

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 925234 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **925234**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08J 3/03

C08J 3/05

C08L 77:00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.03.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.11.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.11.1992**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **13.03.1992 PCT/GB1992/000454**
Internationell ansökan - International
application

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

25.03.1991 US 674846

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Camp Corporation, 1600 Valley Road, Wayne, NJ, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Smith, George A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Stabiileja polyamidihartsimikrodispersioita ja menetelmiä niiden valmi stamiseksi

Stabila polyamidhartsmikrodispersioner och förfaranden för deras frams tällning

Stabiileja polyamidihartsimikrodispersioita ja menetelmiä niiden valmistamiseksi

Keksinnön ala

- 5 Tämä keksintö koskee hienojakoisten polyamidihartsihiukkasten stabiileja vesidispersioita, jotka kykenevät muodostamaan kirkkaita, jatkuvia kalvoja ympäristön lämpötiloissa.

Keksinnön taustaa

- 10 Polyamidihartsit ovat hartsien luokkana hyvin tunnettuja samoin kuin lukuisat menetelmät niiden valmistamiseksi. Polyamidihartsit valmistetaan tyypillisesti antamalla di- tai polyfunktionaalisen amiinin reagoida di- tai polyfunktionaalisen hapon kanssa. Useimmat yleisesti käytetyistä dihapoista ja diamiineista tuottavat polyamidihartseja, jotka ovat olennaisesti lineaarisia.

- 15 Polyamidihartsien ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti riippuen kulloinkin käytetyistä synteettisistä reagensseista. Polyamidihartseilla, jotka on valmistettu suhteellisen lehytketjuisista dihapoista ja diamiineista, joissa on esimerkiksi 5 - 10 hiiliatomia, on taipumus olla suhteellisen kiteisiä ja niillä on erinomaiset kuidunmuodostusominaisuudet. Näistä polyamidihartsien tyypeistä käytetään tyypillisesti nimitystä nylonit.

- 20 Polyamidihartsien ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti riippuen kulloinkin käytetyistä synteettisistä reagensseista. Polyamidihartseilla, jotka on valmistettu suhteellisen lehytketjuisista dihapoista ja diamiineista, joissa on esimerkiksi 5 - 10 hiiliatomia, on taipumus olla suhteellisen kiteisiä ja niillä on erinomaiset kuidunmuodostusominaisuudet. Näistä polyamidihartsien tyypeistä käytetään tyypillisesti nimitystä nylonit.
- 25 Polyamidihartseja valmistetaan myös suhteellisen pitkäketjuisista polyfunktionaalisista hapoista ja diamiineista. Erästä erityisen tärkeästä tämän tyyppisten polyamidihartsien luokasta käytetään nimitystä polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit. Polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit ovat erityisen hyödyllisiä sellaisissa tuotteissa kuin sulateliimoissa, vedenkestoisissa pinnoitteissa ja painomusteiden sideaineissa johtuen niiden fysikaalisista ominaisuuksista, kuten suuresta lujuudesta, erinomaisesta taipuisuudesta, veden- ja liuotinkestoisuudesta.
- 30 Polyamidihartseja valmistetaan myös suhteellisen pitkäketjuisista polyfunktionaalisista hapoista ja diamiineista. Erästä erityisen tärkeästä tämän tyyppisten polyamidihartsien luokasta käytetään nimitystä polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit. Polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit ovat erityisen hyödyllisiä sellaisissa tuotteissa kuin sulateliimoissa, vedenkestoisissa pinnoitteissa ja painomusteiden sideaineissa johtuen niiden fysikaalisista ominaisuuksista, kuten suuresta lujuudesta, erinomaisesta taipuisuudesta, veden- ja liuotinkestoisuudesta.

desta ja kyvystä muodostaa sileitä, takertumattomia pinnoitteita ja kalvoja.

Polyfunktionaaliset hapot, joita käytetään polyme-
roitujen rasvahappopolyamidihartsien valmistuksessa, on
5 johdettu korkeamman moolimassan tyydyttymättömistä rasva-
hapoista polymeroinnilla. Polymerointiprosessissa rasva-
hapot, joissa on kaksoissidosfunktionaalisuuksia, yhdisty-
vät tuottaen korkeamman moolimassan polymeeristen happojen
seoksia.

10 Polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit valmiste-
taan puolestaan tyypillisesti antamalla yhden tai useam-
pien sopivien diamiinien - useimmiten suhteellisen lyhyt-
ketjuisten diamiinien - reagoida polymeroidun rasvahapon
kanssa. Usein toisen dihapon annetaan myös reagoida pehme-
nemispisteen, vetolujuuden tai muiden ominaisuuksien pa-
15 rantamiseksi. Polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit,
jotka saadaan, pyrkivät olemaan amorfisempia kuin polyami-
dihartsien nylontyyppit ja ovat yleensä taipuisampia. Erot
polymeeroitujen rasvahappopolyamidihartsien fysikaalisissa
20 ominaisuuksissa verrattuna polyamidihartsien nylontyyppiei-
hin johtuvat polymeroidun rasvahappokomponentin suuresta
ketjunpituudesta ja rakenteellisista eroavuuksista.

Eräs ongelmista, joita esiintyy polyamidihartseilla
- erityisesti polymeerisilla rasvahappopolyamideilla -
25 johtuu menetelmistä, joita käytetään hartsien levittämi-
seen alustoille. Eräässä menetelmässä, jota on käytetty,
lämmitetään polyamidihartsit sulamispisteensä yläpuolelle
ja sen jälkeen levitetään sulat hartsit alustalle. Tässä
tekniikassa on kuitenkin tiettyjä luontaisia ongelmia.
30 Esimerkiksi polyamidihartseilla on tyypillisesti korkeat
sulamispisteet, usein korkeammat kuin niiden alustojen
vääntymislämpötilat, joille niitä on määrää levittää. Tästä
johtuen sulatemenetelmää voidaan käyttää vain tietyissä
rajoitetuissa sovellutuksissa, jotka vaativat suhteellisen
35 kalliin levityslaitteen. Näin ollen sulien polyamidihart-

sien käyttö ei ole mahdollista sellaisissa sovellutuksissa kuin esimerkiksi painatuksessa ja pinnoituksessa. Sulat polyamidihartsit eivät ole myöskään käytännössä mahdollisia, kun hartsi on määrää levittää latenttina sulatekeroksena aktivoitavaksi myöhemmin.

