

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 881237 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **881237**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08J 3/06
B01F 3/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.03.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.03.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.09.1988**

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

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

16.03.1987 GB 8706148

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Exxon Chemical Patents Inc., 1900 East Linden Avenue, Linden, NJ 07036, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Marchal, Jean Luc, France, RANSKA, (FR)

2 •Yeadon, Graham, Belgium, BELGIA, (BE)

3 •Lepert, Andre, France, RANSKA, (FR)

4 •Mourand, Jacques, France, RANSKA, (FR)

5 •Rauline, Alain Joseph Marcel, France, RANSKA, (FR)

6 •Lapie, Thierry, Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä dispersioiden ja emulsioiden valmistamiseksi.

Förfarande för framställning av dispersioner och emulsioner.

Dispersioita ja emulsioita

Tämä keksintö koskee menetelmää dispersioiden ja emulsioiden valmistamiseksi.

Aikaisemmin hartseja on emulgoitu panosprosesseilla esimerkiksi kuten on esitetty EP-patenttihakemuksessa 0 085 471 A. Tällaisissa prosesseissa (suora tai käänteinen emulsioprosessi) hartsi on sulatettu suuren leikkausnopeuden olosuhteissa. Näiden panosprosessien on havaittu olevan erittäin hitaita. Samoin sekoitus vaatii paljon energiaa ja leikkausta, niiden joustavuus on rajoitettu ja vie paljon aikaa (panosajon loppuun) ennen kuin tiedetään, onko emulsio tyydyttävä. Nämä tekniikat ovat tehneet mahdolliseksi saavuttaa hartsiemulsion, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on n. 0,5 mikronia. On myös ehdotettu, että staattisia sekoittimia, kuten Kenics-sekoittimia voidaan käyttää dispersioiden ja emulsioiden valmistuksessa, kuten on esitetty julkaisussa Kenics Corporation Design Bulletin, julkaistu 1. maaliskuuta 1976.

On keksitty menetelmä hydrofobisten aineiden dispergoimiseksi veteen, esim. maaöljyhartsien emulgointi, joka on huomattavasti nopeammin toimiva, jota voidaan suorittaa jatkuvasti ja jolla voitetaan edellä mainitut epäkohdat.

Tämän keksinnön mukaisesti hydrofobista ainetta dispergoidaan veteen prosessilla, jossa:

- (a) syötetään hydrofobista ainetta nestemäisessä tilassa yhteen tai useampaan staattiseen sekoittimeen yli 50 C:n lämpötilassa, mutta hydrofobisen aineen hajoamislämpötilan alapuolella;
- (b) syötetään paineenalaista vettä staattisiin sekoittimiin, paineen ollessa riittävä estämään veden oleellisen höyrys-

tymisen;

(c) sekoitetaan vesi ja nestemäinen hydrofobinen aine staattisissa sekoittimissa;

(d) johdetaan hydrofobisen aineen ja veden seos staattisista sekoittimista toiseen staattiseen jäähdytyssekoittimeen, jota pidetään matalammassa lämpötilassa kuin mikä vallitsee staattisissa sekoittimissa ja veden kiehumispisteen alapuolella;

(e) sekoitetaan hydrofobisen aineen ja veden seosta toisessa staattisessa sekoittimessa; ja

(f) poistetaan hydrofobisen aineen vesidispersio ilman oleellista vesihäviötä.

Arvellaan, että tässä prosessissa emulgoituminen tapahtuu ensimmäisessä sekoittimessa tai sekoittimissa ja viimeinen sekoitin on välttämätön emulsion jäähdyttämiseen vesihäviön estämiseksi.

Termiä hydrofobinen käytetään kuvaamaan luonnon ja synteettisiä orgaanisia materiaaleja ja niiden johdannaisia, jotka eivät itsestään liukene veteen.

Staattisia sekoittimia koskeva patenttikirjallisuus käsittää US-patentit 3 286 992, 3 664 638, 3 704 006, 3 917 811, 3 775 063, 3 800 985, 3 806 097, 3 860 217, 3 862 022 ja 3 922 220.

Tämän menetelmän edullisessa toteutusmuodossa hydrofobinen aine emulgoidaan syöttämällä prosessiin pinta-aktiivista ainetta. Näin ollen pinta-aktiivisen aineen vesiliuos voidaan syöttää ensimmäiseen tai toiseen staattiseen sekoittimeen. Vaihtoehtoisesti tai yhtä hyvin paineen alainen pinta-aktiivisen aineen vesiliuos voidaan syöttää ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen. Toisessa vaihtoehdossa tai lisäksi pinta-aktiivista ainetta voidaan syöttää ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen yhdessä hydrofobisen aineen kanssa. Käytännössä käytetään lähes aina pinta-aktiivista ainetta, mutta pelkkä

vesi on tavallisesti riittävä, kun hydrofobinen aine on itse suola, kuten neutraloitu hartsihappo ja neutraloitu, funktionaaliseksi tehty vaha. Samoin pelkkää vettä voidaan käyttää, kun hydrofobinen aine on happoa sisältävä modifioitu hartsi, hartsisuola tai happoanhydridillä modifioitu hartsi.

Käytettäessä pinta-aktiivisen aineen vesiliuosta ja hiilivetyhartsia on tämän keksinnön menetelmällä usein mahdollista saada hartsiemulsioita, joiden dispergoidun faasin pitoisuus on 50-60 paino-% emulsioilla, joiden keskihalkaisija on alle 1 mikronia. Yleensä tämän keksinnön menetelmällä saadaan hartsiemulsioita, jotka ovat mekaanisesti stabiileja ja joilla on pieni keskimääräinen hartsin hiukkaskoko eli n. 0,1-1 ja edullisesti 0,1-0,35 mikronia. Tavallisesti on mahdollista saada suhteellisen suuria, vähintään 50 %:n kiintoainepitoisuuksia.

Tämä menetelmä on erityisen hyödyllinen, kun hydrofobiset aineet ovat hiilivetyhartseja (edullisesti orgaanisia hydrofobisia aineita), vaikka muitakin aineita kuin hartseja (hiilivetyjä, kolofonia, kolofonijohdannaisia yms.) voidaan myös dispergoida tai emulgoida. Niitä ovat sulat polymeerit, kuten vahat (luonnon, synteettiset), EVA (eteeni-vinyyliasetaatikopolymeerit), modifioitu EVA (hydrolysoitu, kopolymeroitu tyydyttämättömillä hapoilla, kuten akryyli/metakryylihapoilla) ja kumit. Hapetettuja vahoja voidaan myös käyttää ja ne voidaan haluttaessa neutraloida emulgoinnin aikana.

Kaikkien edellä esitettyjen polymeerien hartsit, mukaan luettuna hydratat samoin kuin kemiallisesti modifioidut muunnokset, voidaan myös emulgoida tämän keksinnön menetelmällä.

Tämän keksinnön menetelmä on erityisen hyödyllinen dispergoitaessa tai emulgoitaessa kolofonin ja hiilivetykopolymerien, kuten maaöljyhartsien, kemiallisesti modifioitujen hiilivetyhartsien tai niiden seosten estereitä. On toivottavaa, että hartsin rengas ja pallo -pehmenemispiste (R&B) on yli 10 °C, esim. välillä 10-180 °C ja edullisesti välillä 20-150 °C. Menetelmää voidaan myös käyttää nestemäisillä hartseilla.

