum Stande der Technik gehörenden Verfahren angewendet wird. Die Erhöhung der Oberflächenspannung von Festkörpern kann durch eine spezielle Oberflächenbehandlung, wie sie beispielsweise aus der CH-PS 397 237, der DE-PS 1 519 547, der CA-PS 802 097, der IT-PS 731 137, der FR-PS 1 402 310, der GB-PS 1 079 391 und der US-PS 4 139 660 bekannt ist, erreicht werden. Das letztgenannte Verfahren, das sich für die Behandlung von Brillengläsern sowie für die Behandlung der Sichtscheiben von Taucherausrüstungen ausgezeichnet bewährt hat, eignet sich jedoch nicht für Gegenstände, die einer mechanischen Belastung, z. B. durch Anrieb, unterliegen. Wird die behandelte Oberfläche durch Abrieb abgetragen, so wird die darunterliegende, nicht behandelte Schicht freigesetzt, die, wie das ursprüngliche Material, nicht oder nur schwer benetzbar ist. Dies hat zur Folge, dass die durch die Oberflächenbehandlung erzielte Verbesserung der Benetzbarkeit schon nach kurzzeitiger mechanischer Belastung aufgehoben wird und die Oberflächenbehandlung wiederholt werden muss.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe es gelingt, die Benetzbarkeit von Substraten dauerhaft, zu erhöhen, so dass sie auch unter dem Einfluss mechanischer Belastungen erhalten bleibt.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit Hilfe des im kennzeichnenden Teil des Patentanspruch 1 definierten Verfahrens, dessen besondere Ausgestaltungen in den Patentansprüchen 2 bis 9 definiert sind.

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, eine innerhalb des ganzen Substrats gleichmässige Verbesserung der Benetzbarkeit zu erreichen, so dass die bei fortschreitender Abtragung der Oberfläche freigelegten darunterliegenden Schichten die gleiche Benetzbarkeit aufweisen wie die ursprüngliche Oberfläche. Wesentlich ist dabei, dass die als aktive Substanz dienende organische Verbindung, welche ein metallisches Ele-

65

ment der IV. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten, nicht nur auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht sondern innerhalb des Substrats verteilt werden. Das wird insbesondere durch die Einarbeitung vor der Formgebung erreicht. Der Begriff Formgebung ist dabei im weitesten Sinne aufzufassen und schliesst auch Zerkleinern, Granulieren, Schmelzspinnen und ähnliche Methoden ein. Dabei nimmt die Wirksamkeit der aktiven Substanz mit deren Verteilungsgrad zu. Dies bedeutet, dass die Wirksamkeit der aktiven Substanz umso grösser ist je feiner sie verteilt ist. Es empfehlen sich deshalb Teilchengrössen von etwa 10^{-4} cm bis hinab zur kolloidalen Verteilung, d. h. zu Teilchengrössen von 10^{-5} bis 10^{-7} cm. Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Zugabemenge der aktiven Substanz umso kleiner sein kann je feiner diese verteilt ist. Bei ausreichend feiner Verteilung, z. B. bei Teilchengrössen $\geq 10^{-4}$ cm lässt sich der angestrebte Erfolg schon bei Zugabemengen von 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Substrats, erreichen. Die Zugabemenge der aktiven Substanz richtet sich allgemein nach dem Verteilungsgrad und der Art des Substrats, insbesondere dessen Eigenschaften und Verwendungszweck. Die obere Grenze der Zugabemenge wird dabei durch die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Substrats bestimmt. Allgemein gilt, dass die aktive Substanz nur in einer solchen Menge zugegeben werden darf, dass durch ihr Vorhandensein das Gefüge des Substrats nicht wesentlich verändert und dessen mechanische Eigenschaften, insbesondere dessen Festigkeit, nicht beeinträchtigt werden, so dass dessen Eignung für die vorgesehene Verwendung nicht beeinträchtigt wird.