On tiedostettu, että tietyt polyamidihartseihin liittyvät ongelmat saatettaisiin ratkaista, jos polyamidit voitaisiin levittää ympäristön lämpötiloissa liuoksina tai dispersioina. Kuitenkin moniin sovellutuksiin polyamidihartsien liuokset ovat epätyytyttäviä. Polyamidihartseilla on luokkana erinomainen liuottimen vastustuskyky; niidenkin liuottimien suhteen, joihin polyamidit liukenevat, liukoisuus on tyyppillisesti suhteellisen pieni. Sitäpaitsi liuottimet, joita on käytetty polyamidihartsiliuosten valmistukseen, reagoivat usein haitallisesti niiden alustojen kanssa, joille polyamidihartsiliuoksia levitetään. Liuotinliuoksiin liittyviä muita ongelmia ovat, että useimmat käytetyt liuottimet ovat suhteellisen kalliita, usein vaikeita tai mahdottomia poistaa levitetyistä pinnoitteista ja muodostavat palo-, myrkyllisyys- ja ympäristönsaastumisongelmia.

Tällaisiin liuotinpohjaisiin systeemeihin liittyvien ongelmien voittamiseksi tai ainakin niiden pienentämiseksi on ehdotettu valmistettavaksi polyamidihartsin emulsioita tai dispersioita veteen. Ensimmäiset emulsiot valmistettiin liuottamalla ensin polyamidihartsi orgaaniseen liuottimeen ja käyttämällä sitten valikoituja emulgointiaineita liuotinliuoksen ja veden emulsion muodostamiseen. Tuloksena olleilla liuotin/vesi/polyamidihartsiemulsioilla oli kuitenkin yhä liuottimen läsnäoloon liittyviä ongelmia ja ne olivat suhteellisen epästabiileja. Alaan perehtyneet voivat arvoda, että epästabiilisuus ilmenee hartsin vesiemulsioissa tai -dispersioissa sellaisina ilmiöinä kuin faasien erottumisena, kermoitumisena, yhteensulautumisena, höytälöitymisenä tai geelittymisenä.

Kalvoilla, jotka oli muodostettu liuotinta sisältävistä emulsioista, oli taipumus olla epämieluisaa tahmeutta.

Englantilaisessa patentissa 1 491 136 selostetaan menetelmää vesidispersioiden muodostamiseksi erilaisista muovipulvereista polyamidihartsipulverit mukaan luettuna. Selostetussa menetelmässä polymeerihartsia jauhettiin ensin pulverimuotoon ja sekoitettiin sitten veteen ja sakeutus-
 5 aineeseen. Menetelmä ei ollut tyydyttävä. Hartsien mekaaninen jauhaminen vaadittuun hiukkaskokoon oli sekä kallista että vaikea hallita, varsinkin taipuisilla polymeereillä ja aiheutti usein polymeerien termistä hajoamista. Sitäpaitsi tuloksena olevilla sakeutetuilla dispersioilla oli rajoitettu käyttö monissa sovellutuksissa johtuen sakeutusaineen aiheuttamasta suhteellisen korkeasta viskositeetista.
 10 15

On myös tunnettua tehdä polyamidi helpommin dispergoituvaksi veteen modifioimalla hartsia kemiallisesti liukenevien ryhmien liittämiseksi siihen. Tähän sisältyy esimerkiksi alkoksimetyyliryhmien mukaanliittäminen, kuten on
 20 selostettu US-patentissa nro 2 430 860 (Carirns) ja US-patentissa nro 2 714 075 (Watson et al.). Lisäryhmien mukaanliittäminen polyamidihartsiin nostaa kuitenkin polymeerin hintaa ja huonontaa myös tyypillisesti polyamidihartsien toivottuja ominaisuuksia, varsinkin veden- ja liuotinkes-
 25 ton suhteen.

Toisessa tunnetussa menetelmässä polyamidihartsien veteen dispergoituvuuden parantamiseksi muodostetaan hartsi, jossa on huomattava ylimäärä joko vapaita karboksyyli- tai vapaita amiiniryhmiä. Ainakin osa vapaista happo- ja
 30 vapaista amiiniryhmistä neutraloidaan sitten suolaryhmien muodostamiseksi polyamidihartsiin, jotka suolaryhmät toimivat sisäisinä pinta-aktiivisinä aineina helpottaen modifioidun polyamidin dispergointia veteen. US-patentissa nro 2 811 459 (Wittcoff et al.) selostetaan menetelmää polyme-
 35 roidun rasvahappopolyamidin dispersioiden valmistamiseksi,

jossa polyamidi on muodostettu huomattavasta diamiinin ylimäärästä. Tuloksena olevat polyamidihartsit dispergoidaan sitten hapon vesiliuokseen niin, että happo muodostaa ammoniumsuolaryhmiä, jotka toimivat sisäisinä pinta-aktiivisina aineina, jotka sallivat vesidispersion muodostuksen. US-patentissa nro 2 768 090 (Wittcoff et al.) selostetaan vastaavaa prosessia, jossa polyamidihartsin ylimääräisten amiiniryhmien annetaan reagoida hapon kanssa sisäisten ammoniumsuolaryhmien ja niin muodoin kationisen dispersion muodostamiseksi, joka konvertoidaan anioniseksi dispersioksi varauksen kääntämisellä. Vastaavaa suolanmuodostusprosessia, jossa käytetään vapaita aminoryhmiä, selostettiin US-patentissa nro 2 824 848 (Wittcoff). US-patentissa nro 2 926 117 (Wittcoff) selostetaan menetelmää, jossa polyamidihartsi, johon on muodostettu harkittu ylimäärä happoryhmiä, dispergoidaan sitten vesipitoiseen väliaineeseen, joka sisältää alkaalista ainetta, joka aiheuttaa karboksylaattisuolaryhmien muodostumista, jotka toimivat sisäisinä pinta-aktiivisina aineina.