Esimerkkejä kolofoniestereistä ovat kolofonin glyseroliesteri; hydratun, esim. 50-65 %:sesti hydratun kolofonin glyseroliesteri; kolofonin pentaerytritoliesteri; ja (50-65 %) hydratun kolofonin pentaerytritoliesteri. Muita tyypillisiä kolofoniestereitä ovat metanoli-, glykoliesterit tai polyolien tai etoksiloitujen polyolien esterit. Hiilivetyhartsien/kolofonijohdannaisten seoksia, jotka sisältävät kolofonihartsilla modifioitujen hartsien tai muiden yllä esitettyjen polymeerien väkevöityjä kolofonisuoloja, voidaan käyttää.

Sopivia hiilivetymonomeerien polymeereja ja kopolymeereja käytettäväksi hartsina tämän keksinnön prosessissa ovat hiilivetyhartsit, jotka on valmistettu polymeroimalla monomeeriseoksia, jotka on muodostettu krakkaamalla maaöljyhiilivetyseoksia; styreeniä; alfa-metyylistyreeniä; vinyylitolueeneja; indeeniä; buteeni-1:ä ja -2:a, isobuteenia, butadieeniä; isopreeniä; pentadieenejä; penteeni-1:ä ja -2:a; metyylibuteeneja; haarautuneita olefiineja; syklopentadieeniä; metyyლისyklopentadieeniä; dimeerejä ja kodimeerejä; tetrahydroindeeniä, vinyylinorborneenia, vinyylisyklohekseniä, norborneeneja, syklisiä yhdisteitä, alfa-metyylistyreeni-parametyylistyreenikopolymeereja; vinyylitolueenikopolymeerihartseja; alfa-metyylistyreeni-styreenikopolymeereja; pienen molekyyllipainon styreeni- ja modifioituja styreenihartseja; ja polyterpeenihartseja, jotka on johdettu alfa-pineenistä, beeta-pineenistä ja monosyklisistä terpee-

neistä, kuten dipenteenistä. Muita hartseja, jotka on johdettu edellä kuvattujen monomeerien kopolymeroinnista samoin kuin kloori- tai metoksistyreeniä voidaan myös käyttää.

Erityisen edullisia hartseja ovat hiilivetyhartsit, jotka on valmistettu höyrykrakatuista maaöljyjakeista. Nämä hiilivetyhartsit, jotka on saatu polymeroimalla termisesti tai useammin Friedel-Crafts -tyypin katalyytin läsnäollessa höyrykrakattuja maaöljytisleitä, jotka kiehuvat välillä n. 30-280 °C tai mitä tahansa näiden tisleiden jakeita, jotka kiehuvat sanotulla alueella, tai olefiinien ja diolefiinien seoksia, jotka sisältävät riittävästi diolefiineja joko kiinteään hartsin tai öljymäisen polymeerin saamiseksi. Tämä polymerointi suoritetaan lämpötiloissa, jotka vaihtelevat yleensä välillä 0-120 °C, tavallisesti välillä 0-70 °C ja edullisesti välillä 10-55 °C.

Nämä hartsit ovat luonteeltaan polydieenisiä ja niiden rengas- ja pallopehmenemispiste voi olla välillä 10-180 °C ja edullisesti välillä 20-150 °C ja tämän keksinnön prosessissa voidaan käyttää mitä tahansa tällaista hartsia.

Nämä hiilivetyhartsit ovat hartseja, jotka on valmistettu homo- ja kopolymeroimalla olefiineja, diolefiineja ja aromaattisia komponentteja, pääasiassa C₅-C₉-yhdisteitä, joita saadaan krakattujen maaöljyraaka-aineiden tisleistä. Tyypillisesti käytetään Friedel-Crafts -katalyyttiä. Tuloksena olevalla hartsilla on alifaattinen, aromaattinen tai alifaattisen ja aromaattisen seoksen luonne ja yleensä sen minimi rengas ja pallo-pehmenemispiste on 20 °C.

Laajasti ottaen hiilivetyhartsit polymeroidaan krakatuista maaöljytisleistä, jotka kiehuvat välillä n. 30-280 °C tai mistä tahansa jakeesta, joka kiehuu tällä alueella. Hartsit valmistetaan termisellä polymeroinnilla tai tavallisemmin

käsittelemällä tisleitä 0,25-2,5 %:lla Friedel-Crafts -tyy-
 pin katalyyttiä, kuten alumiinikloridia, alumiinibromidia,
 booritrifluoridia, titaanitetrakloridia ja -trikloridia yms.
 tai niiden liuoksia, lietteitä tai komplekseja. Reaktiot
 suoritetaan lämpötiloissa välillä 0-120 °C, edullisesti
 0-70 °C ja edullisemmin 30-55 °C. Jäännöskatalyytti sammute-
 taan sopivilla menetelmillä, kuten lisäämällä metyylialko-
 holia ja sen jälkeen suodattamalla, vedellä ja/tai emäs- tai
 ammoniakkipesulla. Lopullinen liuos stripataan sitten rea-
 goimattomista hiilivedyistä ja pienen molekyyllipainon öljyistä alipaine- tai höyrytislauksella.

Krakattujen maaöljytisleiden sijasta syöttö polymerointiin
 voi koostua diolefiinin ja olefiinin seoksista. Riittävästi
 diolefiinia on oltava läsnä ja liitettynä polymeeriin hart-
 sin saamiseksi, jolla on sopivan korkea sulamispiste, öljyn
 sijasta. Kuitenkin tällä prosessilla voidaan valmistaa öljy-
 jymäisten oligomeerien emulsioita.

Tyypillisiä hiilivetyhartseja ovat C₅-C₉-hartsit, jotka on
 valmistettu polymeroimalla maaöljyjalostuksesta saadun C₅-
 virran ja C₉-virran sekoituksen komponenttiseosta, josta
 käytetään nimitystä C₅-C₉-virta. C₅-C₉-virran pääkomponent-
 teja ovat tyydyttämättömät alifaattiset ja vinyyliaromaat-
 tiset hiilivety-yhdisteet, joissa hiilivetyjen lukumäärä ei
 yleensä ylitä kymmentä. Muita sopivia hiilivetyhartseja ovat
 C₅-hiilivetyhartsit, jotka on valmistettu polymeroimalla
 öljynjalostuksesta saadun C₅/C₆-virran monomeeriseosta,
 jotka monomeerit ovat pääasiassa tyydyttämättömiä ja ali-
 faattisia. C₅-virrassa läsnäolevat pääasialliset monomeerit
 ovat di- ja mono-olefiineja, sekä normaaleja että haarautu-
 neita, joissa on viisi hiiliatomia. Toinen sopiva hiilive-
 tyhartsi on se, joka on valmistettu polymeroimalla terpeenin
 ja C₅-, C₅/C₆- tai C₅/C₉-virran seosta. C₄-virta, joka si-
 sältää buteeneja ja/tai butadieeneja samoin kuin syklisiä
 yhdisteitä, kuten disyklopentadieeniä, vinyylisykloheksie-

niä, tetrahydroindeeniä, norborneenia, vinyylinorborneenia, syklopenteeniä, saattaisi olla läsnä.

Kemiallisesti modifioituja hartseja, kuten maleiinihappoanhydridillä, tyydyttämättömillä hapoilla/anhydrideilla, epoksidoilla, halogeenilla ja fenolilla modifioituja tuotteita ja suoloja, voitaisiin myös käyttää. Hydrattuja hartseja (luonnon/terpeeni/aromaatti/synnteettisiä) voidaan myös helposti emulgoida tällä prosessilla. Tämä johtaa kevyempiin tuotteisiin ja parannettuun hapetus- ja UV-stabiilisuu-teen kuivauksen jälkeen.

