

1520/9 63866

EMULZIÓBÓL VISSZANYERT POLIMER LATEX, VALAMINT ELJÁRÁS ÉS
BERENDEZÉS ANNAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

1520/9 63866 3/00

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1992. 05. 06.

Elsőbbsége: 1991. 05. 06. (695,863)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

EMULZIÓBÓL VISSZANYERT
POLIMER LATEX
ELJÁRÁS ÉS
BERENDEZÉS ANNAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

K I V O N A T

A találmány szerinti eljárás polimer latex termék emulzióból történő visszanyerésére szolgál. Az eljárás során úgy járnak el, hogy

(a) az emulziót egy vagy több, aktív membránrétegből és pórusos hordozórétegből álló ultraszűrő membránnal érintkeztetik, miközben az emulziót az aktív membránrétegen lamináris áramban folytatják át a pórusos hordozórétegre ható nyomást meghaladó nyomás hatására, és így az emulzióból vizet távolítanak el, és

(b) az emulziót keringtetve lamináris áramban többször átfolyatják az aktív membránrétegen, így legalább 20 tömeg% szilárdanyag-tartalmú megnövelt koncentrációjú emulziót kapnak;
ahol az emulziót destabilizálásához elégtelen nagyságú nyírási igénybevételnek vetik alá, és emulzióként polimer latex termék vizes folyadékkal történő hígításának melléktermékét alkalmazzák.

A találmány vonatkozik a fenti eljárással előállított termékre, valamint az eljárás lefolytatására alkalmas berendezésre is.

Et

2 csepp
2 csepp
2 csepp

1520 /92

3383

.63866

Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

B u d a p e s t

1992.05.06.
PÉLDÁNY

KP205 : COS F 3/00

**EMULZIÓBÓL VISSZANYERT POLIMER LATEX, VALAMINT ELJÁRÁS ÉS
BERENDEZÉS ANNAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók:

BUCKLEY Randall George, Mt. Laurel, New Jersey,

SCHMITZ Marion Charles, Richboro, Pennsylvania,

TANSEY Shawn Patrick, Westford, Massachusetts,

EASTBURN George Lafayette, Pineville, Pennsylvania,

BRESLAU Barry Richard, Acton, Massachusetts,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1992. 05. 06.

Elsőbbsége: 1991. 05. 06. (695,863)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

74925-5402 VO/kov

A találmány tárgya eljárás polimer latex termék visszanyerésére emulzióból. A találmány vonatkozik az eljárással előállított termékre, valamint az eljárás lefolytatására alkalmas berendezésre is.

A polimer emulzióknak is nevezett polimer latexeket az iparban széles körben alkalmazzák, beleértve a festékek, nyomdafestékek, szövésmentes termékek és hasonlóak, papír bevonóanyagok és hasonlóak kötőanyagait. Ezek a latexek előállíthatók folyamatos vagy szakaszos eljárásokkal monomerek, általában olefinkötést tartalmazó telítetlen vegyületek polimerizálásával víz, felületaktív és egyéb hatásfokozó anyagok jelenlétében, amelyek befolyásolják a gyártási eljárást vagy a latexek tulajdonságait.

Gazdaságossági szempontok azt diktálhatják, hogy ugyanazon reaktorokat, csővezetéseket és egyéb berendezéseket használják különböző latexek előállítására, így a berendezéseket az egyes adagok között meg kell tisztítani. De még ha folyamatos üzemben egyetlen latexet gyártanak is, a berendezést rendszeresen tisztítani kell.

Általában a tisztításhoz tartozik a berendezésnek mosása vízzel; ennek során nagy térfogatú híg vizes latex keletkezik. Az így keletkezett híg emulzió szilárdanyag-koncentrációja legfeljebb 5 tömeg%, így 0,5-3 tömeg%, bár ennél nagyobb is lehet; ez a szilárdanyag-tartalom az eredeti polimer termék emulzióméretű részecskéit jelenti. A latex ezen szubmikroszkópikus polimer részecskéin kívül a híg emulzió tartalmazhat alkoholokat vagy egyéb szerves folyadékokat, felületaktív anyagokat és hasonlókat is. Ke-

letkezésük állapotában a híg emulziók szilárdanyag-tartalma lényegesen kisebb, mint az eredeti polimer latexre jellemző legalább 40 tömeg%, azonban elegendő szuszpendált szerves anyagot képvisel ahhoz, hogy komoly hulladék-elhelyezési nehézségeket okozzon.

A jellemző híg emulziók polimerek, így sztirolok, akrilszármazékok, így akrilsav- vagy metakrilsav-észterek polimerjei, akrilnitril-polimerek, vinil-polimerek, így poli(vinil-klorid) és két vagy több ilyen anyag keresztkötéseket, ojtásos polimereket és hasonlókat biztosító anyagokkal, így butadiénnel, divinil-benzollal, etilén-glikol-dimetakriláttal, allil-metakriláttal és hasonlókkal képzett komplex kopolimerjeinek emulzióméretű részecskéit tartalmazhatják.

A szokásos gyártási műveletek során a különböző polimer típusok adagjai révén keletkező híg emulziót egyesítik, és az egész keveréket egyetlen hulladék anyagáramaként kezelik. A hulladék mennyiségének csökkentésére a híg emulziót gyakran koncentrálnak az elhelyezés előtt általában kémiai koagulálás, durva szűrés és bizonyos esetekben ultraszűrés útján. A koncentrált vagy koagulált hulladékot, amely a berendezésben gyártott polimerek, továbbá tisztítószerek és egyéb szennyeződések keveréke, általában hulladéklerakókon helyezik el, vagy aszfalt töltőanyagaként vagy utak por elleni védelmére használt anyagként alkalmazzák.

Féligáteresztő membránokkal végzett szűrést és különösen ultraszűrést alkalmaztak már polimer emulziók vagy latexek koncentráálására. A szokásos ultraszűrés eljárással

latexet szivattyúznak egy üreges membránszál vagy párhuzamosan több ilyen szálát tartalmazó kazetta betápláló végéhez; ezen szálak fala "féligáteresztő", azaz kis molekulatömegű anyagokat átbocsátanak, azonban nagyobb molekulatömegű anyagok, így polimerek számára átjárhatatlanok. A szivattyúzott latex a membránszálak falával párhuzamos belső üregben átfolyik; ez az ún. keresztirányú áramlás. Amint a latex átfolyik a membránszál belső üregén, víz, sók, felületaktív anyagok és egyéb kis molekulatömegű anyagok haladnak át a latexből a membrán falán keresztül. A membrán falán áthaladó, a membrán felületegységére vonatkoztatott áramlási sebességet a membrán áramának, a membrán falán áthaladó folyadékot pedig permeátumnak nevezzük. A polimer és az egyéb nagy molekulatömegű anyagok, amelyek nem jutnak át a membrán falán, a "visszatartott" folyadékban jelennek meg, amely a membránszál vagy a kazetta kivezető végén bizonyos mennyiségű vízzel jut ki a szivattyúzási nyomás hatására, és amelyet addig keringetnek a szálon vagy a kazettán át, amíg eléri a kívánt koncentrációt. A transzmembrán nyomás, azaz a membrán falán át ható nyomás értéke általában 70-1400 kPa, jellemző módon 140-700 kPa. A hidrodinamikai nyomás, azaz a membránszál vagy a kazetta mentén ható nyomás értéke a latex üzemeltetési hőmérsékleten vett viszkozitásától függ, és általában ugyanazon tartományban van, mint a transzmembrán nyomás. Az ultraszűrési eljárás hőmérséklete általában 5-70 °C, jellemző módon 10-40 °C között van.

Az ultraszűrés fenti leírása üreges szál alakú ult-

raszűrő membránra vonatkozik. Ultraszűrő membránok azonban lehetnek nagyobb csövek vagy lemezek alakjában is, amely lemezek használhatók egyedül vagy párosával, ahol az aktív membránok egymással szemben vannak elhelyezve, és a kezelendő folyadék közöttük halad el; ezek a lemezek alkalmazhatók sík vagy spirális csövekké hajlított formában. Szakember számára egyéb elrendezések is ismertek.

Az ultraszűrő rendszeren keresztül szivattyúzott latex nyíró igénybevételnek van kitéve. A nyíró igénybevétel forrásai közé tartozik a szivattyú vagy egyéb berendezés, amelyet a hígított emulzióknak a rendszeren történő áthajtására alkalmaznak, és maga az ultraszűrő kazetta; nyírás lép fel, amint a hígított emulzió a nyomás hatására a kazetta viszonylag kis méretű betápláló nyílásába (nyílásaiba) kényszerül, és amint a membrán fala ellenállást fejt ki a hígított emulzió áramlásával szemben. Ez a mechanikai igénybevétel hozzájárul a latex destabilizálásához és polimer latex részecskék koagulátumának vagy aggregátumának képződéséhez, amely elszennyezi a membrán felületét és pórusait, csökkentve ezáltal az áramlási sebességet a membránon keresztül. Az ultraszűrési eljárás a vizes fázisból bizonyos mennyiségű vizet is eltávolít, továbbá felületaktív anyagot távolít el a polimer latexből, ami szintén hozzájárul a latex destabilizálásához. Az ilyen destabilizált latexek nem tartják meg eredeti felhasználási tulajdonságait, ezért csökkent minőségű terméknek vagy hulladéknak tekintendők.

Az eddigi kísérletek híg emulziók ultraszűréssel

történő koncentrálására ennek eredményeként vegyes eredménnyel jártak, minthogy számos latex alkalmatlannak bizonyult az eljárás számára. A kezdetben kielégítő áramlás gyorsan csökkent a fent leírt elszennyeződés következtében. A membránok gyakori tisztítást, így felületaktív anyagokkal vagy oldószerekkel végzett mosást igényeltek a szennyeződés eltávolítására és az áramlási sebesség legalább részleges helyreállítására, amint azt a 3 956 114 számú USA-beli szabadalmi leírás ismerteti. Ez a gyakori tisztítás nemcsak kiiktatta a rendszert a használatból, csökkentve ezáltal a rendszer kapacitását, hanem csupán részlegesen hatásosnak is bizonyult, így a membránszűrő teljes élettartama gyakran nem kielégítően rövid is volt.