Selostetut menetelmät, joilla valmistetaan suolaryhmiä sisältävien polymeroitujen rasvahappopolyamidien vesidispersioita, ovat suhteellisen tehokkaita vesidispersioiden muodostuksessa alunperin. Dispersioilla on kuitenkin rajoitettu stabiilisuus eivätkä ne ole tyydyttäviä käytettäväksi monissa sovellutuksissa, koska niiden synteesi vaatii, että läsnä on huomattavia määriä vapaita happo- tai vapaita aminoryhmiä, jotka vaikuttavat haitallisesti dispergoituneen polyamidihartsin suorituskykyominaisuuksiin. Optimiominaisuudet saavutetaan tyypillisesti suorittamalla amidoinnit niin, että aikaansaadaan mahdollisimman täydellinen reaktio. Tämä vaatii, että suunnitellun stökiometrisiä määriä lähtödihappoa ja -diamiinia käytetään ja että reaktio suoritetaan siten, että saadaan lopputuote, jolla on pieni amiiniluku ja pieni happoluku.

Jomman kumman reagenssin huomattavien ylimäärien läsnäolo

tai epätäydellinen reaktio - joita vaaditaan aikaisemman tekniikan suolaa muodostavalle polyamidimateriaalille - pienentää luontaisesti polyamidihartsin ketjun pituutta ja tuloksena olevaa lujuutta ja taipuisuutta.

5 Sitäpaitsi sellaisten polymeerien mukaanliittäminen, joissa on huomattavia ylimääriä reagoimattomia polymeroituja rasvahappoja, johtaa tyypillisesti epästabiileihin materiaaleihin. Rasvahapot saattavat vapautua polymeerista ja aiheuttaa polyamidihartsin poikkeuksellista tahmeutta ja epämieluisaa haluttujen ominaisuuksien huononemista. Nämä polyamidihartsit jatkavat reagoimista levityksen aikana, mikä aiheuttaa moolimassan ja pinnoitteen viskositeetin kasvua samoin kuin sulamispisteen muutoksia. Vielä eräs ongelma, joka esiintyy menetelmässä, jossa käytetään polyamidihartsien suolamuotoja on, että suolat pyrkivät hajoamaan levityksen aikana ja tuloksena olevasta materiaalista tulee epämieluisan tahmea levitettyinä. Tämä on erityisen epämieluisaa monissa sovellutuksissa, kuten painomusteissa ja suojapinnoitteissa.

20 Tietyt polyamidihartsien vesidispersioihin liittyvät ongelmat voidaan estää menetelmillä, joita on selostettu US-patentissa nro 4 886 844 (Hayes) happo- ja amiiniluvultaan alhaisten solvatoimattomien, neutraloimattomien, polymeroitujen rasvahappopolyamidihartsien stabiilien vesidispersioiden valmistamiseksi. Kuten siinä on selostettu sula hartsi, vesi ja pinta-aktiivinen aine saate-
25 taan riittävien hienonnusvoimien alaiseksi emulsion muodostamiseksi, jossa hartsipisaroiden tilavuuskeskimääräinen hiukkasjakautuma on noin 20 mikronia tai pienempi.

30 Kutenkaan edes Hayesin mukaiset polyamidihartsien vesidispersiot eivät ole vailla niiden käyttöön liittyviä ongelmia. Nämä vesidispersiot voidaan esimerkiksi vetää kalvoiksi, mutta ne on kuumennettava noin 10 °C:n sisälle hartsin pehmenemispisteestä, jotta kirkkaat, jatkuvat kal-
35 vot muodostuisivat asianmukaisesti. Esimerkiksi US-paten-

tissa nro 557 649 (Wittcoff) polyamidisuspensioiden käyttö
 lämpösauamauskoostumuksissa vaatii 70 °C:n minimilämpöti-
 lan. Näin ollen olisi toivottavampaa, jos tällaiset kalvot
 voitaisiin muodostaa alemmissa lämpätiloissa, edullisesti
 5 ympäristön lämpötiloissa. Tämä pätee erityisesti, kun käy-
 tetään hartseja, joilla on suhteellisen korkeat pehmenemispisteet.

Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö kohdistuu stabiileihin vesipitoisiin
 10 mikrodispersioihin, jotka ovat muodostuneet veteen disper-
 goiduista hienojakoisista polyamidihartsihiukkasista, ja
 joilla mikrodispersioilla on parannetut stabiilisuus- ja
 kalvonmuodostusominaisuudet. Erityisesti tämän keksinnön
 vesipitoiset polyamidin mikrodispersioidot ovat stabiileja
 15 faasien erottumista ja geelittymistä vastaan. Lisäksi mik-
 rodispersioidot kykenevät muodostamaan tarkertumattomia,
 kirkkaita, jatkuvia kalvoja ympäristön lämpötiloissa tai
 lähellä niitä.

Tämän keksinnön mikrodispersioidot on edullista val-
 20 mistaa muodostamalla ensin veden emulsio öljyyn sekoitta-
 malla yhteen ensimmäisessä lämpötilassa polyamidihartsia,
 vettä, vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta, vähintään
 yhtä kerapinta-aktiivista ainetta ja neutraloivaa happoa
 tai emästä, jossa seoksessa vettä ja pinta-aktiivista ai-
 25 netta on läsnä tehokkaat määrät veden emulsion öljyssä
 muodostamiseksi, kerapinta-aktiivista ainetta on läsnä
 tehokas määrä vesipitoisen mikrodispersion muodostamiseksi,
 neutraloivaa happoa tai emästä on läsnä tehokas määrä
 polyamidihartsissa olevan jäännöshapon tai -emäksen neut-
 30 raloimiseksi, ja ensimmäinen lämpötila on tehokas nesteyt-
 tämään polyamidihartsin ja pitämään vesi- ja öljyemulsion
 öljyfaasin nesteenä. Vesipitoiset mikrodispersioidot muodos-
 tetaan sitten sekoittamalla yhteen toisessa lämpötilassa
 veden emulsio öljyssä ja toinen määrä vettä, joka on teho-
 35 kas muodostamaan öljyn emulsion vedessä. Öljyn emulsio

vedessä jäähdytetään sitten kolmanteen lämpötilaan, joka on tehokas muodostamaan vesipitoisen mikrodispersion. Vähintään yhtä vesiliukoista amfoteerista kemiallista ainetta lisätään tehokas määrä stabiloimaan vesipitoinen mikrodispersio joko öljyn emulsioksi vedessä toisessa lämpötilassa tai vesipitoiseksi mikrodispersioksi.