Esimerkkejä termisistä hartseista, joita voidaan emulgoida tämän keksinnön prosessilla, ovat syklopentadieenin ja sen johdannaisien termiset polymeerit ja niiden hydratat muunnokset. Yleensä tämän keksinnön prosessiin sopivilla hartseilla on sulamispiste välillä 10-150 °C, edullisesti välillä 20-100 °C ja edullisemmin välillä 20-115 °C.

Kahta tai useampaa staattista sekoitinta voidaan käyttää ja ne eivät yleensä ole samankokoisia (sisäelementtien pituus, halkaisija ja lukumäärä). Staattiset sekoittimet ovat laitteita, jotka on varustettu kiinteillä sisäelementeillä ja sekoitus voidaan saavuttaa turbulentilla virtauksella laitteen sisällä, joka johtuu laitteen läpikulkevan materiaalin suuresta virtausnopeudesta ja suuresta leikkausnopeudesta. Nämä sekoittimet koostuvat yleensä sylinterimäisestä putkesta, joka sisältää esimerkiksi useita kiinteitä kierukka- maisia elementtejä. Syöttöaukkoon johdetut syöttömateriaalit pumpataan putken läpi ja ne poistetaan emulsiona putken toisesta päästä. Sekoittimen erikoisesta mallista johtuen siinä tapahtuu pyörteisen virran peräkkäistä jakautumista ja tämä johtaa materiaalien dispergoitumiseen, kun ne kulkevat sekoittimen läpi. Suuri virtausnopeus on mahdollinen, virtausnopeuden ollessa staattisen sekoittimen halkaisijan, pituuden ja pumppuominaisuuksien funktio. Suuri joustavuus

on mahdollinen käyttäen staattisia sekoittimia, joissa niiden pituutta ja lämpötilaa ja painetta voidaan säätää halutun emulsion aikaansaamiseksi. Erityisen sopivia staattisia sekoittimia ovat ne, jotka tunnetaan nimillä Kenics ja Sulzer. Sekoittimien tai sekoittimessa olevien elementtien lukumäärä ei ole rajoitettu ja useiden tyyppien yhdistelmä voitaisiin valita sekoitushyötysuhteen ja emulsion pisarakoon säätämiseksi riippuen emulgoitavan hydrofobisen aineen luonteesta. On havaittu, että tietyillä hartseilla ja vahoilla pitempi ensimmäinen sekoitin tai kaksi sekoitinta sarjassa, joissa ensimmäinen kosketus nestemäisen hartsin ja veden välillä tapahtuu, saattavat olla edullisia. Laitteisto on monipuolinen ja optimoitu emulsion pisarakoko voitaisiin saada vaihtelemalla staattisen sekoittimen kokoa (halkaisija, pituus) sekä sisäelementtien lukumäärää.

Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti hydrofobisen aineen ja veden seos johdetaan yhdestä staattisesta sekoittimesta toiseen staattiseen sekoittimeen. Tämän vuoksi on vaivatonta, jos staattiset sekoittimet sijaitsevat lähellä toisiaan. Tämän vuoksi on sopivaa järjestää sekoittimet samankeski- sesti ja valita toisen staattisen sekoittimen putkihalkaisija hieman suuremmaksi kuin ensimmäinen staattisen sekoittimen halkaisija ja ulottaa ensimmäisen staattisen sekoittajan poistoaukko toiseen staattisen sekoittimeen. Tällä tavoin ensimmäisen staattisen sekoittimen poistoaukko ja toisen staattisen sekoittimen syöttöaukko sattuvat yhteen. Mahdollista on myös virtauksen jakaminen useisiin staattisiin sekoittimiin, jotka on asennettu rinnakkain, dispersioiden ja emulsioiden valmistamiseksi hartsiseoksista ja/- tai polymeeri/kopolymeeriseoksista.

Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti hydrofobinen aine, esim. hartsi, syötetään staattiseen sekoittimeen nestemäisessä tilassa lämpötilassa, joka on sen hajoamislämpötilan alapuolella. Hydrofobinen aine on edullisesti sulassa ti-

lassaan ja on täten sulamispistettään korkeammassa lämpötilassa. Kuitenkin hydrofobinen aine voitaisiin liuottaa liuottimeen, kuten heksaaniin, heptaaniin tai aromaattiseen hiilivetyyn, kuten bentseeniin tai tolueeniin. On edullista työskennellä korkeassa lämpötilassa lämpöshokin tai kovetusvaikutuksen rajoittamiseksi. Maaöljyhartsia käytettäessä tämä on käytännössä välillä 50-300 °C, esimerkiksi 120-220 °C, esim. 140-160 °C. Korkeammat lämpötilat ovat etusijalla, sillä mitä pienempi on sulan hydrofobisen aineen viskositeetti, sitä parempi on sekoittuminen veteen, mikä tuottaa pienen ja yhtenäisen hiukkaskoon emulsioita tai dispersioita. Käytetty lämpötila ei kuitenkaan saa olla niin korkea, että se estää riittävän jäähdytyksen toisessa sekoittimessa tai vaatii niin suurta määrää sammutusvettä toisessa sekoittimessa, että haluttua emulsion tai dispersion kiintoainepitoisuutta ei voida saavuttaa.

Vettä syötetään myös ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen ja edullisessa toteutusmuodossa pinta-aktiivisen aineen (emulgaattorin) läsnäollessa. Kun emulsiota on määrä käyttää tartunta-aineena liimasovellutuksissa erityisesti akryyli-, luonnon tai synteettisille kumilatekseille, esim. styreeni/butadienikumeille, on edullista, että emulgaattori on anioninen, ioniton tai tällaisten emulgaattoreiden seos, jonka HLB-arvo (hydrofiilisyyss/lipofiilisyyssatasapaino) on yli 12 ja hartseille, kolofoneille ja niiden johdannaisille on edullista, että emulgaattorin HLB-arvo on yli 13. Veden syötön, esim. ruiskutuksen ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen on tapahduttava paineen alaisena. Tämän paineen on oltava riittävä, jotta estettäisiin oleellinen veden höyrystyminen staattisessa sekoittimessa ja käytännössä paine on tavallisesti 2-100 baaria, edullisesti 2-70 baaria ja edullisemmin 2-50 baaria. Sekoittimien läpi havaittu painero riippuu täysin niiden mallista (halkaisija, pituus, elementtien lukumäärä) ja virtausnopeudesta laitteen sisällä. Syöttöpumpun ominaisuudet ovat ainoita rajoittavia te-

kijöitä. Lämpötila ensimmäisessä staattisessa sekoittimessa on tavallisesti välillä 110-160 °C, esimerkiksi n. 150 °C, mutta voi joissakin olosuhteissa olla korkeampi, esim. jopa 190 °C.

Lisätty vesimäärä on tavallisesti 10-80 paino-%, edullisesti 25-50 paino-% laskettuna hydrofobisen aineen, esim. hartsin painosta.

Vesi, nestemäinen hydrofobinen aine, esim. hartsi, joka edullisesti sisältää pinta-aktiivista ainetta, sekoitetaan perusteellisesti ensimmäisessä staattisessa sekoittimessa, kun dispergointi ja/tai emulgointi tapahtuu ja johdetaan sitten toiseen staattiseen sekoittimeen.