Az elszennyeződést okozó koagulátum képződése által felvetett nehézségek miatt a latex stabilizálására a 4 160 726 számú USA-beli szabadalmi leírás felületaktív anyag adagolását javasolja a hígított latex emulzióhoz a töményítési eljárás előtt vagy annak során. Ez az eljárás jóllehet részben eredményes volt, nem szükségszerűen alkalmazható minden típusú híg latex emulzióhoz, és a visszamaradó latex tulajdonságainak változását nem befolyásolja.

A találmány rendelkezésre bocsát:

1. olyan eljárást, amellyel a híg emulzióból visszanyert polimer latex visszavezethető az értékes termékhez ahelyett, hogy csekély értékű hulladékként és melléktermékként kellene kezelni;
2. ilyen értékes termék visszanyerésére alkalmas berendezést és

3. így visszanyert, értékes polimer terméket.

A találmány lényege eljárás polimer latex termék visszanyerésére emulzióból. Az eljárás során úgy járunk el, hogy

(a) az emulziót egy vagy több, aktív membránrétegből és pórusos hordozórétegből álló ultraszűrő membránnal történő érintkeztetése útján állítjuk elő, ahol az aktív membránrétegen a pórusos hordozórétegre ható nyomást meghaladó nyomás hatására lamináris áramban átfolyó emulzióból vizet vonunk ki, előnyösen további felületaktív anyag alkalmazása nélkül, és emulzióként polimer latex termék gyártása során a termék vizes folyadékkal történő hígítása útján keletkező mellékterméket alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárást lefolytathatjuk úgy is, hogy további műveletként

(c) a megnövelt koncentrációjú emulziót visszavezetjük a polimer latex termékhez.

Az eljárás során kapott koncentrátum jó minőségű, és az hozzákeverhető a termékhez anélkül, hogy annak tulajdonságait befolyásolná.

A találmány szerinti eljárást olyan berendezésben folytatjuk le, amely egy vagy több, legalább egy ultraszűrő membránt, emulzió betápláló és elvezető csatlakozást és permeátum elvezető csatlakozást tartalmazó ultraszűrő 1 kazettából, az emulzió keringetésére szolgáló 2 szivattyúból, emulzió 3 tárolótartályból és a 3 tárolótartályt, a 2 szivattyút, és az ultraszűrő 1 kazettá(ka)t összekötő 4 csővezetékéből áll.

A berendezés tisztító műveletekkel periódikusan tisztítható, ennek során

- (i) megszüntetjük az emulzió keringetését;
- (ii) az ultraszűrő 1 kazettá(k)ból és az összekötő 4 csővezetékéből eltávolítjuk az emulziót, és
- (iii) az ultraszűrő membrán(ok) aktív membránrétegén át vizes tisztítóoldatot keringetünk szerves oldószer nélkül.

A találmány lényegéhez tartozik még berendezés híg latex emulzió koncentrációjának növelésére, amelynek

(a) egy vagy több ultraszűrő kazettája, továbbá az abban elhelyezett, aktív membránréteget tartalmazó legalább egy ultraszűrő membránja, emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozása és permeátum-elvezető csatlakozása van, ahol az emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozás közötti, a membrán aktív rétegével érintkező folyadékáram lamináris jellegű, továbbá a membrán az ultraszűrő kazettá(k)nak a permeátum-elvezető nyílást, az emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozás között áramló folyadéktól elválasztó falaként van kiképezve;

(b) ürítő és töltő véggel ellátott emulzióvezeték van, ahol az ürítő vég az ultraszűrő kazetta (kazetták) betápláló csatlakozásához van kapcsolva;

(c) betápláló és elvezető csatlakozással ellátott szivattyúja van, ahol a szivattyú elvezető csatlakozása az emulzióvezeték töltő végéhez, a szivattyú betápláló csatlakozása az emulzió-tároló tartályhoz van kapcsolva;

(d) az ultraszűrő kazettá(ka)t az emulzió-tároló

tartállyal és a szivattyú betápláló csatlakozásával vagy azok kapcsolódási helyével összekötő emulzió-visszatérítő vezetéke van, ahol a szivattyú betápláló csatlakozása a szivattyún, az emulzió-betápláló vezetéken, az ultraszűrő kazetta (kazetták) betápláló és elvezető csatlakozása között a kazettán (kazettákon) a visszatérő vezetéken át az emulzió-tároló tartályig, a szivattyú betápláló csatlakozásig vagy azok kapcsolódási helyéig keringető hurkot alkotnak; és

(e) egy első, a keringető hurkon belül, a szivattyú betápláló csatlakozása és a kazetta (kazetták) emulzió-betápláló csatlakozása között elhelyezett, a kazetta (kazetták) emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozása közötti nyomáskülönbséget szabályzó, a kazettá(ko)n keresztül lamináris áramlást fenntartó, az emulzióra ható nyírási igénybevételt az egész berendezésben az emulziót destabilizáló szint alatt tartó szabályzó egysége van.

A találmány lényegéhez tartozik még emulzióból visszanyert polimer latex. Ezt az emulziónak egy vagy több, aktív membránrétegből és pórusos hordozórétegből álló ultraszűrő membránnal történő érintkeztetése útján állítjuk elő, ahol az aktív membránrétegen a pórusos hordozórétegre ható nyomást meghaladó nyomás hatására lamináris áramban átfolyó emulzióból vizet vonunk ki, előnyösen további felületaktív anyag alkalmazása nélkül, és emulzióként polimer latex termék gyártása során a termék vizes folyadékkal történő hígítása útján keletkező mellékterméket alkalmazunk. Az így visszanyert polimer latex a polimer latex termékhez

keverhető annak tömegére számítva legalább 5 % mennyiségben anélkül, hogy a termék alkalmazása szempontjából lényeges tulajdonságait hátrányosan befolyásolná.

Olyan eljárást dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi kezdetben 1 tömeg% vagy annál kisebb koncentrációértéktől 20 tömeg%-ot meghaladó polimer szilárd anyagokat tartalmazó, egyetlen polimer latex adagból vagy egyetlen polimer típus egyéb típusú polimerek adagjaitól elkülönített adagjainak sorozatából álló híg latex emulzió ultraszűréssel történő kezelését a polimer szilárdanyag-tartalmának 20-50 tömeg%-ra történő koncentrálása és hasznosítható termék visszanyerése érdekében. A találmány különösen fontos szempontja az ultraszűrési rendszerben fellépő nyírási igénybevétel szabályozása, különösen abban az esetben, ha a híg emulzió már töményebbé és viszonylag viszkózussá vált.

A híg emulzió koncentrációját növelhetjük a polimer latex termék 10 tömeg%-án, így 5 tömeg%-án belül.

A találmány szerinti eljárással előnyösen olyan híg emulziót kezelünk, amely egyetlen polimer latex adagjának vagy egyetlen polimer típus adagjai sorozatának gyártásához használt berendezés tisztítása során keletkezik. A híg emulzió térfogatát a lehető legkisebb értéken tartjuk a polimer latex lehető legkisebb hígítása érdekében, ezt az öblítővíz mennyiségének ellenőrzésével érjük el, minthogy ezáltal csökkentjük a találmány szerinti eljárással eltávolítandó víz mennyiségét, ami viszont csökkenti az ultraszűrési eljárás összidejét és az összes nyírási igénybevételt, amelynek a híg emulzió az eljárás során alá van vetve. A

híg emulzió szilárdanyag-tartalma ezért előnyösen legalább 5 tömeg%, előnyösebben legalább 8 tömeg%, még előnyösebben legalább 10 tömeg%.

A polimer latex hígítását kifejezhetjük egy másik módon a polimer latex szilárdanyag-tartalma százalékaként. Előnyös, ha a polimer latex hígítása olyan híg emulziót eredményez, amelynek szilárdanyag-tartalma a polimer latex szilárdanyag-tartalmának legalább 15 %-a, előnyösebben legalább 20 tömeg%-a.

A találmány szerinti eljárásban a nyírási igénybevétel kritikus szintje az, ami a híg emulzió destabilizálását okozza. A híg emulzió koncentrációjának növelése során az emulzió a szivattyútól és a membrán falaival való érintkezésből származó nyírási igénybevételnek van kitéve. A szivattyúzásból eredő nyírási igénybevétel csökkentésére előnyösen szabályozzuk a szivattyú nyomását a szivattyú sebességének szabályozása útján. A sebesség szabályzására előnyösen frekvenciakonvertert alkalmazunk. A nyomás szabályzásának egy másik eszközeként a szivattyút követő csővezetékben alkalmazhatunk csapolószelepet. Alkalmazhatunk egyéb megoldásokat is a szivattyú nyomásának szabályzására, ezek nyilvánvalóak szakember számára.

Úgy véljük, hogy az emulzió destabilizálása káros hatásának kiküszöbölésére a nyírási igénybevételt kell minimális értéken tartani azáltal, hogy az ultraszűrő membrán(ok)on keresztül bekövetkező áramlás lamináris jellegét fenntartjuk, azaz ha a membrán(ok)on átfolyó áramlás lamináris. A kívánt lamináris áramlás feltételét kifejez-

hetjük úgy is, hogy a membrán(ok)on átfolyó híg emulzió Reynolds-száma legfeljebb 3000, előnyösen legfeljebb 2100. Bár szakemberek a lamináris áramlás jellemzőjeként legfeljebb 2100 értékű Reynolds-számot tekintenek, a lamináris és turbulens áramlás közötti átmenet nem következik be egyszerre, és a híg emulzióba történő energiabevitel 3000 értékű Reynolds-számnál még csekély, így azt a találmány szempontjából a lamináris jellegű áramláson belül lévőnek tekintjük. A keresztirányú áramlás lamináris jellegének fenntartásával csökkentjük a híg emulzióba bevitt összenergiát, és kíméletesebben kezeljük azt, mint a technika állása szerint ismert eljárások, ezáltal stabil állapotban tartjuk a híg emulziót.