Unter den als aktive Substanz zu verwendenden organischen Verbindungen, welche ein metallisches Element der IV. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten sind die Acetylacetonate, insbesondere Zirkonacetylacetonate und Zinnchloridacetylacetonate, besonders bevorzugt.

Wesentlich für die Auswahl der als aktive Substanz dienenden Verbindungen ist, dass diese im Substrat nicht löslich sind, sondern in das Substrat in Form feinverteilter punktförmiger Aggregate eingebaut werden. In diesem Zusammenhang ist die Angabe «punktförmig» nicht als Aussage über die Gestalt der Aggregate aufzufassen, sondern soll lediglich den Gegensatz zur flächigen Ausbreitung zum Ausdruck bringen.

Die als aktive Substanz dienenden Verbindungen können dem Substrat in Form von Lösungen, insbesondere in organischen Lösungsmitteln, oder Suspensionen oder in fester Form zugesetzt werden. Die Art des Einbringens der aktiven Substanz richtet sich hauptsächlich nach der Art des zu behandelnden Substrats. Das Einbringen kann mit Hilfe üblicher Mischmethoden, wie sie jedem Fachmann geläufig sind, erfolgen. Wesentlich ist dabei nur, dass eine möglichst feine Verteilung der aktiven Substanz im Substrat erreicht wird. So kann es in bestimmten Fällen vorteilhaft sein, ein inertes Trägermaterial, z. B. hochdispersen Kieselsäure mit der aktiven Substanz zu behandeln und das mit aktiver Substanz beladene Trägermaterial in das Substrat einzuarbeiten. Auf diese Weise wird eine ausserordentlich feine und gleichmässige Verteilung der aktiven Substanz im Substrat erreicht, zumal eine mono- bzw. bimolekulare Bedeckung der Partikeln des Trägermaterials mit der aktiven Substanz ausreichend ist. Dieses Vorgehen empfiehlt sich insbesondere dann, wenn es sich beim Substrat um eine plastische Masse handelt, der zur Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften ohnehin ein inerter Träger zugesetzt wird.

Soll ein aus zwei oder mehr Komponenten gebildetes Substrat behandelt werden, so kann man so vorgehen, dass nur eine Komponente mit der aktiven Substanz behandelt

und anschliessend die behandelte Komponente mit den übrigen Komponenten vermischt wird.

Wird das Verfahren auf Substrate aus polymeren Materialien, wie Homo- oder Copolymeren, angewendet, so wird die aktive Substanz zweckmässigerweise den als Ausgangsmaterialien dienenden Monomeren und/oder Präpolymeren zugesetzt.

Die Verbesserung der Benetzbarkeit von Textilien, die ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehen, kann erreicht werden, wenn man dem zur Faserherstellung dienenden Material die aktive Substanz vor dem Schmelzspinnen zusetzt und darin verteilt.

Ausserdem besteht die Möglichkeit im Falle poröser oder in Form hochdisperser Aggregate vorliegender Substrate, diese mit einer Lösung der aktiven Substanz in einer Weise zu behandeln, dass die aktive Substanz von dem Substrat absorbiert wird. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für hochdisperse Aggregate, die zur Herstellung von Suspensionen verwendet werden sollen. Auf diese Weise lässt sich eine erhebliche Verbesserung der Stabilität der Suspensionen erreichen.

Die Tatsache, dass die aus der mangelhaften Benetzbarkeit von Substraten resultierenden Probleme in praktisch allen Gebieten der Technik auftreten, erschliesst für das erfindungsgemässe Verfahren ein weites und breitgefächertes Anwendungsgebiet.