Käytettäessä hartsia ja pinta-aktiivista ainetta, pinta-aktiivisen aineen valinnan ja hartsin sulaviskositeetti ja lämpötila -yhdistelmän ilmeisen vaikutuksen ohella suurinopeuksinen virtaus sekoittimen tai sekoittimien välillä, jossa emulgointi tapahtuu, on tehokas. Jotta varmistettaisiin tehokas sekoitus hiilivety- ja vesifaasien välillä, emulgointisekoittimessa tai -sekoittimissa vaaditaan suuria nopeuksia. Tyypilliset arvot vaihtelevat välillä 5-50 m/s, kuten 6-20 m/s. Hyvä emulsion stabiilisuus ja pieni emulsion pisarakoko saavutetaan yleensä, kun nopeus ylittää 15 m/s. Tällaisissa staattisissa sekoittimissa saavutetaan jopa vain 1/1000 - 3/1000 sekunnin viipymisajat.

Kun hydrofobisen aineen ja veden dispergoitu tai emulgoitu seos on kulkenut ensimmäisen staattisen sekoittimen läpi, se siirtyy toiseen staattiseen sekoittimeen.

Tämän keksinnön edullisessa toteutusmuodossa pelkän veden sijasta pinta-aktiivisen aineen melko laimeaa liuosta ruiskutetaan ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen määrä, joka edullisesti vaihtelee välillä 20-60 paino-% nestemäisessä

hydrofobisesta aineesta ja on esim. 50 paino-%. Pinta-aktiivisen aineen väkevyys on tavallisesti 0,1-25 paino-%, esim. 1-10 paino-%, esimerkiksi n. 4 % laskettuna veden painosta. Tämä vastaa pinta-aktiivisen aineen väkevyyttä, joka on n. 0,2-15 paino-%, edullisesti 3-7 paino-% ja edullisemmin 5-7 paino-% hydrofobisesta aineesta. Nämä arvot eivät ole rajoittavia ja voivat vaihdella suuresti riippuen emulgoitavan hydrofobisen aineen luonteesta. On havaittu, että emulgoitaessa hartseja tai kolofoneja, tulee käyttää vähintään 1,5 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta 100 osaa kohti hartsia tai kolofonia, mikäli on määrä saada emulsioita tai dispersioita, joiden keskihiukkaskoko on alle n. 0,5 mikronia.

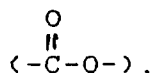
Vaihtoehtoisena toteutusmuotona pinta-aktiivinen aine voidaan syöttää hydrofobisen aineen kanssa ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen.

Mitä tahansa pinta-aktiivista ainetta voidaan käyttää, mutta tavallisesti pinta-aktiivinen aine on anioninen tai ioniton. Kuitenkin koska HLB (hydrofiilisyyden ja lipofiilisyyden tasapaino) on tärkeä tekijä pinta-aktiivisen aineen suorituskyvylle, muita pinta-aktiivisia aineita tai niiden seoksia voitaisiin myös käyttää (esim. kationisia ja amfoteerisia). Kun hartsiemulsiota on määrä käyttää akryylipolymeerien tahmeuttamiseen vesipohjaisissa liimaseoksissa, on edullista, että pinta-aktiivinen aine on anioninen, ioniton tai niiden seos ja edullisesti sen HLB on yli 12.

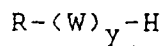
Sopivia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat kolofonin tai modifioidun kolofonin vesiliukoiset alkalisaippuat (esim. natrium-, kalium- tai ammoniumsaippuat), öljyhapon saippuat, alkaryylisulfonaatit, esim. natriumalkyylibentseenisulfonaatit, sulfatoitu rasva-alkoholi, esim. natriumlauryylisulfaatti; fosfaattiesterit, esim. ortofosforihapon mono- ja diestereiden natriumsuolat; sulfomeripihkahapon

esterit; sulfatoitujen monoglyseridien natriumsuolat; ja alkyylipolyoksyalkyleenioksidikonsensaattien tai alkyylifenolipolyalkyleenioksidikondensaattien sulfonaatit tai sulfosukkinaatit, esim. nonyylifenolipolyetyleenioksidisulfonihapon ammoniumsuola. Muita anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat amiinisaippuat. Nämä saippuat muodostetaan amiinin reaktiolla rasvahapon, kuten öljyhapon, palmitiinihapon, lauriinihapon, myristiinihapon, mäntyöljyhappojen, modifioitujen mäntyöljyhappojen (modifioitu kolofoni) tai palmuöljyhappojen kanssa noin stökiometrisillä määrillä ja huoneen lämpötilassa tai hieman korotetussa lämpötilassa. Erityisen edullinen on morfoliiniioleaatti. Muita sopivia amiinisaippuoita ovat trietanoliamiinistearaatti, trietanoliamiiniioleaatti, trietanoliamiinikookospähkinäöljysaippua, isopropanoliamiiniioleaatti, N,N-dimetyylietanoliamiiniioleaatti ja 3-metoksipropyyliamiiniioleaatti.

Sopivia ionittomia pinta-aktiivisia aineita ovat orgaaniset yhdisteet, joilla on suhteellisen suuri molekyylipaino ja jotka koostuvat hydrofobisesta osasta, johon on kiinnittynyt liukeneva tai hydrofiilinen osa, joka sisältää sellaisia ryhmiä kuin eetterisidoksia ($-C-O-C$), hydroksyyli-ryhmiä ($-OH$) ja karboksiryhmiä



Erikoisesimerkkejä ovat pinta-aktiiviset aineet, joissa on hydrofiilisenä osana yksi tai useampia ketjuja, jotka sisältävät yhden tai useampia alkyleenioksiryhmiä. Näillä pinta-aktiivisilla aineilla on yleinen kaava:



jossa R on hydrofobinen osa, joka koostuu 8-22 hiiliatomia sisältävästä alifaattisesta alkoholista, tai alkyloidusta fenolista, joka sisältää 4-22 hiiliatomia sen alkyyliryhmässä, mukaanluettuna mono- ja dialkyylifenolit, W on alkyleenioksiketju, H on vetyatomi, joka on sitoutunut alkyleenioksiketjun happiatomiin ja y on kokonaisluku 1-50 ja edullisesti 4-30.

Tyypillisiä alifaattisia alkoholeja ovat oktyylialkoholi, nonyylialkoholi, dekyylialkoholi, "kookos"-alkoholi (C_{10} - C_{16} -alkoholien seos), dodekyylialkoholi, oleyylialkoholi, talialkoholi (C_{16} - C_{18} -alkoholien seos), oktadekyylialkoholi ja 2,6,8-trimetyyli-4-nonyylialkoholi.

Tyypillisiä alkyloituja fenoleja ovat butyylifenoli, pentyylifenoli, heksyylifenoli, oktyylifenoli, nonyylifenoli, dodekyylifenoli, heksadekyylifenoli, oktadekyylifenoli ja nonaanidekyylifenoli.

Yleisesti sopivia ionittomia pinta-aktiivisia aineita ovat polyetyleenioksidit, esim. rasva-alkoholit tai alkyylifenolit, joiden on annettu reagoida etyleenioksidin kanssa, kuten oleyylialkoholi, jonka on annettu reagoida 15 moolin kanssa etyleenioksidia; polyalkyleenioksidisegmenttikopolymerit, joissa alkyleenioksidisegmentit ovat esimerkiksi etyleenioksidin tai propyleenioksidin muodostamia; karboksyyliamidit, ts. rasvahappojen ja hydroksialkyyliamiinien kondensaatiotuotteet, esim. dietanoliamiinikondensaatit, ja polyoksietyleenirasvahappoamidit ja karboksyylihappesterit, esim. rasvahappojen glyseroliestarit, polyoksietyleeniestarit ja etoksiloidut ja glykoliestarit.