A híg emulzió kíméletesebb kezeléséhez járul hozzá membránként üreges szálak alkalmazása a találmány szerinti berendezés előnyös kiviteli alakjában. Az előnyösen alkalmazott üreges szál membránok belső átmérője legfeljebb 3 mm, ami a folyadék térfogatához viszonyítva viszonylag nagy felületet biztosít, ami az emulzió membráno(ko)n való egy-szeri áthaladás alkalmával több víz eltávolítását teszi lehetővé, csökkentve ezáltal az egy bizonyos szilárdanyag-tartalomhoz szükséges recirkuláció mértékét, valamint csökkentve a híg emulzióba bevitt összes energia mennyiségét.

A találmány szerinti eljárásból visszanyert használható terméket visszavezethetjük ahhoz a polimer latex termékhez, amelynek eredetileg hulladéka; a polimer latex termék tömegére vonatkoztatva a visszanyert termék mennyisége

legalább 1 tömeg%, előnyösen legalább 5 tömeg%, még előnyösebben legalább 10 tömeg%, legelőnyösebben legalább 20 tömeg% lehet. Bizonyos esetekben a találmány szerinti eljárással az eredeti polimer latexhez hasonló, kedvező tulajdonságú anyagot kapunk; az ilyen anyag lényegében az eredeti termék híg emulzióból történő visszanyerését jelenti. A visszanyerés állapotában vagy nagy mennyiségben az eredeti polimer latexhez keverten eladható termék visszanyerése jelentős gazdasági előnyt képvisel a polimer latex gyártási eljárás kitermelése szempontjából, csökkenti a hulladékként elhelyezendő szilárd anyag vagy megnövelt koncentrációjú latex mennyiségét, és csökkenti a vízkezelő berendezések terhelését szerves anyagokkal.

Az alábbiakban részletesen ismertetünk a találmány szerinti eljárás lefolytatására alkalmas ultraszűrő rendszereket. Az ilyen rendszerek ismertetése kapcsán hivatkozunk a csatolt rajzokra, amelyeken azonos hivatkozási jelek azonos részeket jelölnek.

Az 1. ábra a találmány szerinti eljárás lefolytatására alkalmas egyszerű berendezést mutat be, amelynek részei az emulzió betápláló 6 csatlakozásokat, az emulzió elvezető 7 csatlakozásokat és a permeátum elvezető 8 csatlakozást tartalmazó ultraszűrő 1 kazetták, az emulzió betápláló 2 vezeték, a 3 szivattyú, az emulzió 4 tárolótartály, a visszatérő 11 vezeték, amelyben a visszatartott folyadék visszatér az emulzió 4 tárolótartályba, és a 12 szabályzó szelep. Az ábra két kazettát tüntet fel, azonban a találmány szellemében alkalmazhatunk csupán egy kazettát vagy

több kazettát alkalmazó berendezéseket, több kazetta esetén azokat a bemutatott módon használhatjuk párhuzamosan, sorosan vagy párhuzamos kazetták soros elrendezésében.

A 2. ábra a találmány szerinti berendezés egy előnyös kiviteli alakját mutatja be, amelyben 9 előszűrőt, előnyösen tasakos vagy azzal egyenértékű szűrőt helyezünk el az emulzió betápláló vezetékbe olyan durva szemcsés anyag eltávolítására, amely eltömheti a kazetta membránját, egy keringető 5 vezetékét biztosítunk a híg emulziónak a kazetta emulzió elvezető csatlakozásától a szivattyú betápláló csatlakozásához történő visszavezetéséhez, biztosítunk továbbá egy kisebb emulzió 10 segéd tartályt. Az ábrán fel vannak tüntetve a 12-24 szabályozószelepek, amelyek lehetővé teszik a berendezés alább leírt működési módját. Az ábra feltüntet egy lecsapoló 11 vezetékét is, amely lehetővé teszi, hogy a rendszerben uralkodó nyomás csökkentése céljából lecsapolt visszatartott folyadékot visszavezessük az emulzió tárolótartályba.

Ultraszűrő membránok

Keresztirányú áramlással végzett szűrés

Az ultraszűrés sikeressége részben attól a nagy sebességű keresztirányú áramlástól függ, amely az aktív membránfelülettel párhuzamosan megy végbe. Polimer vagy egyéb szilárd anyagnak a membránfalán történő lerakódása csökkenti a víz áramlási sebességét a membránon keresztül. A membránon keresztül bekövetkező vízvesztés következtében a

membrán falának közelében koncentrációgradiens alakul ki; ezt az effektust koncentrációs polarizációnak nevezzük. Amint a folyadék főtömegében nő az oldott anyag koncentrációja, a membrán falánál az oldott anyag koncentrációja maximumot ér el, ezáltal gélréteg képződik. Az oldott anyagnak a folyadék főtömegére vonatkozó koncentrációja növekedésével párhuzamosan a gélréteg vastagsága növekszik. A zárt végű szűrőberendezéssel végzett szűréssel ellentétben a keresztirányú áramlás hozzájárul ahhoz, hogy a membrán felülete megtisztuljon az oldott anyagtól, és ezáltal a gélréteg hatását minimálisra csökkenti.

A híg emulzió ultraszűrése folyamán a polimer szilárd anyagok koncentrációja progresszív módon növekszik, növelve ezáltal a viszkozitást. A viszkozitás ezen növekedése csökkenti a keresztirányú áramlás sebességét a kazetta hosszára vonatkoztatott állandó nyomáseresés mellett, és ennek következtében a membrán falánál lévő oldott anyag rétegvastagsága és ellenállása növekszik. A permeátum árama ezért kapcsolatban van a polimer szilárd anyagok koncentrációjával.

Membránok

Az ultraszűrésben hasznos féligáteresztő membránok számos anyagból készíthetők. Bár a találmány oltalmi körén belül lévőknek tekintendők a szervesetlen membránok, így a kerámia membránok, valamint a kompozit anyagok, amelyekben a kerámia membrán hordozója szerves anyag, vagy egy szerves

membrán hordozója szervetlen vázszerkezet, előnyösek azok a membránok, amelyek szintetikus vagy természetes polimer anyagokból készülnek. Ezek magukban foglalnak olyan membránokat, amelyekben a porózus vázszerkezet integrális része a membránréteg, továbbá olyanokat, amelyekben a membránréteg öntéssel vagy egyéb módon van rétegezve a pórusos vázszerkezetre. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott féligáteresztő membránok számára különösen alkalmasak azok a szintetikus polimer anyagok, amelyek féligáteresztő membránokká önthetők, szőhetők vagy extrudálhatók, továbbá hő- és oldószerállóak.

Egyéb alkalmas membránanyagok lehetnek többek között - az eljárástól függően - poliamidok, így nylon és aromás poliamidok, polifenilén-oxidok; olefingyanták, így polipropilén, polietilén és hasonlóak; szulfonok, így poliszulfon, poliéter-szulfon és hasonlóak; cellulózfajták, így cellulóz-acetát, cellulóz-nitrát, kevert cellulóz-acetát-nitrát és hasonlóak; szulfonált polimerek, így szulfonált poliszulfon, szulfonált poliéter-szulfon és hasonlóak. A féligáteresztő membrán számára kiválasztott anyagnak előnyösen alkalmasnak kell lennie a szokásos membránkészítési eljárások számára, azaz alkalmasnak kell lennie egy megfelelő hordozóanyagra vékony réteggént öntéssel való felvitelre, csövekké, üreges szálakká vagy egyéb alkalmas szerkezetekké történő extrudálásra vagy fonásra vagy olvadékból vagy alkalmas oldószerekben készített oldatokból vagy egyéb módon membránokká alakítva. Ilyen alkalmas polimer anyagok között vannak a két vagy több monomer kopolimerizálásával készí-

tett kopolimerek, így két vagy több akrilnitril, metakrilnitril vagy egyéb, olefinkötést tartalmazó diének, így izoprén és butadién, különféle akrilátok, így akrilátok és metakrilátok és egyéb akrilgyanták, így akrilsavak és metakrilsavak, így metil-, etil-, izopropil- és hexil-akrilátok és metakrilátok kopolimerizálásával készített kopolimerek.

A találmány szempontjából előnyös membránok anizotróp membránok, előnyösebben anizotróp, üreges szál membránok és még előnyösebben poliszulfonból készített anizotróp, üreges szál membránok. Az anizotróp membránok tartalmaznak egy viszonylag vastag, nagy és nyitott pórusú, a következőkben pórusos hordozórétegnek nevezett vázszerkezetet, amelynek egyik oldalán szelektív pórusokat tartalmazó vékony "héj" vagy aktív membránréteg van. Egy üreges szál membrán esetén a pórusos hordozóréteget maga a szál alkotja, az aktív membránréteget pedig a belső felület, amely meghatározza a szál belső üregét vagy belméretét. Ezt a belső felületet a membrán "csőoldali" részének is nevezzük szemben a pórusos hordozóréteggel vagy külső réteggel. A pórusos hordozóréteg általában 125-550 μm vastag, míg az aktív membránréteg vastagsága általában 0,1 μm . A példákban alkalmazott előnyös szálak belső átmérője (ID) 1,52-1,90 mm.