Zu den wichtigsten Anwendungen zählen:

- Benetzbarmachen von Substraten aus Polymeren, wie Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Teflon und zahllosen weiteren Homo- und Copolymeren. Hierzu zählt beispielsweise das Benetzbarmachen von Fahrzeugreifen sowie von Werkzeug- und Maschinenteilen aus Kunststoffen;
- Benetzbarmachen von Substraten aus Kautschuk und kautschukartigen Massen, z. B. von Fahrzeugreifen;
- Benetzbarmachen von Substraten aus glasartigen Erzeugnissen, z. B. von optischen Geräten, Fahrzeugfenstern, sowie von Werkzeug- oder Maschinenteilen;
- Benetzbarmachen von Baustoffen, insbesondere von Zement- und Betonprodukten;
- Benetzbarmachen von Strassenbelägen;
- Benetzbarmachen von Textilien, die ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehen, vor oder während der Faserherstellung, um deren Trageigenschaften zu verbessern;
- Stabilisierung von Suspensionen, insbesondere in der Farbstoffchemie, z. B. zur Verbesserung der Färbeeigenschaften sowie zur Stabilisierung von Dispersionsfarben, bei der Katalysatorherstellung, bei der Konfektionierung von Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie in der pharmazeutischen Chemie.

Die vorstehende Aufstellung ist nicht abschliessend; sie soll vielmehr lediglich die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten veranschaulichen.

Für die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens zum Benetzbarmachen bzw. zur Verbesserung der Benetzbarkeit von Substraten aus Polymeren empfehlen sich verschiedene Methoden, z. B.:

- a) Einbringen der aktiven Substanz in die polymere Masse vor dem Verformen;
- b) Behandeln mindestens eines der Monomeren oder Präpolymeren mit der aktiven Substanz vor der Polymerisation und Einpolymerisieren der aktiven Substanz;
- c) Im Falle der Verwendung von Füllstoffen, Behandeln des Füllstoffs mit der aktiven Substanz und anschliessendes Verteilen des Füllstoffs im Polymer.

Die letztgenannte Methode empfiehlt sich insbesondere bei der Herstellung von Fahrzeugreifen aus Kunststoffen oder Kautschuken. In diesem Fall empfiehlt es sich, den als Füllstoff verwendeten Russ mit der aktiven Substanz zu be-

handeln und den so behandelten Russ vor dem Verformen oder, im Fall von Kautschuk, vor dem Vulkanisieren zuzugeben und in der Kunststoff- bzw. Kautschukmasse zu verteilen.

Beim Benetzbarmachen von Baustoffen, insbesondere von Zement- und Betonprodukten geht man zweckmässigerweise so vor, dass man die Zuschlagstoffe, z. B. Sand, vor dem Vermischen oder Anmachen mit der aktiven Substanz behandelt, wobei die aktive Substanz sowohl in fester als auch in gelöster Form eingesetzt werden kann. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die aktive Substanz dem Anmachwasser zuzusetzen. Die Menge an aktiver Substanz sollte etwa 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung betragen. Auf diese Weise lässt sich nicht nur eine höhere Dichte bei Beton erzielen, sondern darüberhinaus eine verbesserte Adhäsion der Fahrzeugreifen im Falle von Strassenbelägen aus Beton, bzw. eine verbesserte Putzhaftung bei Bauwerken.

Bei Strassenbelägen aus Asphalt oder Teerprodukten kann eine Verbesserung der Benetzbarkeit des Belags und damit eine verbesserte Adhäsion von Fahrzeugreifen erreicht werden, wenn man die Zuschlagstoffe, z. B. Sand, vor dem Vermischen mit dem Asphalt oder den Teerprodukten mit der aktiven Substanz behandelt. Die optimalen Zugabemengen können leicht anhand von Routineuntersuchungen ermittelt werden.