Kun näin valmistetut stabiilit vesipitoiset mikrodispersioidet vedetään kalvoksi, ne muodostavat takertumattoman kirkkaan, jatkuvan kalvon kuivuttuaan ympäristön lämpötiloissa tai lähellä niitä.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Alaan perehtyneet voivat arvioida, että polyamidihartsin emulsioita vedessä, jotka tunnetaan yleisemmin öljyn emulsioina vedessä, on tarkasteltava vastakohtana veden emulsioille hartsissa, jotka emulsiot tunnetaan yleisemmin veden emulsioina öljyissä. Alaan perehtyneet tuntevat yleisesti tekniikan veden emulsioiden öljyissä konvertoimiseksi öljyn emulsioiksi vedessä inversiona. Vesi, joka lisätään emulsion kääntämiseksi, tunnetaan inversiovetenä. Öljyn emulsion vedessä konversio veden emulsioksi öljyissä tunnetaan myös inversiona. Sanonnan "öljyfaasi" ymmärretään tässä mainittuna tarkoittavan sitä joko veden emulsion öljyissä tai öljyn emulsion vedessä faasia, joka sisältää polyamidihartsin, vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta ja vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta.

Voidaan arvioida, että on olemassa lukuisia polyamidihartsien tyyppejä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten vesidispersioiden muodostamiseen. Sanontojen "polyamidihartsi" tai "hartsi" on tarkoitettu tässä käytettynä sisältävän koostumuksia, jotka koostuvat yksittäisistä kemiallisesti erotettavista polymeroiduista rasvahappopolyamidihartseista samoin kuin niiden seoksista. Polyamidihartsit voidaan saada kaupallisesti tai ne voidaan valmistaa yleisesti hyvin tunnetuilla menetelmillä.

Sanonnan "polymeroitu rasvahappo" on tarkoitettu olevan luonteeltaan yleinen ja viittaavan polymeroituihin happoihin, jotka on saatu rasvahapoista. Sanonta "rasvahapot" viittaa tyydyttyneisiin, etyleenisesti tyydyttymättömiin ja asetyleenisesti tyydyttymättömiin, luonnossa esiintyviin ja synteettisiin yliemäksisiin alifaattisiin karboksyylihappoihin, jotka sisältävät noin 8 - 24 hiiliatomia. Vaikka tässä patenttihakemuksessa suoritetaan erikoisviittauksia polymeroituihin rasvahappopolyamidihartseihin, jotka on saatu C_{18} -rasvahapoista, voidaan arvioida, että tämän keksinnön menetelmiä voidaan niinkään käyttää muiden polymeroitujen rasvahappopolyamidien yhteydessä.

Edullisia lähtöhappoja tässä keksinnössä käytettyjen polymeroitujen rasvahappojen valmistamiseksi ovat öljy- ja linolihapot johtuen niiden helposta saatavuudesta ja polymeroinnin suhteellisesta helppoudesta. Öljy- ja linolihapojen seoksia esiintyy mäntyöljyn rasvahapoissa, jotka ovat näiden happojen sopiva lähde. Rasvahappoja voidaan polymeroida käyttäen erilaisia hyvin tunnettuja katalyyttisiä ja ei-katalyyttisiä polymerointimenetelmiä. Niiden polymeroitujen C_{18} -mäntyöljyrasvahappojen tyypillinen koostumus, joita käytetään lähtöaineina tässä keksinnössä käytetyille polyamidihartseille, on:

25	C_{18} yksiemäksiset hapot (monomeeri)	0 - 15 paino-%
	C_{36} kaksiemäksiset hapot (dimeeri)	60 - 95 paino-%
	C_{54} (tai korkeampi) trimeerihappo	
	tai moniemäksiset hapot	0,2 - 35 paino-%

Valmistettaessa polymeroituja rasvahappopolyamidihartseja käytettäväksi tässä keksinnössä on edullista, että polymeroitu lähtörasvahappo sisältää mahdollisimman suuren prosenttimäärän dimeeri- (C_{36} kaksiemäksistä) happoa optimaalisten fysikaalisten ominaisuuksien saamiseksi lopulliseen tuotteeseen.

Polymeeristen rasvahappojen lisäksi suurta joukkoa dikarboksyylihappoja voidaan käyttää polymeroitujen rasvahappopolyamidihartsien valmistukseen alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset dikarboksyylihapot mukaan-

5 luettuna. Tyypillisiä tällaisia happoja - jotka voivat sisältää 2-22 hiiliatomia - ovat oksaali-, glutaari-, maloni-, adipiini-, meripihka-, korkki-, sebasiini-, atselaiini-, pimeliini-, tereftaali-, isoftaali-, dodekaanidioiini- ja ftaalihapot, naftaleenidikarboksyylihapot ja

10 1,4- tai 1,3-sykloheksaanidikarboksyylihapot. Keksinnössä käytettyjä edullisia dikarboksyylihappoja ovat suoraketjuiset alifaattiset dihapot, joissa on vähintään 6 hiiliatomia ja edullisemmin 6 - n. 22 hiiliatomia, kuten atselaiini-, sebasiini- ja dodekaanidioiinidikarboksyylihapot.

15 On ymmärrettävä, että näiden happojen vastaavien happoanhydridin, estereiden ja happokloridien käyttö sisältyy termiin "dikarboksyylihapo". Nämä hapot ja anhydridit ovat helposti saatavissa kaupallisista lähteistä ja menetelmät niiden valmistamiseksi ovat hyvin tunnettuja.

20 Monokarboksyylihappoja voidaan lisätä moolimassan säätämiseksi. Edulliset monokarboksyylihapot ovat lineaarisia ja niissä on 2 - 22 hiiliatomia. Kaikkein edullisimpia ovat steariini-, mäntyöljyrasva- ja öljyhapot.