Bár a találmány szerinti eljárást az alábbiakban üreges szál membránokkal kapcsolatban írjuk le és szemléltetjük, szakember számára nyilvánvaló, hogy az eljárás egyformán alkalmazható ultraszűrő membránok egyéb elrendezésé-

re is, így többek között egyetlen sík felületű membránra, sík felületű membránpárokra, ahol az aktív membránrétegek egymással szemben helyezkednek el, és az eljárás anyagárama közöttük halad el, spirális alakban meghajtott membránt tartalmazó kazettákra és nagy átmérőjű membráncsővekre. Az üreges szál membránokra vonatkozó következő magyarázat alapján szakember hasonlóképpen megérti egyéb ilyen membrán konfigurációkat alkalmazó eljárás lefolytatásának módját.

Az üreges szálakat, általában 400-1200 szálát kötegelve egy általában műanyagból készített kazettában rögzíthetjük. Az ultraszűrés folyamatában a kezelt folyadék, ebben az esetben a híg emulzió áthalad a szálak belső üregén, és az aktív membránrétegen átjutó és a szál pórusos vázszerkezetén keresztül kilépő ultraszűrt permeátumot a kazettatestben gyűjtjük össze, ahonnan lényegében polimermentes folyadékként ürítjük le.

A poliszulfon membránokat általában az 1-14 közötti pH-tartományban, 0-70 °C közötti hőmérsékleten és legfeljebb 275 kPa membránra ható nyomás mellett használhatjuk. A legnagyobb hőmérséklet, amelynek a membrán ellenállhat, 70 °C, és a legnagyobb üzemeltetési nyomás 275 kPa. A membránok nem viselnek el 0 °C alatti hőmérsékleteket, minthogy a poliszulfon mátrixba belépett folyadék megfagy, és károsíthatja a membránt. A poliszulfon membránt általában nem használjuk szerves oldószerekkel, minthogy a membrán felülete károsodhat, vagy bizonyos oldószerek ténylegesen oldhatják a vázszerkezetet. Az alább ismertetett példákban két különböző típusú kazettát alkalmaztunk, ezek a PM500-75 és

PM50-60 típusok (gyártó cég: Romicon, Incl, Woburn, MA10801, USA). Előnyösebb a PM500-75 típus. A kazetták jellemzői a következők:

PM500-75

A molekulatömeg felső határértéke 500.000 D

Belső átmérő: 1,90 mm

Effektív membránfelület: 4,83 m²

Pórusméret: 0,01-0,03 μm.

PM50-60

A molekulatömeg felső határértéke 50.000 D

Belső átmérő: 1,52 mm

Effektív membránfelület: 6,13 m²

Pórusméret: 0,003-0,008 μm.

Mindkét kazetta átmérője 12,7 cm, hosszúsága 1,092 m. A PM500-75 típusú kazetta 790, a PM50-60 típusú kazetta pedig 1250 egyedi poliszulfon szálat tartalmaz. A PM500-75 típusú kazetta csekély mértékben jobb áramlási jelleget mutatott, mint a PM50-60 típusú kazetta.

Ultraszűrési rendszerek

A rendszer komponensei

Az ultraszűrési rendszerek három fő részből állnak, ezek a kezelendő folyadék tárolótartálya, egy vagy több ultraszűrő membrán és egy olyan berendezés, ami gondoskodik

a folyadéknak a tárolótartályból a membrán(ok)hoz történő áramlásáról és a membrán(ok)on keresztül fellépő nyomáskülönbség létesítéséről. Ez a berendezés általában szivattyú vagy egyéb hasonló berendezés. Az 1. ábra bemutat egy példát egy ilyen egyszerű rendszer ismertetett komponenseinek gyakorlati elrendezésére. Ezt az összeállítást közvetlen szakaszos üzemű berendezésnek nevezzük. Egy ilyen egyszerű rendszer kiegészítésére alkalmazható segédberendezések magukban foglalnak előszűrőt, amely a folyadékból eltávolít bármilyen szemcsés anyagot, amely elég nagy ahhoz, hogy a rendszer szűk részeit, így üreges membránok alkalmazása esetén azok belső üregét elzárja.

A 2. ábrán a találmány szerinti berendezés kidolgozottabb változata látható, amely a rendszer további komponenseinek alkalmazását szemlélteti, ezek az előzőekben ismertetett 9 előszűrő, keringető 5 vezeték, amely arra szolgál, hogy a híg emulziót a kazetta (kazetták) emulzió elvezető 7 csatlakozásaitól visszavezesse a 3 szivattyú betápláló csatlakozásához, egy 10 segéd tartály, amelyet a fő tárolótartály helyett alkalmazhatunk abban az esetben, ha a latex híg emulzió térfogata lényegesen csökkent, továbbá különböző 12-24 szabályozó szelepek, amelyeket a találmány szerinti eljárás lefolytatása során a berendezés működésének szabályzására használhatunk.

Bár a következő leírás a berendezések olyan kiviteli alakjaira hivatkozik, amelyekben szivattyút alkalmazunk, és a membránok kazetták alakjában vannak jelen, magától értetődően a leírás általában olyan berendezésekre is vonatko-

zik, amelyekben szivattyúzásra szivattyútól eltérő eszközt és/vagy nem kazetták alakjában lévő membránokat alkalmazunk.

A szivattyúnak alkalmasnak kell lennie az eljárásban kezelt folyadék megfelelően nagy áramlási sebességű keringetéséhez, amely a bemutatott berendezésben a kazetta bemeneténél fenntartja a kívánt, így 200-275 kPa mértékű nyomást. Alkalmas egy vízszintesen szerelt, vízöblítéses kettős mechanikai tömítéssel ellátott centrifugálszivattyú vagy kettős diafragmával ellátott szivattyú, így a Wilden M-15 típusú szivattyú (gyártó cég: Wilden Pump and Engineering Company, Conton, California, USA). Az utóbbi szivattyú alacsony nyírási igénybevétellel működő szivattyú, amely különösen előnyös a találmány szerinti eljárás szempontjából; egyéb szivattyúkat is alkalmazhatunk, ha gondoskodunk az eljárás által megkívánt csekély nyírási igénybevétel biztosításáról. A találmány szerinti berendezés előnyös kiviteli alakjában ezen szivattyúnak alkalmasnak kell lennie a membrán megfelelő tisztításának biztosítása érdekében arra, hogy kazettánként 415 liter/perc mennyiségű tisztító folyadékot szállítson 200 kPa belépő nyomásnál.

Bizonyos híg emulziók magasabb hőmérsékleteken végbemenő destabilizálódás szempontjából érzékenyebbek, mint más emulziók. Az emulzióknak az ultraszűrési rendszeren keresztül történő szivattyúzása energiát visz be az emulzióba, növelve annak hőmérsékletét, így a keringető vezetékben kívánatos lehet hűtőberendezések alkalmazása. Alkalmas hű-

tőberendezés lehet hőcserélő, előnyösen olyan hőcserélő, amely az emulzió és áramló, hűtött folyadék között végez hőcserét.

Olyan híg emulzió ultraszűrési rendszerekben, amelyek a polimer latex koncentrációját 20 tömeg% szilárdanyag-tartalmat meghaladó értékre növeljük, előnyösen szabályozzuk a latexre ható nyomást a latexre ható nyírási igénybevétel minimális értéke tartása és a latex destabilizálásának elkerülése érdekében. A latex szilárdanyag-tartalmának és következésképpen viszkozitásának növekedésével a nyomás és a nyírási igénybevétel növekszik. Az alkalmazott nyomás szabályzásának egyik útja a szivattyú sebességének szabályzása; egy másik lehetőséget jelent a túlnyomás csökkentése azáltal, hogy a rendszer nyomás alatt álló részéből híg emulziót csapolunk le, és visszavezetjük az emulzió tárolótartályba.

A 2. ábrán bemutatott berendezésben a híg emulzió tárolótartály és a kazetta betápláló csatlakozás között a híg emulzió áramlásának útjában elhelyezett szűrő, így a 9 előszűrő az ultraszűrési rendszer előnyös alkatrésze, amely védelmet nyújt nagy részecskék ellen, amelyek az üreges szál membrán eldugulását vagy tönkremenetelét okozhatják. A szűrőt, amely lehet tasakos vagy hasonló típusú szűrő, általában a szivattyú után helyezzük el a keringető vezetékben. A szűrőt elhelyezhetjük a szivattyú előtt lévő betápláló vezetékben is, bár egy további szivattyúra lehet szükség ahhoz, hogy a híg emulziót a tárolótartályból a szűrőn keresztül áramoltassuk. A megoldásnak ezen változata lehe-

tővé teszi, hogy a szűrő alacsonyabb áramlási sebességnél működjön, mint amikor a keringető vezetékben helyezük azt el. A szűrőnek olyannak kell lennie, hogy visszatartsa azokat a részecskéket, amelyek elegendően nagyok az üreges szál membránok vagy a rendszer egyéb szűk helyeinek elzárásához; a találmány szerinti berendezés előnyös kiviteli alakjában a szűrő olyan nyílású szövet, amely a membrán belső átmérőjének felét meghaladó méretű részecskéket nem engedi át. Kisebb nyílású szűrők kevésbé előnyösek, mint-hogy növelik a nyomáscsökkenést és a nyírási igénybevételt.

A találmány szerinti eljárás és berendezés szempontjából fontos az összekapcsolt csővezeték, szűrők, szivattyú és kazetták belső térfogatának ("feltöltési térfogat"), továbbá a tárolótartályban a folyadékszintnek a minimális értéken tartása. A megnövelendő koncentrációjú híg emulzió kezdeti térfogatára vonatkoztatva a feltöltési térfogat előnyösen legfeljebb 15 %, előnyösebben legfeljebb 10 %, és még előnyösebben legfeljebb 5 %.

A híg emulzió tárolótartály lehet folyadéktartály vagy hasonló edény vagy egyéb olyan híg emulzióforrás, amely egy adott típusú polimer latex gyártására használt berendezés tisztítása során képződik, és azt a polimer visszanyerés céljából tárolják. Ahol tartály vagy hasonló edény a híg emulzióforrás, az edény alja megfelelő mélységű latexréteg létesítése céljából előnyösen kúpos, hogy a szivattyú ne szívjon levegőt a rendszerbe. A 2. ábrán feltüntetett változatban adott esetben egy kisebb edényt, így 10 segéd-tartályt alkalmazhatunk, amikor a latex térfogata a

nagyobb tárolótartály szempontjából kedvező szint alá csökkent.