Um bei Textilien, die ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehen, eine dauerhafte Verbesserung der Benetzbarkeit und damit des Tragekomforts zu erreichen, empfiehlt es sich, die Behandlung mit der aktiven Substanz vor oder während der Faserherstellung vorzunehmen. Dabei geht man zweckmässigerweise so vor, dass man die zur Faserherstellung verwendeten Polymere vor dem Einbringen in die Schmelzspinnapparatur mit der aktiven Substanz behandelt, für eine innige Vermischung sorgt und die so erhaltene Mischung dem Schmelzspinnen unterwirft. Das so erhaltene Produkt zeigt eine erhebliche verbesserte Benetzbarkeit, die dauerhaft ist und auch nach einer Vielzahl von Waschvorgängen sowie nach mechanischer Belastung der aus den Fasern hergestellten Gewebe erhalten bleibt. Derart behandelte Textilien sind demzufolge in herkömmlicher Weise imprägnierten Geweben hinsichtlich des Tragekomforts überlegen.

Im Hinblick auf die besondere Wichtigkeit der Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens auf die Stabilisierung von Suspensionen, soll im folgenden der durch das erfindungsgemässe Verfahren zu erzielende Stabilisierungseffekt anhand der Beschreibung von mit Kohlesuspensionen durchgeführten Versuchen erläutert werden. Die bei diesen Versuchen gewonnenen Ergebnisse lassen sich ohne weiteres auch auf andere Suspensionen, z. B. Farbstoffsuspensionen und Katalysatorsuspensionen, übertragen und erschliessen darüberhinaus neue Möglichkeiten für die Konfektionierung von Schädlingsbekämpfungsmittelzubereitungen.

Stabilisierung von Suspensionen

Die stabilisierende Wirkung einer Behandlung gemäss der Lehre der Erfindung wurde mit Hilfe von Sinktests an Suspensionen von Russ bzw. Aktivkohle in Wasser nachgewiesen. Es wurden mehrere Versuchsreihen unter Verwendung von Zinndichlordiacetylacetonat (im Folgenden als SnA bezeichnet) und Zirkonacetylacetonat (im Folgenden als ZrA bezeichnet) als aktive Substanz durchgeführt. Diese Verbindungen wurden dem Russ bzw. der Aktivkohle in unterschiedlichen Mengen zugesetzt, um die wirksamste Konzentration zu ermitteln. Die mit einer bestimmten Menge an aktiver Substanz behandelten Proben wurden jeweils mit einer unbehandelten Probe verglichen. Die als aktive Substanz dienenden Verbindungen wurden in Form äthanolischer Lösun-

sungen bzw. Suspensionen eingesetzt. Die Behandlung erfolgte durch Kochen am Rückfluss während 30 Min., wobei für eine intensive Durchmischung, z. B. durch rotieren lassen, gesorgt wurde. Anschliessend wurde das Lösungsmittel im Vakuum oder mittels Rotationsverdampfer abgedampft und der Rückstand über P_2O_5 oder Silikagel getrocknet und anschliessend pulverisiert. Die Vergleichsproben wurden nur mit Äthanol behandelt, vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und pulverisiert.

Zur Durchführung der Sinktests wurden Proben von 0,3, 0,5, 0,6, 1,0 und 1,5 g Russ bzw. Aktivkohle (behandelt und unbehandelt) in einem Mischzylinder (Höhe 19 cm) mit jeweils 100 ml Wasser versetzt, 10 Min. lang geschüttelt und danach zur Beobachtung während längerer Zeit stehen gelassen.

In einigen Fällen wurde noch eine zusätzliche Vorbehandlung durchgeführt, wie an gegebener Stelle noch erwähnt werden wird.

Versuchsreihe I:

a) 0,7% (Gew./Gew.) SnA bzw. ZrA

1 g Russ, der durch Waschen mit $CHCl_3$ und anschliessendes Trocknen und Pulverisieren vorbehandelt worden war, wurde mit 1 ml einer Lösung, die 7 mg SnA in 96%-igem Äthanol bzw. 7 mg ZrA in 93%-igem Äthanol enthielt, versetzt, mit 20 ml Äthanol verdünnt und während 30 Minuten bei Rückflusstemperatur rotieren gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand während 20 Stunden im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Eine Vergleichsprobe wurde mit Äthanol ohne Zusatz von aktiver Substanz behandelt und in gleicher Weise aufgearbeitet.