Edullisia ionittomia pinta-aktiivisia aineita ovat polyalkyleeniglykolieetterit, jotka sisältävät 4-80 moolia alkyleenioksidia. Tyypillisiä edullisia ionittomia pinta-aktiivisia aineita ovat nonyylifenolipolyetyleeniglykolieetterit,

jotka sisältävät n. 4 moolia etyleenioksidia, trimetyyli-
 nyylipolyetyleeniglykolieetterit, jotka sisältävät n. 6
 moolia etyleenioksidia, nonyylifenyylipolyetyleeniglyko-
 lieetterit, jotka sisältävät n. 7 moolia etyleenioksidia
 ja sekapolyalkyleeniglykolieetterit, jotka sisältävät n.
 60 moolia etyleenioksidin ja 1,2-propyleenioksidin seosta
 moolisuhteessa n. 2:1.

Vaikka kationiset pinta-aktiiviset aineet eivät ole etusi-
 jalla, niitä voidaan käyttää emulsioiden valmistukseen
 tiettyihin sovellutuksiin kuten lasikuituviimeistelyyn ja
 tyypillisiä materiaaleja ovat orgaanisen hapon, kuten etik-
 kahapon yhdistelmä amiinin, kuten syklisen imidatsoliinin,
 tertiäärisen etoksiloidun soija-amiinin, talipolyetoksiloit-
 dun amiinin kanssa, jonka molekyylin polyetoksiloidussa
 osassa on kaksi etoksiyksikköä, oleyylipolyetoksiloitujen
 amiinien kanssa, joiden molekyylin polyetoksiosassa on 2-5
 etoksiyksikköä ja soijapolyetoksiloidun amiinin kanssa,
 jonka molekyylin polyetoksiosassa on viisi etoksiyksikköä.

Keksinnön toisessa edullisessa toteutusmuodossa vettä syö-
 tettän staattiseen jäähdytyssekoittimeen; tämä vesi toimii
 sammuttimena saattaen emulsion tai dispersion lämpötilan
 veden kiehumispisteen alapuolelle, ennen kuin se ajetaan
 ulos sekoittimesta ja se takaa myös lopullisen emulsion tai
 dispersion halutun kiintoainepitoisuuden. Jotta vältettäi-
 siin merkittävä vesihäviö ja emulsion stabiilisuuden seu-
 raamiseksi tämä lämpötila säädetään toisen staattisen se-
 koittimen pitämiseksi lämpötilassa, joka on veden kiehumis-
 pisteen alapuolella. Tämä lämpötila on tavallisesti välillä
 40-100 °C, esim. välillä 70-100 °C ja edullisesti alle 90 °C.
 Tätä sammutusta tarvitaan myös hydrofobisen aineen pitoi-
 suuden säätämiseen valmiissa emulsiossa, joka otetaan tal-
 teen toisen staattisen sekoittimen päästä ja lähetetään va-
 rastoon tai pantavaksi tynnyreihin.

Vielä edullisemmin veden sijasta pinta-aktiivisen aineen vesiliuosta syötetään staattiseen jäähdytyssekoittimeen. Pinta-aktiivinen aine voi olla jokin niistä, jotka mainittiin edellä pinta-aktiivisen aineen vesi-liuoksen yhteydessä ja jotka voidaan syöttää ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen. Korostetaan että staattisen jäähdytyssekoittimen syöttöaukkoon lisätyn veden tarkoituksena on säätää emulsion hydrofobisen aineen pitoisuutta ja toimia jäähdytysaineena.

Tämän keksinnön toisessa toteutusmuodossa lisämateriaaleja voidaan syöttää toiseen staattisista sekoittimista. Niinpä yhtä tai useampia materiaaleja voidaan syöttää jonkin staattisen jäähdytyssekoittimen syöttöaukkoon hartsin emulsion valmistamiseksi, joka sisältää polymeerilateksia, erityisesti niitä, joita käytetään liimoina, kuten paineherkkinä liimoina. Kun käytetään polymeerilateksia, on edullista syöttää se jäähdytyssekoittimeen, jossa se myötävaikuttaa jäähdytysvaikutukseen. Tässä tapauksessa hartsin vesidispersio voidaan sitten sekoittaa lateksiin hartsimaisen lateksiliiman muodostamiseksi.

Sopivia latekseja ovat ne, jotka sisältävät luonnonkumia ja synteettistä kumia tai elastomeereja. Tyypillisiä synteettisiä kumeja ovat styreenibutadieenikumi (SBR), karboksyloitu styreenibutadieenikumi, polyisopreeni, akryylinitriili-butadieenikumi (NBR), polykloropreeni (neopreeni), polyuretaanikumi (isosyanaatti), akryylinitriili-butadieeni-styreenikumi (ABS), styreeni-butadieni-styreenisegmenttikopolymeerit (SBS-Cariflex 1102), styreeni-isopreeni-styreenisegmenttikopolymeerit (SIS-Cariflex 1107) sekä niiden hydrattu muunnos (Kraton G) ja akryylihartsit.

Vaihtoehtoisesti lateksi voi olla peräisin eri vinyylilatekseista, kuten eteeni-vinyyliasetaateista ja eteeni/vinyyliasetaatti/akrylaattikopolymeereista.

Vaihtoehtona luonnon- tai synteettiselle kumille akryylihartsia voidaan käyttää. Nämä akryylihartsit muodostetaan tavallisesti polymeroimalla monomeerisia johdannaisia, yleensä akryylihapon tai metakryylihapon estereitä tai amideja.

Lateksin, esim. kumin tai akryylihartsin suhde hartsiin, esim. maaöljyhartsiin lopullisessa emulsiossa voi vaihdella, mutta tavallisesti se on välillä 1:10-10:1 painosta laskettuna, esimerkiksi 70:30 painosta laskettuna akryylihartsil- le ja 50:50 karboksyyloidulle SBR:lle (CSBR).

Tämän keksinnön prosessin tuloksena kyetään saamaan emulsioita, joilla on suhteellisen pieni keskimääräinen hiukkaskoko, esim. välillä 0,1-1 mikronia ja edullisesti alle 0,5 mikronia. On havaittu, että käyttäen tämän keksinnön prosessia dispersiota voidaan parantaa, ts. tuottaa suurempi hienojakoisuus (a) pienentämällä emulsion komponenttien viskositeettia nostamalla sen lämpötilaa ja/tai (b) nostamalla virtausnopeutta staattisissa sekoittimissa. Saavutettava emulsioiden kiintoainepitoisuus riippuu hydrofobisen aineen luonteesta, mutta hartseilla ja kolofoneilla havaitaan, että emulsioita, jotka sisältävät jopa 60 paino-% kiintoaineita, voidaan saada erittäin tasaisella hiukkaskoolla, kun taas vahoilla voidaan saada emulsioita, jotka sisältävät jopa 30 paino-% kiintoaineita; yli 30 paino-%:n pitoisuudella tuotteet voivat olla geelejä, jotka eivät enää valu.