Karbantartás célú tisztítás

A membránfelület rendszeres tisztítása növelheti a permeátum áramlási sebességét. Az alább leírt három eljárás alkalmas lehet ilyen tisztítás céljára. A tisztítás gyakoriságát az határozza meg, hogy milyen gyakran csökken az áramlási sebesség egy kívánt szint alá; jellemző a tisztítás óránkénti gyakorisága. A kívánt áramlási sebességet úgy választjuk meg, hogy a membrán elváltozása még reverzibilis; ha az ultraszűrést a kívánt minimális áramlási sebesség elérése után is jelentős mértékben tovább folytatjuk, a membrán elváltozása egyre inkább nehezebben fordítható vissza megfelelő mértékben, és ha a kívánt minimális áramlási sebesség elérését követően kellő mértékben folytatjuk az ultraszűrést, a membrán elváltozása állandóvá válik, azaz a kezdeti áramlási sebességet még rendkívüli tisztítási eljárásokkal sem közelíthetjük meg elfogadható mértékben. A membrán elváltozásának visszafordításában jelentkező növekvő nehézség növeli a tisztítás időtartamát, és ezáltal csökkenti a membrán üzemidejét. A kívánt legkisebb áramlási sebesség előnyös értéke a híg emulzió kezdeti áramlási sebességének 10-15 %-a.

Fordított irányú áramlás/körfolyamat

A fordított irányú áramlás/körfolyamat a permeátum körfolyamatának és az eljárásban kezelt folyadék áramlási iránya megfordításának kombinálása. A körfolyamat ideje alatt meggátoljuk a permeátumnak a kazettából történő kiáramlását, és a membránszálakon kívül lévő térben a nyomást addig növeljük, amíg megközelítőleg egyenlővé válik a szálak belsejében lévő, a bevezető és elvezető csatlakozás közötti átlagos nyomással. Ilyen viszonyok között a membrán falán keresztül érvényesülő nyomás iránya legalább a membrán hosszának egy részén megfordul, azaz a membrán legalább egy részén fordított értelmű nyomásesés keletkezik. Ha ez az állapot létrejön, a permeátum a membránszálak pórusos vázszerkezetének oldaláról folyik a szálak kilépő (kisebb nyomású) csőoldali irányába ott, ahol a fordított nyomásesés létrejött, és a csőoldali irányból a szálak bemeneti (nagyobb nyomású) pórusos vázszerkezetének irányába ott, ahol a nyomásesés szokásos irányú, azaz ugyanolyan irányú, mint amikor a híg emulziót kezeljük.

A permeátum fordított irányú, azaz a pórusos vázszerkezettől a membrán csőoldali irányába történő áramlása tisztítja a szálak belső felületét. Ez a fordított irányú áramlás előre meghatározott ideig áll fenn, eközben automatikus működtetésű szelepek gondoskodnak az eljárásban kezelt folyadék (híg emulzió) membránszálakon át történő áramlási irányának megváltoztatásáról is. A fordított irányú áramlás/körfolyamat időtartamát követően az áramlás

iránya ellentétes az előző művelet kezdetén fennálló áramlási iránnyal, és a kazetta mindkét vége megtisztult a permeátum körfolyamatú áramlása révén.

Vákuum-árasztásos tisztítás

A vákuum-árasztásos tisztítás hasonló a fordított irányú áramlás/körfolyamat módszeréhez abban, hogy szintén tartalmazza a permeátum áramlását a pórusos vázszerkezet oldaláról az üreges szálak csőoldali irányába. Ez a módszer nagynyomású lecsapolásos rendszerek esetében lehetséges. Működő szivattyú mellett automatikus működtetésű szelepek úgy változtatják meg az áramlást, hogy a keringető hurokban negatív nyomás keletkezzék, ami a permeátumot atmoszférikus nyomás esetén a pórusos vázszerkezet oldaláról a csőoldalra kényszeríti tisztítva ezáltal a membrán felületét. Megjegyezzük, hogy ezen tisztítási eljárás ideje alatt megszűnik a recirkulációs áramlás a membrán felületén keresztül. Ezt az eljárást "szívásos visszamosás" néven is említik, amelyet többek között a 4 986 918 számú USA-beli szabadalmi leírás is ismertet.

Visszaárasztás

A visszaárasztás hasonló a vákuum-elárasztásos tisztításhoz azzal a különbséggel, hogy a permeátumot általában egy kis szivattyú segítségével kényszerítjük arra, hogy az üreges szál pórusos vázszerkezetének oldaláról a csőoldalra

follyék. Ebben az esetben az eljárással kezelt folyadéknak a kazettákon keresztül történő keringetése folytatódhat.

Kémiai tisztítás

Az ultraszűrő egységet gyakran kell tisztítani ahhoz, hogy elfogadható áramlási sebességeket tarthassunk fenn. Adagokkal végzett műveletek esetén minden egyes adagot követően jellemzően tisztítás következik, míg folyamatos üzemű berendezések esetében ésszerű kompromisszumot kell választani az áramlási sebesség és a berendezés leállási időtartama között. Az egyes adagokat követő tisztítás annak meggátlásában is segít, hogy a különböző termékek egymást elszennyezzék.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott polimer membránok tisztításához hasznos tisztítóoldat 1 tömeg% nátrium-hidroxidot és 200 ppm nátrium-hipokloritot tartalmaz ioncserélt vízben. Felületaktív anyagokat alkalmazhatunk külön vagy a fent ismertetett tisztítóoldattal együtt. Előnyös tisztítóoldat a kereskedelemben Micro márkánévvel forgalomba hozott oldat (gyártó cég: International Products Corp., Burlington, NJ, USA), amely a gyártó közlése szerint a következő fő alkotórészeket tartalmazza: glicin, N,N'-1,2-etándiil-bisz[N-(karboxi-metil)]-tetranátriumsó; benzolszulfonsav, dimetil-ammóniumsó; benzolszulfonsav, dodecil-vegyületek 2,2',2"-nitrilo-trisz-(etanol)-lal képzett származékai; továbbá poli(oxi-1,2-etándiil) és α -(nonil-fenil)- ω -hidroxil. Az oldat tisztítási sebességének növelésére

a jellemző tisztítási hőmérsékletek a 40-60 °C tartományban vannak, a tisztítás jellemző időtartama 30-60 perc. Ioncserélt vizet azért alkalmazunk, hogy hosszú időtartamon keresztül meggátoljuk a membrán fémionok által bekövetkező károsodását. A következőkben a találmányt példákkal szemléltetjük. Egyéb közlés hiányában valamennyi %-ban megadott érték és arány tömegre vonatkozik, továbbá a reagensek kereskedelmi minőségűek.

1-19. példák

Ezek a példák arra szolgálnak, hogy szemléltessék a találmány szerinti eljárást és annak alkalmazását polimer latexek széles választékának előállítására során keletkező híg emulziókhoz. Az alábbi I. táblázat mutatja be azokat a polimer latexeket, amelyekből a híg emulzió mintái származtak. A táblázatban a következő rövidítéseket használjuk a monomer komponensek jelölésére:

MMA - metil-metakrilát

MAA - metakrilsav

EA - etil-akrilát

BA - butil-akrilát

Sty - sztirol.

Az I. táblázatban feltüntetett termékjelzések a Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA, USA termékeire utalnak. Az 1 jellel ellátott termékek Rhoplex típusú, a 2 jellel ellátott termékek Polyco típusú termékek. A Rhoplex és Polyco megjelölések a Rohm and Haas Company márkanevei.

I. táblázat

**Polimer visszanyeréshez használt polimer
latex emulzióforrások**

Példa	Termék	Fő polimer- komponens	Alkalmazási terület
1.	E-1381 ¹	MMA/BA	építészeti bevonatok kötőanyaga
2.	AC-235 ¹	MMA/BA	építészeti bevonatok kötőanyaga
3.	AC-261 ¹	MMA/BA	építészeti bevonatok vivőanyaga
4.	E-1698 ¹	MMA/EA	építészeti bevonatok vivőanyaga
5.	AC-417 ¹	MMA/EA	építészeti bevonatok vivőanyaga
6.	E-2091 ¹	MMA/EA	építészeti bevonatok kötőanyaga
7.	E-2003 ¹	MMA/BA	építészeti bevonatok kötőanyaga
8.	E-2437 ¹	BA	ragasztók vivőanyaga
9.	N-1031 ¹	BA	ragasztók vivőanyaga
10.	B15J ¹	MMA/EA	szövésmentes textíliák, papír- bevonatok kötőanyaga
11.	TR-407 ¹	MMA/EA	szövésmentes textíliák kötőanyaga
12.	NW-1402 ¹	EA	szövésmentes textíliák kötőanyaga
13.	HA-16 ¹	MMA/EA	szövésmentes textíliák kötőanyaga
14.	2150 ²	vinil- -acetát	
15.	WL-91 ¹	sztirolo- zott akril	ipari bevonatok vivőanyaga
16.	E-1421 ¹	MMA/BA/Sty	padlófényező vivőanyaga
17.	ASE-75 ¹	MMA/EA/MMA	viszkózitásnövelő
18.	TR-934 ¹	EA/BA	szövésmentes textíliák kötőanyaga
19.	EC-1791 ¹	MMA/BA	tetőfedő massa kötőanyaga

Ezek a polimer latexek a latex termékek széles választékát képviselik, amelyek számos felületaktív anyagot, így anionos, nemionos és kationos felületaktív anyagot tartalmaznak. Az alább bemutatott módon ezen latexek mindegyikének gyártása során alkalmazott berendezés tisztítása so-

rán keletkező híg emulzióból visszanyerhető polimer, és a visszanyert polimer olyan tulajdonságokat mutat, amelyek eléggé közel vannak az eredeti polimer termékéhez ahhoz, hogy a visszanyert polimert a polimer latex termékbe lehessen keverni a tervezett alkalmazásokra szánt termék alkalmasságának csökkenése nélkül.