Zur Durchführung des Sinktests wurden je 0,5 g der einzelnen Proben zusammen mit jeweils 100 ml Wasser in einen Mischzylinder (Höhe 19 cm) gegeben und stehen gelassen. Die Veränderung der Suspensionen in den einzelnen Zylindern wurde visuell beobachtet, dabei ergab sich folgendes Bild:

Zeit (Min.)	SnA (0,7%)	ZrA (0,7%)	unbehandelt
1	fast abgesetzt	fast abgesetzt	abgesetzt
3	abgesetzt	abgesetzt	abgesetzt

b) 6,0% (Gew./Gew.) SnA bzw. ZrA

Die Herstellung der Proben wurde in gleicher Weise wie unter (a) beschrieben durchgeführt, wobei jeweils 1 ml einer äthanolischen Lösung von SnA bzw. ZrA, die jeweils 60 mg der Verbindung enthielt, verwendet wurde. Ausserdem wurde im vorliegenden Fall der Russ keiner Vorbehandlung unterworfen.

Die Durchführung des Sinktests in der unter (a) beschriebenen Weise mit Proben von jeweils 0,5 g in 100 ml Wasser ergab folgendes Bild:

Zeit (Min.)	SnA (6,0%)	ZrA (6,0%)	unbehandelt
0,5	undurchsichtig, schwarz	leicht durchsichtig	zur Hälfte abgesetzt
1	undurchsichtig, schwarz	gut durchsichtig	zu Dreiviertel abgesetzt
2	schwach durchsichtig	weiteres Absetzen, noch dunkel	fast ganz abgesetzt
5	Absetzen beendet, noch doppelt so dunkel wie bei ZrA	Absetzen beendet, nur noch wenig Schwebe-teile	abgesetzt, klar

Die Wiederholung mit 7,0% (Gew./Gew.) SnA bzw. ZrA führte zu dem gleichen Ergebnis.

c) 10% (Gew./Gew.) SnA bzw. ZrA

Zeit (Min.)	SnA (10%)	ZrA (10%)	unbehandelt
0,5	zur Hälfte abgesetzt	schwarz, undurchsichtig	zur Hälfte abgesetzt
1	zu Dreiviertel abgesetzt	schwach durchsichtig	zu Dreiviertel abgesetzt
2	fast ganz abgesetzt	oberer Rand hell	fast ganz abgesetzt
5		zu Dreiviertel abgesetzt	abgesetzt, klar
20		noch dunkel	

Versuchsreihe II

a) 12% (Gew./Gew.) SnA

5 g Russ wurden mit 10 ml einer 6%-igen äthanolischen SnA Lösung versetzt, worauf die Mischung während 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt wurde. Anschliessend wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Die erhaltene Probe hatte einen Gehalt von 12% (Gew./Gew.) an SnA. Zur Herstellung der Vergleichsprobe wurden 5 g Russ mit 10 ml Äthanol in der oben angegebenen Weise behandelt und getrocknet.

Zur Durchführung des Sinktests wurden Proben von je 0,3 g (behandelt und unbehandelt) mit je 100 ml Wasser in einen Mischzylinder (Höhe 19 cm) gegeben und 10 Minuten lang geschüttelt. Die Zylinder wurden stengelassen, wobei die Veränderung der Suspensionen in den Zylindern über den angegebenen Zeitraum visuell beobachtet wurde. Dabei ergab sich folgendes Bild:

Zeit (Min.)	SnA (12%)	unbehandelt
0,25	keine Veränderung (schwarz, undurchsichtig)	im Absetzen begriffen
1	keine Veränderung (schwarz, undurchsichtig)	stark abgesetzt
3	keine Veränderung (schwarz, undurchsichtig)	nur noch feine Schwebeteilchen

Dieses Ergebnis wird durch die beigefügten photographischen Aufnahmen 1 bis 3 veranschaulicht. Von diesen zeigen:

Aufnahme 1: Die Suspension 0,25 Minuten nach Aufstellen der Zylinder;

Aufnahme 2: Die Suspension 1,0 Minuten nach Aufstellen der Zylinder;

Aufnahme 3: Die Suspension 3 Minuten nach Aufstellen der Zylinder.