Verrattuna aikaisempiin prosesseihin voidaan usein saada suurempi kokonaisvirtausnopeus merkittävästi pienemmillä kustannuksilla. Tämän keksinnön prosessi on halpa jatkuva prosessi, sillä se tekee mahdolliseksi suuren tuotantonopeuden (1,5 t/h tai 30 t/d koetehdaslaitoksissa) sekä suuren joustavuuden prosessilaitteiston valinnassa (useita sekoittimia sargassa, sisäosien vaihteleva koko ja lukumäärä,

eri ruiskutuspiisteet, pinta-aktiivisen aineen seokset, lämpötilagradientti). Sitä paitsi optimaalisten emulsion käyttöolosuhteiden aikaansaaminen on erittäin helppoa, koska laitteiston muuttumaton tila saavutetaan muutaman sekunnin kuluttua. Se tekee mahdolliseksi kierrätysolosuhteet (valmista emulsiota kierrätetään ensimmäisen staattisen sekoittimen syöttöaukkoon) hiukkaskokojakautuman ja emulsion stabiilisuuden parantamiseksi. Tämä prosessi sallii myös suoran sekoittamisen muiden emulsioiden, kuten luonnon- ja synteettisten lateksien (SBR), karboksyloidun SBR:n ja akryyliin kanssa. Tyypillisiä tämän keksinnön prosessin sovellutuksia ovat mitkä tahansa alueet, joilla emulsioita levitetään ja ovat alalla tunnettuja, kuten paperinpäällystys, tekstiilien viimeistelyt, metallintyöstö, maalit ja lateksit, asfaltointi, kosmetiikka, hedelmien käsittely, hyönteismyrkkysekoitteet, nahankäsittelyemulsiot, porausneste, betoni, dispergointiainesekoitteet, väriaineet ja pigmentit, vaahdotus, muovit, teollisuusöljyt, kemialliset välituotteet ja maanviljelys.

Tätä keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä:

Esimerkki 1

Kaavamainen kuvaus prosessista, jossa käytetään kahta staattista sekoitinta, esitetään kuviossa 1. Hartsia syötetään putken 1 läpi staattiseen sekoittimeen 2. Pinta-aktiivista liuosta syötetään putken 3 ja putken 1 läpi ja ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen 2. Ensimmäisen staattisen sekoittimen poistoaukko sattuu yhteen toisen staattisen sekoittimen 5 syöttöaukon 4 kanssa. Sammutusvettä lisätään syöttöaukkoon 4 putken 6 kautta. Haluttu emulsio poistetaan toisen staattisen sekoittimen poistoaukosta putken 7 kautta ja johdetaan varastoon 8. Molemmat staattiset sekoittimet olivat Kenics-sekoittimia, joista ensimmäisen pituus oli 7 cm (8 elementtiä) ja halkaisija 0,63 cm ja toisen pituus 25 cm (6 elementtiä) ja halkaisija 1,27 cm.

Suoritettiin kolme koetta ja emulsion hiukkaskoot mitattiin. Kaikissa tapauksissa maaöljyhartsia syötettiin ensimmäiseen sekoittimeen 2, jota pidettiin n. 155 C:ssa. Sekoittimeen 2 putkien 3 ja 1 kautta syötetyn pinta-aktiivisen liuoksen lämpötila vaihteli kokeissa. Putken 6 läpi syötetyn sammutusveden lämpötila oli 15 C. Hartsiseoksen lämpötila toisessa staattisessa sekoittimessa 5 oli n. 90 C ja putken 7 läpi poistetun emulsion lämpötila oli n. 90 C.

Jokaisessa kokeessa käytetty hartsi oli matalan pehmenemispisteen (50 C) alifaattinen/aromaattinen hiilivetyhartsi, joka sisälsi 20 paino-% styreeniä ja käytetty pinta-aktiivinen aine oli Atlox 3404 FB, jonka HLB-arvo oli 10 ja/tai natriumoleaatti, jonka HLB-arvo oli 17,7 ja natrium- ja kaliumresinaatti (HLB 17-10). Vertailun vuoksi suoritettiin kaksi tarkistuskoetta, joissa käytettiin vain yhtä staattista sekoitinta. Tämän halkaisija oli 0,63 cm ja pituus 7 cm. Hartsi syötettiin sekoittimeen yhdessä Atlox 3404 FB:n (HLB 10) ja/tai natrium- ja/tai kaliumoleaatin kanssa ja emulsio poistettiin n. 90 C:ssa staattisen sekoittimen poistoaukosta.

Atlox 3404 FB on pinta-aktiivinen aine, jota valmistaa ICI (anioninen/ioniton seos, joka sisältää 2/3 kalsiumalkyyli-aryylisulfonaattia).

Seitsemässä kokeessa saadut tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2, jotka osoittavat, että emulsioita voidaan valmistaa, vaikkakaan ei ihanteellisilla stabiilisuus-, hiukkaskokojne. ominaisuuksilla.

Sentrifugointikokeet suoritettiin Heraeus Verifuge Model 4120 -sentrifugilla faasistabiilisuuden arvioimiseksi alle 1 til.-%:n arvojen osoittaessa tyydyttäviä emulsioita ja alle 0,5 til.-%:n arvojen ollessa edullisia.

Eräitä näistä emulsioista käytettiin vesipohjaisten liimojen valmistukseen sen jälkeen, kun niihin oli sekoitettu joko karboksyloitua SBR:ää (CSBR, kuten PL 3703, valmistaja Polysar) tai akryyliemulsioita (Acronal 85 D, valmistaja BASF).

Liimakoetulokset esitetään taulukossa 2 ja kokeet ovat niitä, joita nykyään käytetään liimateollisuudessa (PSTC tarkoittaa neuvoston Pressure Sensitive Adhesive Tapes Council -menetelmiä).

TAULUKKO 1 - Emulsiokokeet

Koe no	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Staatististen sekoittimien lukumäärä	1 1	2 1	3 2	4 2	5 2	6 2	7 2	8 2	9 2
SM1									
Elementtien lukumäärä	8	8	6	8	8	8	8	8	8
Hartsii:									
Lämpötila (°C)	138	138	135	150	150	150	155	155	155
Emulgaattori (paino-% hartsista)	Ei lainkaan	ATLOX 0,8	ATLOX 2,0	ATLOX 0,8	ATLOX 0,8	-	ATLOX 1,0	-	-
Virtausnopeus l/h	500	580	720	760	760	760	760	760	760
Nopeus (m/s)	7	8,5	10,5	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Paine (baaria)	30	30	28	35	35	35	35	35	35
Vesi/pinta-aktiivinen aine									
Lämpötila (°C)	48	48	85	85	85	85	85	85	85
Emulgaattori (paino-% koko emulsiosta)	ATLOX 5,5	Na-ole-aatti 1,8	Na-ole-aatti 1,0	Na-ole-aatti 1,8	Na-ole-aatti 1,8	Na-ole-aatti 2,6	Na-ole-aatti 2,6	Na-ole-aatti 2,6	Na-ole-aatti 2,6
Virtausnopeus (l/h)	470	530	380	620	350	320	320	320	320
Sammutusvesi (l/h)	Ei lainkaan	Ei lainkaan	270	Ei lainkaan	270	320	320	320	320
Lämpötila (°C)			15		15	18	18	18	18
Paine (baaria)			3		3	3	3	3	3

TAULUKKO 1 - Emulsiokokeet (jatkoa)

<u>Koe no</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
<u>SM2</u>									
<u>Emulsio:</u>									
Lämpötila			89	94	94	90	90	87	88
Virtausnopeus			1370	1380	1380	1400	1400	1400	1400
Nopeus			20	20	20	22	22	22	22
<u>Analyttiset ominaisuudet:</u>									
Keskihiukkaskoko	6,9	1,0	0,9	0,66	0,56	0,46	0,46	0,75	0,63
Kuiva-ainepitoisuus	56	53	52,5	55	55	52	52	52	52
Sentrifugointi**	rikki	4	4	4	4	0,4	0,4	4	1,6