Diamiinit, joita käytetään tässä keksinnössä käytettyjen polymeroitujen rasvahappopolyamidihartsien valmistuksessa, voivat olla yksi tai useampia tunnetuista alifaattisista, sykloalifaattisista tai aromaattisista diamiineista, joissa on noin 2 - 20 hiiliatomia. Edullisia ovat alkyleeniamiinit, kuten etyleenidiamiini, 1,3-diaminopropaani, 1,4-diaminobutaani, tereftalyylidiamiini, joka tunnetaan p-ksyleenidiamiinina, 1,6-heksametyleenidiamiini, bis-(4-sykloheksyyliamiini)metaani, 2,2-bis(4-sykloheksyyliamiini)propaani, polyglykolidiamiinit, isoforonidiamiini, isoftalyylidiamiini, joka tunnetaan m-ksyleenidiamiinina, sykloheksaanibis(metyyliamiinit), 1,4-bis-(2'-

25

30

35

aminoettylibentseeni, dimeeridiamiini, polyeetteridiamiini, metyylipentametyleenidiamiini ja piperatsiini. Nämä diamiiniyhdisteet valmistetaan kaikki hyvin tunnetuilla menetelmillä ja monet ovat kaupallisesti saatavissa. Eri-

5 tyisen edullisia ovat suoraketjuiset alifaattiset diamiinit, joissa on 2-noin 20 hiiliatomia, erityisesti etyleenidiamiini ja heksametyleenidiamiini ja sykloalifaattiset diamiinit, erityisesti 4,4'-metyleenibis(sykloheksyyliamiini) ja piperatsiini.

10 Tämän keksinnön menetelmässä on toivottavaa käyttää polymeroituna rasvahappopolyamidina materiaalia, joka on tulos mahdollisimman täydellisestä amidointireaktiosta polymeroidun lähtörasvahapon ja diamiinin välillä. Alaan perehtyneet tiedostavat, että amidointiprosessin täydellisyysaste voidaan määrittää arvioimalla lopullisen polymeerin happoluku ja amiiniluku. Ihannetapauksessa käytetyn polyamidihartsin amiini- tai happoluvun, riippuen siitä kumpaa on pienemmät stökiometriset määrät, tulisi olla nolla (0). Usein on kuitenkin vaikeaa, ellei mahdotonta saavuttaa täydellistä reaktiota ja tämän arvon tulisi olla

15 yksi tai pienempi. On kuitenkin havaittu, että polymeroidut rasvahappopolyamidihartsit, joilla on suhteellisen pienet amiiniluvut, esimerkiksi korkeintaan noin 10 ja suhteellisen pienet happoluvut, esimerkiksi korkeintaan

20 noin 12, ovat erityisen hyödyllisiä tässä keksinnössä.

Vapaiden happoryhmien ja vapaiden amiiniryhmien lukumäärä polymeroidussa rasvahappopolyamidihartsissa on suoraan verrannollinen niiden polymeeristen rasvahappojen, dikarboksyylihappojen ja diamiinien suhteelliseen määrään,

30 jotka liittyvät polymerointireaktioon ja reaktion täydellisyysasteeseen. Edellä mainituista syistä suunnilleen stökiometrisiä määriä polymeroituja rasvahappoja ynnä dikarboksyylihappoja ja diamiineja laskettuna käytettävissä olevien happo- ja amiiniryhmien kokonaismäärästä tulee

35 käyttää polyamidihartsien valmistamiseen tätä keksintöä

varten ja reaktio-olosuhteet tulee valita amidointireaktion päätökseen tai oleelliseen päätökseen menon varmistamiseksi. Amidointireaktioon vaaditut reaktio-olosuhteet ovat yleensä alalla hyvin tuunettuja ja reaktio suoritetaan yleensä noin 10 - 300 °C:n lämpötiloissa noin 1 - 8 tunnin kestoajalla. Happokatalyyttejä, kuten fosforihappoa ja alipainetta voidaan käyttää erityisesti reaktion jälkimmäisessä osassa täydellisemmän amidointireaktion aikaansaamiseksi.

10 Voidaan arvioida, että suurta joukkoa vesiliukoisia pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää menestyksellä tämän keksinnön mikrodispersioiden valmistuksessa johtuen osaksi useimpien polymeroitujen rasvahappopolyamidihartsien suhteellisen neutraalista varauksesta. Pinta-aktiivinen aine tai pinta-aktiivisten aineiden yhdistelmä, jotka ovat edullisia tämän keksinnön prosessissa, ovat sellaisia, jotka edistävät sulan polyamidihartsin ja veden emulgoitumista ja jotka toimivat myös stabiloiden polyamidihartsihiukkasten lopullista mikrodispersiota vedessä.

15 Alaan perehtyneet tiedostavat, että pinta-aktiivisen aineen valinta riippuu läheisesti kulloinkin käytetystä polyamidista. Valitut pinta-aktiiviset aineet ovat niitä, jotka kykenevät toimimaan joko öljyn emulsion vedessä tai veden emulsion öljyissä emulgointiaineina polyamidihartsivesiseokselle. Pinta-aktiivisiin aineisiin kuuluu hyvin tunnettuja anionisia, polaarisia ja polaarittomia ionittomia, amfoteerisia ja kationisia pinta-aktiivisia aineita.

25 Pinta-aktiivisia aineita, jotka ovat osoittautuneet erityisen hyödyllisiksi, ovat ionittomat pinta-aktiiviset aineet Tergitol™ NP-40 ja Tergitol™ 15-S-40 (Union Carbide, Danbury, CT) ja Igepal™ Co-850 ja Igepal™ CO-870 (GAF Corporation, Wayne, NJ).

30 Vaikka kaikki pinta-aktiiviset aineet eivät ole sopivia tämän keksinnön menetelmässä, on havaittu, että

suuri joukko pinta-aktiivisia aineita ovat sopivia. On suhteellisen yksinkertaista seuloa sopivat pinta-aktiiviset aineet käytettäväksi tämän keksinnön prosessissa. Tiettyissä toteutusmuodoissa on esimerkiksi havaittu, että

5 edullisia pinta-aktiivisia aineita ovat ne, joilla on erinomainen kyky saada aikaan veden emulgoituminen nesteytettyyn polymeroituun hartsiin. Näillä pinta-aktiivisilla aineilla on oltava myös kyky muodostaa nesteytetyn hartsin emulsioita veteen käännettäessä veden emulsio öljyssä toisinpäin. Nämä pinta-aktiiviset aineet ovat tyypillisesti

10 myös erittäin tehokkaita antamaan lopulliselle dispersiolle pitkäaikaisstabiilisuutta. Käytetty lisätyn pinta-aktiivisen aineen suhteellinen määrä perustuu polymeroidun rasvahappopolyamidihartsin määrään, jonka on määrä olla

15 läsnä lopullisessa dispersiossa, ja kulloinkin käytettyyn pinta-aktiiviseen aineeseen. On kuitenkin havaittu, että optimitulokset saadaan, kun pinta-aktiivista ainetta käytetään noin 0,05 - 10 paino-% laskettuna polymeroidun rasvahappopolyamidihartsin painosta.