Híg emulzió eredete

Egy gyári leürítő tartályból a tartály öblítővizét (híg emulzió) egy Wilden diafragmás szivattyúval (gyártó cég: Wilden Pump and Engineering Company, Colton, California, USA) egy 800 μ m-es durva szűrőn keresztül 1325 l összmenyiségben elszállítjuk, és az ultraszűrésig tároljuk.

A híg emulzió előszűrése

A leürítő tartály elárasztásos öblítéséből származó híg emulziót egy 800 μ m-es táskás szűrővel vagy egy Johnson típusú szűrőharisnyával előszűrtük, amint a híg emulziót a tárolótartályba szivattyúztuk egy diafragmás szivattyúval, hogy kiszűrjünk mindennemű polimer bőrt vagy gélt, amely a folyadék felületén tárolás közben képződhetett.

Félüzemi berendezés

A félüzemi berendezés egy 4550 l térfogatú tárolótartályból, egy 380 l térfogatú segéd tartályból és egy két-

kazettás, görgőkre szerelt ultraszűrő egységből állt. Az ultraszűrő egység fő részei a következők voltak:

- vízszintesen szerelt centrifugálszivattyú kettős, vízöblítéssel mechanikus tömítéssel, 1750 fordulat/perc esetén 7460 J/s teljesítményleadással, amely 270 kPa nyomás ellenében 530 l/perc mennyiségű folyadékot szállít,
- szivattyú sebességszabályozó egység,
- a szivattyú után a keringető vezetékben elhelyezett táskás szűrő,
- két 1,09 m hosszú, 12,7 cm átmérőjű membránkazetta,
- keringető hurok adott esetben alkalmazható
 - a) nagynyomású megcsapolással,
 - b) alacsony nyomású megcsapolással,
- automatikus üzemmódú fordított irányú áramlás/körfolyamat típusú tisztítás,
- automatikus üzemmódú vákuum-árasztásos tisztítás.

Az ultraszűrő egység sematikus rajzát a 2. ábra mutatja be. A segéd tartályt a művelet végén alkalmaztuk a turbulens áramlás és a folyadék fröcskölésének elkerülésére, ami a 4550 l térfogatú tárolótartályban akkor következett be, amikor a folyadék térfogata kevesebb volt, mint 380 l.

Tasakos szűrő

A tasakos szűrőt a keringető hurokban helyeztük el a szivattyú és a membránkazetták között. Hígított emulzióval

760 l/perc szűrési sebességet értünk el. 200 μm és 400 μm nyílású táskás szűrők alkalmazása esetén a kazetta bemeneti nyomása 140 kPa alá csökkent; 800 μm nyílású táskás szűrőt használva ezt a káros jelenséget elkerültük.

A PM50-60 és PM500-75 típusú membránok mindkét típusát megvizsgáltuk. Híg emulzió ultraszűréséhez előnyösebb a PM500-75 típusú membrán, minthogy a híg emulzió nagyobb viszkozitása esetén nagyobb keresztirányú áramlást tesz lehetővé, mint a kisebb PM50-60 típusú membrán.

A berendezés indítása

A berendezés indításához az egységet megtöltöttük vízzel, a bejutott levegőt lefúvattuk, és a szivattyú sebességét mindaddig növeltük, amíg a kazetta kívánt betáplálási nyomását elértük. A bejutott levegőt lefúvattuk a kazetta felső elosztócsövén és a táskás szűrőn lévő szelepek megnyitásával, miközben a szivattyú üzemelt. A membránok védelme érdekében ezen lefúvatási műveletek alatt a kazeták pórusos hordozóoldali permeátum-nyílásait zárva tartottuk. Miután a kazetta betápláló és elvezető nyomásának kívánt értékét elértük, a permeátum-nyílásokat ismét kinyitottuk.

A művelet szokásos végzése közben a permeátum egy tisztító tartályon és egy leeresztőn keresztül egy vákuum-elárasztásos tartályba folyik, ezek a tartályok és a leeresztő a 2. ábrán nincsenek feltüntetve.

Üzemeltetési paraméterek

A kazetta betápláló és elvezető oldali nyomását 210 kPa, illetve 35 kPa értéken tartottuk. Nagy, 30 tömeg%-ot meghaladó szilárdanyag-tartalmú folyadékok esetében a viszkozitás gyorsan nőtt, ami növelte a kazetta betápláló oldali nyomását és a kazettán fellépő nyomáscsökkenést. A szivattyú sebességét úgy szabályoztuk, hogy a betápláló oldali nyomást 200-240 kPa értéken tartsuk. Az elvezető oldali nyomást a keringető hurokban és a kisnyomású lecsapoló vezetékben lévő szelepekkel szabályoztuk.

A legtöbb termék, amelyet nagy szilárdanyag-koncentráció eléréséig kezeltünk ultraszűréssel, a maximum 85-100 %-ának megfelelő beállítást igényeltek a szivattyú sebességszabályozása szempontjából, bár néhány nagy viszkozitású termék 80 %-os beállítást igényelt a 210 kPa betápláló oldali nyomás fenntartásához. A legtöbb ultraszűrés műveletet 15-25 °C hőmérsékleten kezdtük, és 30-45 °C hőmérsékleten fejeztük be, és a teljes művelet időigénye 2-5 órát tett ki.

Miután a kazetta műveleti nyomásértékeit beállítottuk, a rendszert vagy kézi vezérlésben tartottuk karbantartó jellegű tisztítás nélkül, vagy automatikus üzemmódra állítottuk át aktiválva a fordított irányú áramlás/körfolyamat és/vagy a vákuum-árasztásos tisztítást.

Leállítás

Amikor elértük a kívánt szilárdanyag-koncentrációt, vagy a visszatartott folyadék térfogata 130 l-re csökkent, a rendszer szivattyúját leállítottuk, a rendszert leürítettük, és mintát vettünk az anyag keverése és laboratóriumi elemzés céljára. A fordított irányú áramlást kiváltó automatikus üzemmódú szelepeket aktiváltuk, és a rendszert lezártuk, ennek során a teljes leürülés érdekében a szelepeket félig nyitott állásban hagytuk.

Vízzel történő elárasztás

Miután a rendszerből a megnövelt koncentrációjú híg emulzió teljesen leürült, a rendszert tisztítási üzemmódba állítottuk, és elárasztottuk vízzel vagy az eljárás során a tisztítótartályban összegyűlt permeátummal. A tisztítási üzemmódban a rendszert a beépített tisztítótartályból tápláljuk, elválasztva ezáltal a híg emulzió tárolótartályt a rendszertől. Az egység elárasztása 5-10 percig tartott, majd a megnövelt koncentrációjú híg emulzióhoz hasonló módon leürítettük.

Tisztítás

Az egységet vizes, 1 %-os nátrium-hidroxid-oldattal, adott esetben kis mennyiségű (az előzőekben ismerttetett) Micro típusú tisztítóoldattal tisztítottuk 30-60 °C hőmér-

sékleten, ennek során az oldatot ioncserélt vízzel készítettük. A tisztítási művelet során a kazetta betápláló és elvezető oldali nyomása megegyezett a szokásos üzemeltetés során fenntartott 210, illetve 35 kPa értékkel. A kazetták körfolyamatban tartásához a permeátum szelepeit lezártuk, és az egységet kézi vagy automatikus üzemmódba helyeztük. Automatikus üzemmódban az áramlás iránya 15 percenként megfordult.

A tisztító oldat leeresztése után a membránok és a csővezeték maradó lúgos anyagoktól történő tisztítására az egységet elárasztottuk csapvízzel, és a csapvizet a szokásos működtetés üzemeltetési nyomása mellett cirkuláltattuk a rendszerben azzal a különbséggel, hogy a kazetták keringetés üzemmódba voltak kapcsolva.

Az előzőekben leírt eljárást és berendezést alkalmazva az 1-19. példák polimer latexeinek termeléséből származó híg emulzió 19 külön adagját kezeltük a polimer visszanyerése céljából.

A kazetta áramlási viszonyai

Nagy szilárdanyag-tartalom esetén az áramlás a kazettákon elég alacsony volt ahhoz, hogy a pillanatnyi áramlást durván mérni lehessen a fent leírt eljárás módosításával, amelynek során az egységet közvetlen szakaszos üzemmódba helyeztük, és mértük a visszáram sebességét. 275 kPa betápláló oldali és 55 kPa elvezető oldali kazettanyomás esetén 1,9 mm belső átmérőjű, PM500-75 típusú membránra vo-

natkozó eredmények a következők:

II. táblázat

Jellemző híg emulziós latexek áramlási és kazettabeli áramlási sebessége

	Brookfield viszkózitás (Pa)	Kazettabeli áramlási se- besség (l/perc)	Szilárd anyagok (tömeg%)	Áramlási sebesség (l/m ² /nap)
18. példa	0,092	68	45,7	120
19. példa	0,1	102	52,7	120-160
14. példa	0,103	151	46,2	120-160

Amint a II. táblázatból látható, még viszonylag nagy szilárdanyag-tartalom esetén is, ahol a koncentrációs polarizáció várhatóan csekély áramlási sebességeket okozna, a megfigyelt sebességek a gyakorlat számára elegendően nagyok.

Hasonlóképpen az alább közölt III. táblázat is azt mutatja, hogy a találmány szerinti eljárással az I. táblázatban ismertetett híg emulziók széles választéka kezelhető ultraszűrőssel a gyakorlat számára megfelelő áramlási sebességek mellett. A III. táblázat az áramlási sebesség átlagos értékeit tünteti fel, amelyeknek meghatározása során a fent ismertetett eljárás olyan értelmű módosítását használtuk, amely szerint csak egy kazettát alkalmazunk, és az áramlást (a fent ismertetett) PM500-75 típusú 5 kazetta átlagában adjuk meg a szilárd anyag 4 %-tól 30 %-ig terjedő

tartományára.