21

* Mitattu Coulter-laitteella

** Sentrifugointi 3000 kierr/min. 20 minuutin ajan.

TAULUKKO 2 -Emulsioiden liimaominaisuudet

Akryylikoostumus

- 100 osaa BASF Acronal 85
- 35 osaa hartsia kuiva-aineena Mylar-kalvolle päällystettynä
- Paksuus 23 μ
- Liiman paino 25 g/m²
- Kuivaus 10 min 120°C:ssa

Koe no	3	6	7	8	9
180 ^o :n kuorimisvoima	2,75	3,92	3,87	2,94	3,23
Silmukkatarttuvuus metalliin	7	7,5	8	6	7,5
Silmukkatarttuvuus lasiin	9	9	7	6,5	10,5
Silmukkatarttuvuus polyeteeniin	4	7,5	7	5	6
Pallotarttuvuus	6	8	7	6,5	8
Leikkaus PS	1,5	>150	122	118	>150
					22

Karboksyloitu SBR-koostumus

- 100 osaa Polysar CSBR PL 3703
- 100 hartsia Mylar-kalvolle päällystettynä
- Paksuus 23 μ
- Liimapaino
- Kuivaus 10 min 120°C:ssa

Koe no	3	4	5
180 ^o :n kuorimisvoima	5,64	5,59	5,59
Silmukkatarttuvuus metalliin	12	11	11
Pallotarttuvuus	2	2	2

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä alifaattinen/aromaattinen matalan pehmenemispisteen sekahartsin on korvattu vastaavasti korkeamman pehmenemispisteen alifaattisen hartsin (Escorez 1310, valmistaja Exxon) ja aromaattisen öljyn seoksella tai kolofoniestereiden Tergum 45 ja Tergum ND 190 (painosuhte 38/62), valmistaja Resisa, Espanja, seoksella. Sulatuksen jälkeen kolofoniesteriseoksen keskimääräinen pehmenemispiste oli 55 °C. Näillä esterikolofoneilla oli seuraavat ominaisuudet:

	Muoto	
Tergum 45	nestettä	stabiloidun kolofonin trietyleeniglykoliesteri
Tergum ND 190	kiinteä	kolofonin dehydrattu glyseroliesteri
	sulamis-	
	piste 83 °C	

Kuten esimerkissä 1, emulsio perustui kahden staattisen sekoittimen (SM 1 + SM 2) prosessiin. Mitään pinta-aktiivista ainetta ei lisätty hartsiin ja prosessiolosuhteet olivat kokeiden 6-9 olosuhteet. Pinta-aktiivista ainetta lisättiin veteen ja syötettiin SM1-sekoittimeen n. 320 l/h 85 °C:ssa. Emulsion kokonaistuotantonopeus oli 1400-1500 l/h. Tulokset esitetään taulukossa 3.

TAULUKKO 3 - Emulsiokokeet

Koe no	10	11	12	13	14
Hartsin luonne	Kuten taulu- kossa 1	Escorez 1310 (100 osaa) öljyä (20 osaa)	Escorez 1310 (100 osaa) öljyä (20 osaa)	<--- Tergum 45 <--- Tergum ND190	38 osaa---> 62 osaa--->
Emulgaattorityyppi	K-oleaatti	K-resinaatti	K-oleaatti	K-oleaatti	Na-oleaatti
Paino-% koko emulsiosta	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
<u>Emulsion ominaisuudet:</u>					
Keskihiukkaskoko* (mμ)				0,26	0,20
Kuiva-ainepitoisuus (Paino-%)	52	52	52	52	52
Sentrifugointikoe (Til.-%)	0,2	4	0,7	Ei erottumista	Ei erottumista

* Coulter N₄ -mittauksella

TAULUKKO 4 - Emulsioiden liimaominaisuudet

Akryylikoostumus

- BASF Acronal V205 (70 osaa)
- Hartsit (30 osaa kuivapainona) Mylar-polyesterikalvolle päällystettynä
- Paksaus 23 μ^2
- Liimaino 22 g/m²
- Kuivaus 10 min 120°C:ssa

Koe no	13	6 ja 14	10 ja 13
180°:n kuorimisvoima	(N/cm)	PSTC-1	
Silmukkatarttuvuus metalliin	(N/25 mm)	2,94 7,0	3,53 9,0
Silmukkatarttuvuus lasiin	(N/25 mm)	7,0	10,0
Silmukkatarttuvuus polyeteeniin	(N/25 mm)	5,0	9,5
Pallotarttuvuus	(cm)	PSTC-6	5
Loppuleikkaukoe	(h)	PSTC-7	16

Esimerkki 3

Suoritettiin erilaisia lisäkokeita käyttäen esimerkissä 2 käytettyjen komponenttien 90:10 hartsi:öljy-seosta ja esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa (2 sekoitinta) ja myös laitteistoa, jossa oli kolme sekoitinta sarjassa, ensimmäisen halkaisijan ollessa 1,27 cm ja sisältäessä 6 elementtiä, toisen halkaisijan ollessa 0,63 cm ja sisältäessä 6 elementtiä ja kolmannen halkaisijan ollessa 1,27 cm ja sisältäessä 10 elementtiä. Kaksi ensimmäistä sekoitinta oli tarkoitettu emulgointiin ja kolmas jäähdytykseen. Kaliumresinaattia (KOH Ros), kaliumoleaattia (KOH Ole), natriumresinaattia (NaOH Ros) ja resinaattiestereitä käytettiin pintaaktiivisena aineena tuotteiden ollessa kahdelta kolmasosalta neutraloituja.

		[-----Lämpötila-----]			[-----Dispersion ominaisuudet-----]				
SM- tyyppi	Pinta- aktiivinen	Paino-% hartsista	Harts	Vesi	Emulgoin- ti-SM	Kuiva- aine %	Viskositeetti* (3/50)	pH	Hiukkas- koko (mm)
2	KOH Ros	6,0	175	70	126	56,3	560	10,3	720
2	KOH Ros/Ole	2,0/4,0	175	71	129	56,4	440	10,1	684
2	KOH Ole	1,0	175	70	134	56,2	454	10,6	500
3	NaOH Ros	5,0	177	90	145	51,5	342	11,1	393
3	NaOH Ros	5,0	177	90	150	51,9	214	10,2	414
3	NaOH Ros	7,0	177	90	145	52,0	710	11,3	293
3	NaOH Ros	17,0	177	90	150	53,1	464	10,1	291
	Rosinaat- ti vesi- faasisa	4,5	180	79	-	54,3	186	12,6	311
3	NaOH Ros	7,0	180	86	-	50,2	42	13,1	252

* Brookfield (3/50 mPas)

Esimerkki 4

Suoritettiin samanlaisia kokeita kuin esimerkissä 2 käyttäen esimerkissä 1 käytettyjä hartsia.

Pinta-aktiiviset aineet olivat esimerkissä 3 käytettyjä, lukuunottamatta käytettyjä täysin neutraloituja.