20 Tämän keksinnön mukaisen kerapinta-aktiivisen aineen käyttö on tärkeää, koska se auttaa muodostamaan vesimikrodispersioita, joissa on suhteiltaan riittävän pienikokoiset hartsihiukkaset, kuten seuraavassa kuvataan. Muodostetut pienet dispergoidut hiukkaset aikaansaavat puolestaan parannetut suorituskykyominaisuudet. Esimerkiksi

25 pienet polyamidihartsihiukkaset helpottavat takertumattomien, kirkkaiden kalvojen muodostusta ympäristön lämpötiloissa tai lähellä niitä, kun dispersio vedetään kalvoksi terällä tai jollakin muulla hyvin tunnetulla tekniikalla.

30 Kerapinta-aktiivisten aineiden on oltava riittävän haihtuvia, jotta ne puuttuisivat oleellisesti kalvoista, jotka muodostetaan vesiemulsiodispersioista. Lisäksi kerapinta-aktiivisten aineiden on kyettävä muodostamaan vetysidoksia ja niiden on oltava liukoisia sekä veteen että nesteytettyihin polyamidihartsifaaseihin prosessin emulsio-

35

vaiheissa. Ei- rajoittavia esimerkkejä kerapinta-aktiivisista aineista, jotka soveltuvat käytettäväksi tässä keksinnössä, ovat alemmat alkyylialkoholit, joissa on korkeintaan 10 hiiliatomia. Edullisia alkoholikerapinta-aktiivisia aineita ovat etanoli, pentanoli, heksanoli, n-propanoli, butanoli ja isopropanoli. Isopropanoli on erityisen edullinen.

Pinta-aktiivisen/kerapinta-aktiivisen komponentin osana mikrodispersiossa on säätää systeemin faasikäyttäymistä. Faasikäyttäytymisen ymmärtämiseksi paremmin on laadittu kolmiofaasidiagrammi (kuvio 1). Koska tämän keksinnön mikrodispersiot sisältävät yleensä 6 komponenttia, useiden komponenttien suhde on jätetty kiinteäksi kuvauksen helpottamiseksi.

Tarkemmin piste A edustaa komponentin A (vesi) 100 %:n väkevyyttä, piste B edustaa komponentin B (45 osaa polyamidia ja 1 osa neutraloivan hapon tai emäksen ja aminohapon seosta) 100 %:n väkevyyttä ja piste C edustaa komponentin C (0,4 osaa pinta-aktiivista ainetta ja 1 osa kerapinta-aktiivista ainetta) 100 %:n väkevyyttä. Kaikki prosentit ovat painoprosentteja laskettuna mikrodispersioon kokonaispainosta. Alue 1 edustaa sitä aluetta, jossa muodostuu mikrodispersioita, joiden tilavuuskeskimääräinen hiukkaskokojakautuma on alle noin 1000 nanometriä. Alue 2 edustaa sitä aluetta, jossa muodostuu "normaaleja" dispersioita, joiden tilavuuskeskimääräinen hiukkaskokojakautuma on yli noin 1000 nanometriä. Käytännössä tämä tarkoittaa, että mikrodispersio on joko läpikuultava tai läpinäkyvä, kun taas "normaali" dispersio on läpikuultamaton tai sama. Pinta-aktiivisesta/kerapinta-aktiivisesta komponentista johtuen emulsiovaiheessa muodostuu hienojakoisia polyamidihartsipisaroita, joiden koko on alle noin 1 000 nanometriä. Jähmettyessään pisarat muodostavat hienojakoisia polyamidihiukkasia dispergoituneena veteen.

Arvellaan, että pinta-aktiivinen/kerapinta-aktiivinen komponentti tekee mahdolliseksi joko nesteytetyn polyamidihartsin, pinta-aktiivisen aineen ja kerapinta-aktiivisen aineen homogeenisen seoksen tai veden emulsioon
 5 öljyssä jäähdyttämisen puhtaan polyamidihartsin rengas- ja pallopehmenemispisteen alapuolella samalla, kun emulsioon öljyfaasi pidetään yhä nestemäisessä tilassa. Öljyfaasin "sulamispiste" on se lämpötila, jonka alapuolella hartsipisarot jähmettyvät muodostaen vesimikrodispersion. Tämä
 10 tekee mahdolliseksi veden emulsioon öljyssä kääntämisen öljyn emulsioksi vedessä tapahtua puhtaan polyamidihartsin rengas- ja pallopehmenemispisteen alapuolella.

Vaikka on välttämätöntä lisätä tehokas määrä kerapinta-aktiivista ainetta vesimikrodispersion muodostamiseksi edellä kuvatulla tavalla, kerapinta-aktiivisen aineen tehokas määrä on tyypillisesti pienempi kuin mitä
 15 vaaditaan hartsin täydelliseen liuottamiseen. Itse asiassa kerapinta-aktiivisen aineen määrät, jotka riittävät liuottamaan täydellisesti hartsin, johtavat liuenneen hartsin
 20 liittymiseen mikrodispersion vesifaasiin, mikä johtaa tuloksena olevan vesipitoisen polyamidin mikrodispersion liian suureen viskositeettiin. Tämä tehokas määrä on tavallisesti välillä noin 10 - 40 paino-% laskettuna polyamidihartsin painosta.