III. táblázat

Egyedi átlagos áramlási adatok 4-30 t%
szilárdanyag-tartalom esetén

Példa Építészeti bevonatok	Kazetta	Átlagos áramlás (l/m ² /nap)	Példa textil- -kötő- anyagok	Kazetta	Átlagos áramlás (l/m ² /nap)
1	1	1426		5	1467
	2	1263	11	1	1548
2	3	937		2	1548
	4	937	12	1	1222
3	4	937		2	1222
	5	1670	13	3	652
4	3	1507		4	896
	4	855	14	1	1345
	4	774		2	1263
5	3	1181	Átl. áraml. = 1182 ± 650 l/m ² /nap		
6	4	1140			
	4	733	Egyéb		
	5	1222	19	1	1670
	1	1018		2	1508
	2	896	15	4	570
7	4	978	16	4	693
	5	1548		5	774
Átl. áraml. = 1100 ± 570 l/m ² /nap			17	1	1263
				2	1263
Ragasztók					
8	4	2485	(Megjegyzés: a hiba ±		
9	1	2404	2 x szórás)		
	2	2404			
Átl. áraml. = 1100 ± 570 l/m ² /nap					

Alkalmazási vizsgálatok

Alkalmazási vizsgálatokat úgy végeztünk, hogy a találmány szerinti eljárással visszanyert polimert olyan polimer latex mintáihoz kevertük, amelyből a híg emulzió

származott, és a keveréket ugyanazon vizsgálatoknak vetettük alá, amelyekkel a polimer latex alkalmasságát határozzák meg tervezett felhasználása szempontjából. Ezért a 3. és 4. példa szerinti híg emulziókból a találmánynak megfelelően ultraszűrővel visszanyert anyagokat vizsgáltuk 1 és 5 tömeg% mennyiségben a 3. és 4. példa szerinti eredeti termékhez keverve, majd a kapott polimer latex festékként való alkalmasságát vizsgálva, a festék alkalmassága szempontjából döntő tulajdonságokra nem tapasztaltunk kedvezőtlen hatást.

A 10. példa visszanyert anyagát hasonló módon vizsgáltuk hasonló keverési mennyiségek esetén papírok alkalmasságának vizsgálata során szokásos fényesség, világosság, opacitás és felületi ütésszilárdság meghatározásával; kedvezőtlen hatást nem tapasztaltunk.

A 11. minta visszanyert anyagát is megvizsgáltuk hasonló keverési arányoknál mosásállóság szempontjából, ennek során a polimer latexet poliészter szövetre porlasztottuk, majd a háztartásban szokásos mosási viszonyok között 5 mosási ciklusnak vetettük alá; a tartósságra nézve káros hatást nem tapasztaltunk.

A 12. példában visszanyert anyagot hasonló keverési arányoknál szakítószilárdság és nyújthatóság szempontjából vizsgáltuk szimulált "nedves elkenés" céljára használt szövésmentes termék esetén. A szakítószilárdság egy másik vizsgálata a gyártmány áztatását tartalmazta a fogyasztó testápoló folyadékát szimuláló, nedves törléssel felhordott anyagban, majd az eredmények összehasonlítását 1 óra idő-

tartamú és 49 °C hőmérsékleten 10 nap időtartamig végzett áztatás után, ehhez a 12. példa szerinti anyagot használtuk 1 % és 5 % keverési arányban; egyik tulajdonság esetén sem állapítottunk meg kedvezőtlen hatást.

A 16. példa visszanyert anyagát szintén megvizsgáltuk hasonló keverési arányok mellett padlófényesítő tulajdonságok szempontjából; kedvezőtlen hatást nem tapasztaltunk.

Az 1., 3., 4., 6. és 7. példa visszanyert anyagait is hasonló keverési arányok mellett vizsgáltuk meg a következő tulajdonságok szempontjából: fagyás-kiolvadás ciklussal szembeni ellenállás vizsgálata a fagyás és kiolvadás 5 ciklusa során; hőhatással végzett öregítés 60 °C-ra végzett melegítéssel és 10 nap időtartamig ezen a hőmérsékleten végzett hőntartással; továbbá a mechanikai stabilitás 5 perc időtartamig nagy sebességgel egy Waring Blendor típusú keverőben keverve (Waring és Blendor a Dynamics Corporation of America, New York, N.Y., USA-beli cég márkanevei). Ugyanezen anyagokat bekevertük szokásos festékkészítményekbe, és vizsgálatot végeztünk a fényesség, adhézió, a szín elfogadhatósága és az előzőekben ismertetett fagyás-kiolvadás ciklussal szembeni ellenállás és hőhatással végzett öregítés szempontjából. Az 1. és 6. példa anyagainak szín szempontjából való elfogadhatósága kivételével - amelyre nem kaptunk adatot - nem tapasztaltunk káros hatást ezen tulajdonságok egyikére nézve sem a visszanyert emulziók vagy a visszanyert emulziókból készített festékek anyagainak vonatkozásában.

Az emulzió stabilitása

A végső, megnövelt koncentrációjú, ultraszűrőssel kapott emulziók mintáit üvegedényekbe töltöttük, és 2 héten keresztül gravitációs úton ülepedni hagytuk. A találmány szerinti eljárásnak megfelelően ultraszűrőssel kapott termék stabilitásának a híg emulzióval történő összehasonlítása céljából híg emulziómintákat készítettünk az eredeti polimer latex ioncserélt vízzel 5 % szilárd anyagtartalomig végzett hígítása útján. Ezeket a mintákat is 2 hét időtartamig gravitációs úton ülepedni hagytuk. A IV. táblázatban feltüntettük ezen vizsgálatok eredményeit a jelzett időtartam után az emulzió fölött képződött, cm mértékegységben megadott tiszta folyadékréteg vastagságaként. A találmány szerinti eljárásnak megfelelően ultraszűrőssel kapott termék legalább olyan stabilnak, de gyakran még stabilabbnak bizonyult, mint az a híg emulzió, amelyből készült.

IV. táblázat

Ultraszűréssel kezelt emulzió ülepedése

Példa	Ultraszűréssel kezelt emulzió		5 %-os híg emulzió	
	1 hét	2 hét	1 hét	2 hét
1	0	0,2	1,3	2,5
2	0	0		
3	0	0	0	0
4	0	0	1,0	1,3
5	0	0,2		
6	0	0		
7	1,3 ¹	1,3	1,3 ¹	1,9
8	0	0,2		
9	0	0		
10	0	0	0	0
11	0	0		
12	0	0	0	0,3
13	0	0		
14	0	0	0	0

¹ - 1 nap után

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a találmány szerinti eljárással visszanyert polimer latex jelentős mennyiségekben hozzákeverhető a hígítatlan polimer latexhez anélkül, hogy a hígítatlan latex fontos tulajdonságait károsan befolyásolná. Ez a körülmény azt jelenti, hogy a híg emulzióban lévő polimer, ami eddig csupán elhelyezendő hulladékot vagy alacsony minőségű mellékterméket képviselt, ezentúl visszavezethető a termék anyagáramába, jelentősen növelve az eljárás kitermelését és jelentősen csökkentve a hulladéklerakás által okozott környezeti nehézségeket.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Emulzióból visszanyert polimer latex, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az emulziónak egy vagy több, aktív membránrétegből és pórusos hordozórétegből álló ultraszűrő membránnal történő érintkeztetése útján állítjuk elő, ahol az aktív membránrétegen a pórusos hordozórétegre ható nyomást meghaladó nyomás hatására lamináris áramban átfolyó emulzióból vizet vonunk ki, előnyösen további felületaktív anyag alkalmazása nélkül, és emulzióként polimer latex termék gyártása során a termék vizes folyadékkal történő hígítása útján keletkező mellékterméket alkalmazunk.

2. Az 1. igénypont szerinti polimer latex, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a visszanyert polimer latex a polimer latex termékhez van keverve annak tömegére számítva legalább 5 % mennyiségben.

3. Eljárás polimer latex termék visszanyerésére emulzióból, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy

(a) az emulziót egy vagy több, aktív membránrétegből és pórusos hordozórétegből álló ultraszűrő membránnal érintkeztetjük, miközben az emulziót az aktív membránrétegen lamináris áramban folytatjuk át a pórusos hordozórétegre ható nyomást meghaladó nyomás hatására, és így az emulzióból vizet távolítunk el, és

(b) az emulziót keringtetve lamináris áramban többször átfolyatjuk az aktív membránrétegen, így legalább 20 tömeg% szilárdanyag-tartalmú, megnövelt koncentrációjú emulziót kapunk;
ahol az emulziót destabilizálásához elégtelen nagyságú nyírási igénybevételnek vetjük alá, és emulzióként polimer latex termék vizes folyadékkal történő hígításának melléktermékét alkalmazzuk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy további műveletként

(c) a megnövelt koncentrációjú emulziót visszavezetjük a polimer latex termékhez.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a polimer latex tömegére számítva legalább 1 t%, előnyösen legalább 20 t% megnövelt koncentrációjú emulziót vezetünk vissza a polimer latex termékhez.

6. A 3-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az emulzió szilárdanyag-koncentrációját a polimer latex termék tömegére számítva 10 %-on belüli, célszerűen 5 %-on belüli értékre növeljük.

7. A 3-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az aktív membránrétegen átfolyó emulzió Reynolds-számát legfeljebb 3000, elő-

nyösen legfeljebb 2100 értéken tartjuk.

8. A 3-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy ultraszűrő membrán(ok)ként üreges szálát, előnyösen poliszulfon üreges szálát alkalmazunk.