Tulokset olivat seuraavat:

KOE 2

-----Lämpötila-----] -----Emulsion ominaisuudet-----]

SM- tyyppi	Pinta- aktiivinen	Paino-% hartsista	Hartsin	Vesi	Emulgoi- ti-SM	Kuiva- aine %	Viskositeetti* (3/50)	pH	Hiukkas- koko (mm)
2	KOH Ros	5,0	174	85	144	55,7	350	10,4	472
2	KOH Ros	7,0	175	85	147	55,5	318	10,3	379
2	NaOH Ros	7,0	177	82	150	55,4	528	10,4	301
3	Täysin neutraaloi- tu	7,0	-	-	-	48,7	54	13,6	
3	Täysin neutra- loitu	7,0	180	90	-	51,4	90	13,3	233
3	Täysin neutra- loitu	7,0	-	-	-	49,9	70	13,3	243

*Brookfield (3/50) mPas

Esimerkki 5

Suoritettiin samanlaisia kokeita kuin esimerkissä 2 käyttäen kaupallisesti saatavia kolofonijohdannaisia Brai Alpha, valmistaja DRT ja emulgaattoreita Aerosol A 103 ja 22, joita on kaupallisesti saatavissa yhtiöltä Cyanamid. Tulokset olivat seuraavat:

KOE 3

Ajo no	SM- tyyppi	Pinta- aktiivinen	Paino-% hartsista	/-----Lämpötila-----/			/-----Emulsion ominaisuudet-----/		
				Kolo- foni	Vesi	1. SM	Kuiva- aine %	Viskositeetti* (3/50)	pH Hiukkas- koko (nm)
1	2	A103	2,4	175	81	141	48,4	340	4,5 170
2	3	A103	2,4	175	85	145	47,7	336	4,3 172
3	3	22	2,4	177	82	143	49,6	110	5,0 178
4	3	22/A103	3,5	177	90	145	50,7	172	4,8 167
5	3	A103	4,8	175	83	143	48,3	268	4,4 200

* Brookfield (3/50) mPa.s

Saatuja koloфонiemulsioita testattiin tartunta-aineina akryylipolymeeriemulsioille, joita on kaupallisesti saatavana Acronal 85 D-tuotteena seoksissa, joissa on 30 osaa koloфонia ja 70 osaa Acronal-tuotetta. Tulokset olivat seuraavat:

KOE 4

Ajo no	Pinta- aktiivinen	Paino-% hartsista	Kuorimis- voima inox	Silmukka- tarttuvuus inox	Silmukka- PE	Leikkaus inox
1	A103	2,4	11	7,8	4,6	42
2	A103	2,4	10,8	7,8	4,4	36
3	22	2,4	9,6	8	4,2	30
4	22/A103	3,5	9,6	8	4,2	30
5	A103	4,8	11,4	8,8	4,8	42

Kaikki näytteet ovat 30 kolofoni:70 Acronal 85 D päällystettynä Mylar-kalvolla
22 g/m²
180 asteen kuorimisarvot ovat N/25 mm 30 minuutin odotusajan kuluttua PSTC
Silmukka-arvot ovat N/25 mm PSTC
Leikkausarvot ovat 12,5 mm x 25 mm x 2 kg minuutissa PSTC

Esimerkki 6

Käytettiin esimerkin 3 kolmen sekoittimen teknologiaa synteettisen polyeteenivahan emulgoimiseen, jota on saatavissa EXXON-yhtiöltä nimellä Escomer H-101.

Escomer H-101 -tuotteella on seuraavat ominaisuudet:

<u>Ominaisuus</u>	<u>Koemenetelmä</u>	<u>Arvo</u>
Brookfield-viskositeetti 121 C:ssa, mPa.s	ASTM D - 3236	27
Rengas ja pallo pehmenemispiste, °C	ASTM E - 28	112
Vicat-pehmenemispiste, °C	ASTM D - 1525	68
Tunkeuma, dmm (100 g, 5 s, 25 °C)	ASTM D - 1321	3
Tippumispiste, °C	ASTM D - 127	110
Jähmettymispiste, °C	ASTM D - 938	101
Sulamispistehuippu, °C (DSC)	ASTM D - 3417	111
Tiheys, g/cm ³	ASTM D - 1505	0,95

Kaikissa kokeissa käytettiin 3:a staattista sekoitinta ja tulokset olivat seuraavat:

Vaha	Pinta-aktiivinen	Paino-% hartsista	[-----Lämpötila-----]		[-----Emulsion ominaisuudet-----]				
			Harts	Vesi	Emulgointi-sekoitin	Kuiva-aine %	Viskositeetti* (3/50)	pH	Hiukkas-koko (nm)
Escomer H101	Na-ole-aatti	-	180	91	131	21,7	nest	13,3	345
Escomer H101	Na-ole-aatti	-	180	90	129	24,0	nest	13,3	374
Escomer H101	Na-ole-aatti	-	180	90	127,5	20,8	nest	13,4	390
Escomer H101	Na-ole-aatti	-	180	92	134	31,9	nest	13,4	283

Huom. - viskositeetit ovat Brookfield-viskositeetteja (3/50)mPas

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hydrofobisen aineen dispergoimiseksi veteen, **tunnettu** siitä, että

- (a) syötetään hydrofobinen aine nestemäisessä tilassa staattiseen sekoittimeen yli 50 °C:n lämpötilassa, mutta hydrofobisen aineen hajoamislämpötilan alapuolella;
- (b) syötetään paineenalasta vettä staattiseen sekoittimeen paineen ollessa riittävä estämään veden oleellisen höyrystymisen;
- (c) sekoitetaan vesi ja nestemäinen hydrofobinen aine staattisessa sekoittimessa;
- (d) johdetaan hydrofobisen aineen ja veden seos staattisesta sekoittimesta staattiseen jäähdytyssekoittimeen, jota pidetään alemmassa lämpötilassa kuin mikä vallitsee ensimmäisessä staattisessa sekoittimessa ja veden kiehumispisteen alapuolella;
- (e) sekoitetaan hydrofobisen aineen ja veden seos staattisessa jäähdytyssekoittimessa; ja
- (f) poistetaan hydrofobisen aineen dispersio vedessä staattisesta sekoittimesta, johon seos johdetaan edellä olevassa vaiheessa (d) ilman oleellista vesihäviötä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään kahta staattista sekoitinta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään kolmea staattista sekoitinta ja kolmas sekoitin on jäähdytyssekoitin.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen aine on orgaaninen hydrofobinen aine.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen hydrofobinen aine on maaöljyhartsii.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen aine on kolofonijohdannainen.
7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen aine on vaha.
8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen aine emulgoidaan syöttämällä pinta-aktiivisen aineen vesiliuosta staattisen jäähdytyssekoittimen syöttöaukkoon tai yhteen niistä.
9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen aine emulgoidaan syöttämällä pinta-aktiivisen aineen vesiliuosta ensimmäisen staattisen sekoittimen syöttöaukkoon tai yhteen niistä.
10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pinta-aktiivisen aineen pitoisuus on 0,1-25 paino-%.
11. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydrofobinen aine emulgoidaan syöttämällä pinta-aktiivista ainetta ensimmäiseen staattiseen sekoittimeen yhdessä hydrofobisen aineen kanssa.
12. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 2-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään vähintään 1,5 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta 100 paino-osaa kohti hydrofobista ainetta.
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pinta-aktiivinen aine on anioninen tai ioniton pinta-aktiivinen aine tai niiden seos.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pinta-aktiivisen aineen HLB on yli 12.

15. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että seoksen nopeus ensimmäisen sekoittimen tai sekoittimien läpi on yli $15 \text{ m}^3/\text{s}$.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

66851 (COSS 3/02)

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US 4 154 617 (CO8L 25/00), 4 629 511 (CO8L 25/00)

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

EP 85 471 (C08L 101/00), 1.62571 (C08) 3/02

WO

DD 204 623 (B01F 5/00)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

CA vol 98 (1983), 146400a



Allekirjoitus