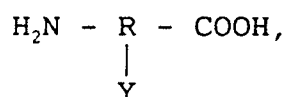
Voidaan arvioida, että polyamidihartsit sisältävät tyypillisesti jäännöshappoa tai -emästä, mikä on luettavissa hartsin synteettisestä luonteesta johtuvaksi. Vaikka on edullista, että vesimikrodispersiot muodostetaan poly-
 25 meroiduista rasvahappopolyamidihartseista, joilla on suhteellisen pienet happo- tai amiiniluvut (ts. alle noin 12), vesimikrodispersioita on muodostettu polyamidihartseista, joiden happoluvut ovat korkeintaan noin 45 ja amiiniluvut korkeintaan noin 250. Voidaan arvioida, että happoluku edustaa titrattavissa olevaa happoa grammassa
 30 hartsia ilmoitettuna milligrammoissa kaliumhydroksidia,
 35

joka vaaditaan neutraloimaan ko. happomäärä. Samoin amiiniluku edustaa hapolla, titrattavissa olevia amiiniryhmiä grammassa hartsia ilmoitettuna ekvivalentteina milligrammoina kaliumhyddroksidia.

5 Tämän keksinnön mukaisesti on edullista, että hartsin jäännöshappo tai -emäs neutraloidaan jollekin kokemuseräisesti määrätylle tasolle ennen vesimikrodispersioiden muodostusta. Edullien neutralointiaste vaihtelee hartsista toiseen ja sen ilmaisee niistä valmistettujen
10 vesidisersioiden suorituskykyomianisuuksien kasvava paraneminen. Edullisia neutraloivia emäksiä ovat kaliumhydroksidi, natriumhydroksidi, ammoniumhydroksidi ja etanoliamiinit. Edullisia neutraloivia happoja ovat etikkahappo, kloorivetyhappo, rikkihappo ja fosforihappo.

15 Suuri joukko vesiliukoisia, amfoteerisia kemiallisia yhdisteitä, kuten aminohappoja voidaan liittää tämän keksinnön mukaisiin polyamidihartsin vesimikrodispersioidiin sikäli kuin niillä on riittävän amfoteerinen luonne mikrodispersioiden stabiloimiseksi. Voidaan arvioida, että
20 aminohappojen amfoteerinen luonne viittaa siihen määrään, jossa sen aineosamolekyyleissä on varauksiltaan vastakkaisia kohtia.

 Tämän keksinnön prosessissa käytetyt vesiliukoiset amfoteeriset kemialliset yhdisteet valitaan ryhmästä, johon
25 kuuluvat aminohapot, joilla on kaava



30 niistä johdetut anioniset ja kationiset suolat ja niiden seokset, jossa kaavassa R edustaa alkyleeni-, alkenyleeni- tai aryleeniryhmää, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia, ja Y on polaarinen tai polaariton ioninen tai ioniton substituentti. Esimerkkejä tällaisista aminohapoista ovat
35 p-aminobentsoehappo, glysiini, lyysiini, arginiini, fenyy-

lialaniini ja seriini. Kaikkein edullisimpia ovat glysiini ja p-aminobentsoehappo.

Niiden menetelmien edullisissa toteutusmuodoissa, joilla valmistetaan tämän keksinnön stabiileja, vesipitoisia mikrodispersioita, kiinteä polyamidihartsin kuumentaan oleellisesti hapen poissa ollessa lämpötilassa, joka on vähintään yhtä korkea kuin sen sulamispiste, hartsin nesteyttämiseksi.

Tämä nesteytysprosessi on edullista suorittaa suljetussa astiassa typpisuojaus. Polymeroidun rasvahappopolyamidihartsin sulamislämpötila vaihtelee huomattavasti riippuen polyamidihartsin valmistukseen kulloinkin käytetyistä lähtöreagensseistä. Tyypillisesti kuitenkin polyamidit sulavat lämpötilavälillä noin 100 - 200 °C. Jos lämpötila, johon sula polyamidihartsin kuumentetaan nesteyttämistä varten, on veden kiehumispisteen yläpuolella, tämän keksinnön menetelmässä käytetyn prosessilaitteiston on kyettävä toimimaan korotetuissa paineissa ja lämpötiloissa.

Tämän jälkeen muodostetaan nesteytetyn polyamidihartsin, veden, pinta-aktiivisen aineen ja kerapinta-aktiivisen aineen homogeeninen seos sekoittamalla yhteen nesteytetty polyamidihartsin, ensimmäinen määrä vettä, joka on tehokas muodostamaan homogeenisen seoksen, vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta määrää, joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä, ja vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta määrää, joka on tehokas muodostamaan vesipitoisen mikrodispersiön, lämpötilassa, joka on tehokas pitämään emulsion öljyfaasin nesteessä. Pinta-aktiivinen aine voi olla anioninen, kationinen, ioniton tai amfoteerinen ja sen määrä voi olla noin 0,05 - 10 paino-% polyamidihartsista. Kerapinta-aktiivinen aine on edullisesti alkoholi, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia ja sitä käytetään 10 - 40 painoprosentin määrä polyamidihartsista.

Vesi, pinta-aktiivinen aine ja kerapinta-aktiivinen aine voidaan esikuumentaa lämpötilaan, joka on polyamidihartsin sulamispisteen yläpuolella, erillisessä astiassa ja lisätä sitten nesteytettyyn polyamidihartsiin. Edullisesti vesi, pinta-aktiivinen aine ja kerapinta-aktiivinen aine lisätään nesteytettyyn polyamidihartsiin ilman esikuunnusta riittävän pienellä nopeudella niin, että seoksen lämpötila pysyy edellä kuvatun tehokkaan lämpötilan yläpuolella. Edullisesti vesi ja pinta-aktiivinen aine lisätään samanaikaisesti pinta-aktiivisen aineen vesiliuoksen muodossa, kun taas kerapinta-aktiivinen aine lisätään tämän jälkeen.

Muissa toteutusmuodoissa muodostetaan polyamidihartsin, veden, pinta-aktiivisen aineen ja kerapinta-aktiivisen aineen seos sekoittamalla yhteen kiinteä polyamidihartsi, ensimmäinen määrä vettä, joka on tehokas seoksen muodostamiseen, vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta määrä, joka on tehokas veden emulsion öljyssä muodostamiseen hartsin nesteyttämisen jälkeen, ja vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta määrä, joka on tehokas vesipitoisen mikrodispersiön muodostamiseen. Seos kuumennetaan sitten ensimmäiseen lämpötilaan öljyfaasin sulamispisteen yläpuolelle, joka lämpötila on tehokas nesteyttämään seoksessa olevan polyamidihartsin homogeenisen seoksen muodostamiseksi nesteytetystä polyamidihartsista, vedestä, vähintään yhdestä pinta-aktiivisesta aineesta ja vähintään yhdestä kerapinta-aktiivisesta aineesta.