9. A 3-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az eljárást olyan berendezésben folytatjuk le, amely 1) egy vagy több, legalább egy ultraszűrő membránt, emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozást és permeátum-elvezető csatlakozást tartalmazó ultraszűrő kazettából, 2) az emulzió keringetésére szolgáló szivattyúból, 3) emulzió-tároló tartályból és 4) a tárolótartályt, a szivattyút és az ultraszűrő kazettá(ka)t összekötő csővezetékéből áll.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a membránt tisztító műveletekkel periodikusan tisztítjuk, ennek során

- (i) megszüntetjük az emulzió keringetését;
- (ii) az ultraszűrő kazettá(k)ból és az összekötő csővezetékéből eltávolítjuk az emulziót, és
- (iii) az ultraszűrő membrán(ok) aktív membránrétegén át vizes tisztítóoldatot keringetünk szerves oldószer nélkül.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ultraszűrő membrán(ok) legalább egy részén ellentétes nyomásesést létesítünk.

12. Berendezés híg latex emulzió koncentrációjának növelésére, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy

(a) egy vagy több ultraszűrő kazettája, továbbá az abban elhelyezett, aktív membránréteget tartalmazó legalább egy ultraszűrő membránja, emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozása és permeátum-elvezető csatlakozása van, ahol az emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozás közötti, a membrán aktív rétegével érintkező folyadékáram lamináris jellegű, továbbá a membrán az ultraszűrő kazettá(k)nak a permeátum-elvezető nyílást, az emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozás között áramló folyadéktól elválasztó falaként van kiképezve;

(b) ürítő és töltő véggel ellátott emulzióvezetéke van, ahol az ürítő vég az ultraszűrő kazetta (kazetták) betápláló csatlakozásához van kapcsolva;

(c) betápláló és elvezető csatlakozással ellátott szivattyúja van, ahol a szivattyú elvezető csatlakozása az emulzióvezeték töltő végéhez, a szivattyú betápláló csatlakozása az emulzió-tároló tartályhoz van kapcsolva;

(d) az ultraszűrő kazettá(ka)t az emulzió-tároló tartállyal és a szivattyú betápláló csatlakozásával vagy azok kapcsolódási helyével összekötő emulzió-visszatérítő vezetéke van, ahol a szivattyú betápláló csatlakozása a szivattyún, az emulzió-betápláló vezetéken, az ultraszűrő

kazetta (kazetták) betápláló és elvezető csatlakozása között a kazettán (kazettákon) a visszatérő vezetéken át az emulzió-tároló tartályig, a szivattyú betápláló csatlakozásig vagy azok kapcsolódási helyéig keringető hurkot alkotnak; és

(e) egy első, a keringető hurkon belül, a szivattyú betápláló csatlakozása és a kazetta (kazetták) emulzió-betápláló csatlakozása között elhelyezett, a kazetta (kazetták) emulzió-betápláló és -elvezető csatlakozása közötti nyomáskülönbséget szabályzó, a kazettá(ko)n keresztül lamináris áramlást fenntartó, az emulzióra ható nyírási igénybevételt az egész berendezésben az emulziót destabilizáló szint alatt tartó szabályzó egysége van.

13. A 12. igénypont szerinti berendezés, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy első szabályzó egységként a szivattyú működési sebességét szabályzó egysége van.

14. A 12. vagy 13. igénypont szerinti berendezés, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az emulzió betápláló vezeték a szivattyútól a kazetta (kazetták) emulzió betápláló csatlakozásához áramló folyadék szűrésére szolgáló szűrőt tartalmaz.

15. A 12-14. igénypontok bármelyike szerinti berendezés, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a visszatérő vezeték a kazetta (kazetták) elvezető csatlakozásánál lévő és az atmoszferikus nyomás közötti különbséget szabályzó

második szabályzóegységet tartalmaz.

16. A 12-15. igénypontok bármelyike szerinti berendezés, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a keringető vezeték hűtőegységet tartalmaz.

17. A 15. igénypont szerinti berendezés, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ultraszűrő membrán(ok) üreges szál(ak)ból, előnyösen poliszulfon üreges szál(ak)ból áll(nak).

2 wpr 2 c jell. c. c.
Gf

Rohm and Haas Company

helyett a meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Kft.
9.

22
Tör

1520/52

33283

63866

2/1

1957.08.20
1957.08.20

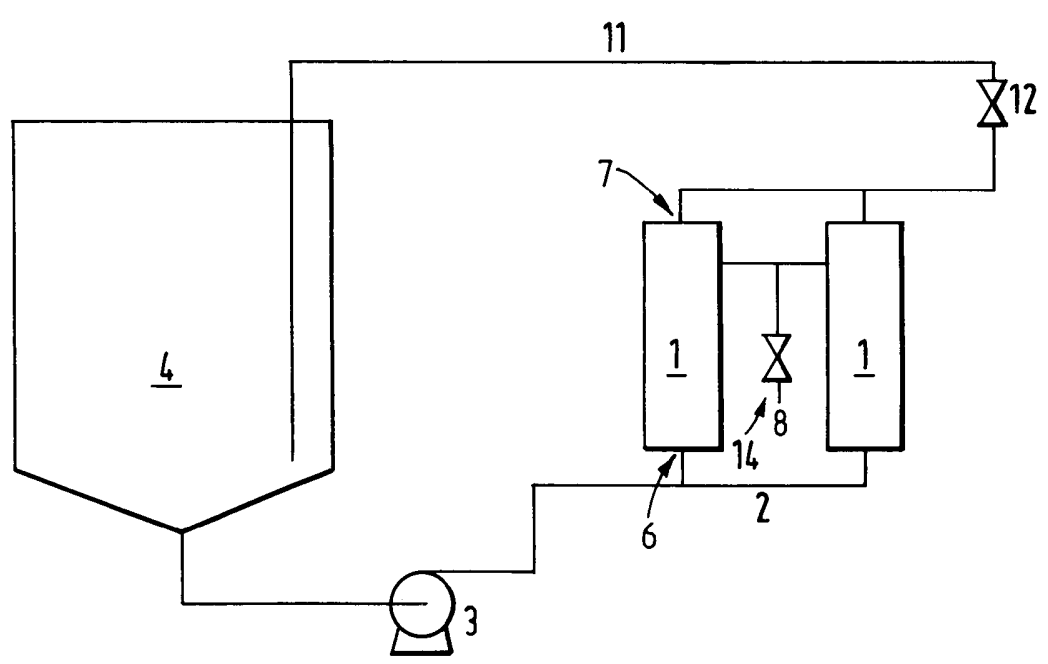


FIG. 1

65

22

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
9.
Tör

FIG. 2

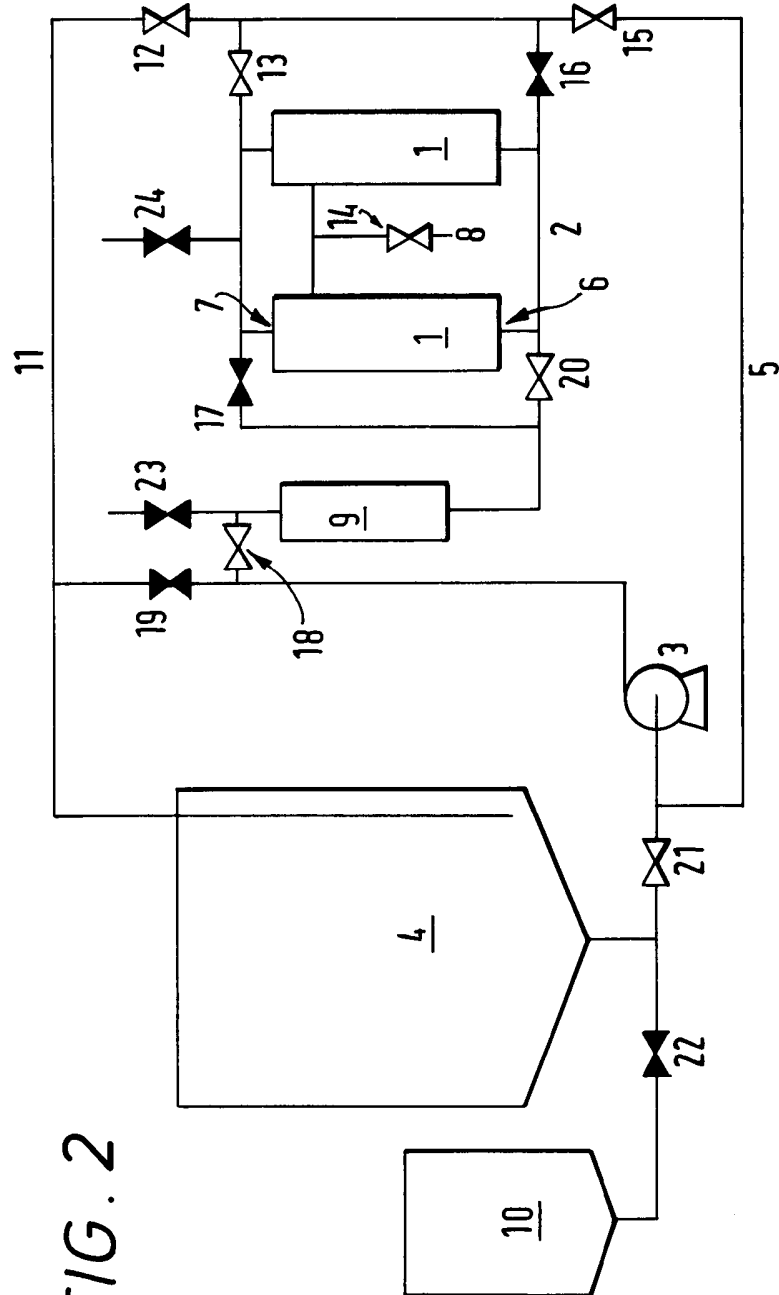


FIG. 2