Der linke Zylinder enthält 0,3 g mit SnA behandelten Russ (SnA-Gehalt: 12% (Gew./Gew.) in 100 ml Wasser, der rechte die gleiche Menge unbehandelten Russ.

b) Die Wiederholung des Sinktests unter Verwendung von 1,5 g Russ (wie unter (a) beschrieben behandelt und unbehandelt) in 100 ml Wasser zeigte das gleiche Ergebnis.

c) 20% (Gew./Gew.) SnA

7,5 g Russ wurden mit 25 ml einer 5%-igen äthanolischen SnA-Lösung in der unter (a) beschriebenen Weise behandelt. Man erhielt ein Produkt mit einem SnA-Gehalt von 20% (Gew./Gew.). Die Vergleichsprobe wurde wie unter (a) beschrieben hergestellt.

Zur Durchführung des Sinktests wurden Proben von je 1 g Russ (mit SnA behandelt und unbehandelt) mit je 100 ml Wasser in einen Mischzylinder (Höhe 19 cm) gegeben und während 5 Minuten auf der Schüttelmaschine vermischt. Die Zylinder wurden stengelassen, wobei die Veränderung der Suspensionen in den Zylindern visuell beobachtet wurde. Dabei ergab sich folgendes Bild:

Zeit	SnA (20%)	unbehandelt
2 Min.	undurchsichtig schwarz (ganze Höhe)	Grobteile voll abgesetzt
5 Min.	unverändert	nur noch geringe Mengen kleiner Schwebeteilchen
10 Min.	unverändert	geringfügige Schwebeteilchen
1 Std.	unverändert	kleinste Schwebeteilchen, fast klar
1 Tag	unverändert	klar abgesetzt

Die Wiederholung des Sinktests mit Suspensionen mit einem Gehalt von 0,3 g Russ anstelle von 1,0 g zeigte das gleiche Ergebnis.

d) In diesem Fall wurde Russ durch Aktivkohle («Carborafin») ersetzt. Dabei wurden 5 g Aktivkohle mit 15 ml einer 6%-igen äthanolischen SnA-Lösung in der unter (a) beschriebenen Weise behandelt. Das erhaltene Produkt hatte einen SnA-Gehalt von 18% (Gew./Gew.). Die Vergleichsprobe wurde ebenfalls wie unter (a) beschrieben hergestellt.

Für die Durchführung des Sinktests wurden Suspensionen von jeweils 1,5 g Aktivkohle in 100 ml Wasser hergestellt. Die Suspensionen wurden im Mischzylinder (Höhe 19 cm) 10 Minuten lang geschüttelt und anschliessend visuell beobachtet. Dabei ergab sich folgendes Bild:

Zeit (Min.)	SnA (18%)	unbehandelt
10	undurchsichtig, schwarz	durchscheinend, jedoch stark trüb
35	unverändert	heller, jedoch nicht klar
120	oberer Rand (1 cm) leicht durchscheinend	setzt sich weiter ab

Diese Versuche zeigen, dass bereits Mengen von 6,0 Gew.-% aktiver Substanz eine stabilisierende Wirkung zeigen, dass jedoch bei Konzentrationen von 10 bis 15 Gew.-% ein erheblich grösserer Stabilisierungseffekt erreicht wird. Ausserdem konnte festgestellt werden, dass die Struktur, insbesondere die Porosität des Substrats und seine damit im Zusammenhang stehende Bindungsfähigkeit für die aktive Substanz, einen Einfluss auf den Stabilisierungseffekt hat. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf andere Suspensionen können die optimalen Zugabemengen der aktiven Substanz leicht durch Vorversuche ermittelt werden.