Veden emulsio öljyssä muodostetaan sitten sekoittamalla homogeeniseen seokseen toinen määrä vettä, joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä, jolloin muodostunut emulsio sisältää tyypillisesti noin 5 - 50 paino-% vettä ja mainittu toinen määrä vettä sisältää happoa tai emästä määrän, joka on tehokas neutraloimaan polyamidihartsissa olevan jäännöshapon tai -emäksen.

Kaikkein edullisimmassa toteutusmuodossa homogeenisen seoksen lämpötila jäädytetään lämpötilaan, joka on alempi mutta korkeintaan n. 50 °C alempi kuin polyamidihartsin rengas- ja pallopehmenemispiste, joka lämpötila on myös öljyfaasin sulamispisteen yläpuolella. Liuos, jossa on neutraloivaa happoa tai emästä ja vettä määrää, joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä, lisätään sitten homogeeniseen seokseen nopeudella, joka on riittävän pieni niin, että lämpötila pysyy oleellisesti muuttumattomana.

Vaihtoehtoisissa toteutusmuodoissa hapon tai emäksen neutraloiva vesiliuos lisätään homogeeniseen seokseen ennen seoksen jäädyttämistä. Hapon tai emäksen vesiliuos lisätään edullisesti riittävän pienellä nopeudella seoksen lämpötilan pitämiseksi korkeampana kuin öljyfaasin sulamispiste. Muissa toteutusmuodoissa hapon tai emäksen neutraloiva vesiliuos kuumennetaan erillisessä astiassa lämpötilaan, joka on vähintään yhtä korkea kuin öljyfaasin sulamispiste. Vielä edullisemmin happo- tai emäsluos kuumennetaan lämpötilaan, joka on ainakin hieman korkeampi kuin öljyfaasin sulamispiste. Näissä olosuhteissa saatetaan vaatia, että liuos kuumennetaan ja pidetään paineen alaisena, jotta saavutettaisiin öljyfaasin sulamispistettä korkeampi lämpötila. Vaihtoehtoisesti happo- tai emäsluos kuumennetaan lämpötilaan, joka on jonkin verran homogeenisen seoksen lämpötilan alapuolella ja homogeeninen seos kuumennetaan merkittävästi korkeampaan lämpötilaan kuin öljyfaasin sulamispiste siten, että emäksen tai hapon vesiliuoksen ja homogeenisen seoksen tuloksena olevalla seoksella on lämpötila, joka on öljyfaasin sulamispisteen yläpuolella. Homogeenisen seoksen ja hapon tai emäksen neutraloivan vesiliuoksen seos jäädytetään sitten lämpötilaan, joka on alempi mutta korkeintaan n. 50 °C alempi kuin polyamidihartsin rengas- ja pallopehmenemispiste ja

joka lämpötila on myös öljyfaasin sulamispisteen yläpuolella.

Seos saatetaan sitten hienonnusvoimien alaiseksi, jotka riittävät muodostamaan emulsion, jossa sulan polymeroidun rasvahappopolyamidihartsin pisaroiden tilavuuskeskimääräinen kokojakautuma on edullisesti alle noin 1 000 nanometriä. Sen laitteen kulloinenkin tyyppi, jota käytetään hienonnusvoiman kohdistamiseen polyamidihartsin, veden, pinta-aktiivisen aineen, kerapinta-aktiivisen aineen ja neutraloivan hapon tai emäksen seokseen, on jossain määrin valintakysymys ja se voi käsittää laitteiston, joka toimii perustuen leikkaus- tai iskuvaikutukseen tai näiden prosessivaiheiden yhdistelmään. Laitteisto sisältää kaupallisesti saatavia laitteita, kuten homogenisaattoreita, alle mikronin kokoon dispergoivia laitteita, emulgaattoreita, kolloidimyllyjä, ultraäänisekoittimia yms. Yleensä on prosessitarkoituksiin edullista ajaa seos hienonnuslaitteen läpi yhden kerran, koska tämä helpottaa valmistusprosessia. Voidaan kuitenkin arvioida, että seos voidaan ajaa hienonnuslaitteen läpi lukuisia kertoja riittävän pienten pisaroiden saamiseksi. Yleensä mitä pienempi on emulsion nestepisaroiden koko, sitä toivotumpi niistä tehty dispersio on. Tämä pätee yhtä hyvin inversiotekniikalla valmistettuihin dispersioihin.

Tämän jälkeen muodostetaan öljyn emulsio vedessä lämpötilassa, joka on korkeampi kuin öljyfaasin sulamispiste ja alempi mutta korkeintaan noin 50 °C alempi kuin polyamidihartsin rengas- ja pallopehmenemispiste, sekoittamalla veden emulsioon öljyssä kolmas määrä vettä, joka on tehokas muodostamaan öljyn emulsion vedessä ja joka kolmas määrä vettä sisältää vähintään yhtä edellä kuvattua vesiliukoista, amfoteeristä kemiallista yhdistettä määrän, joka on tehokas stabiloimaan vesipitoisen mikrodispersion. Öljyn emulsio vedessä sisältää tyypillisesti noin 20 - 60 paino-% polyamidihartsia. Vesiliukoisen, amfoteerisen

kemiallisen yhdisteen määrä, joka on tehokas stabiloimaan vesipitoiset mikrodispersiot, on edullisesti noin 0,25 - 3,0 paino-% laskettuna polyamidihartsin painosta. Edullisissa toteutusmuodoissa inversiovesi ja vesiliukoinen, amfoteerinen kemiallinen yhdiste kuumennetaan lämpötilaan, joka on juuri veden emulsion öljyssä lämpötilan alapuolella ennen sen sekoittamista veden emulsioon öljyssä niin, ettei emulsio saa "termistä shokkia" ja nestemäiset polyamidihartsipisarat jähmety ennenaikaisesti.

Öljyn emulsio vedessä jäähdytetään sitten lämpötilaan, joka on öljyfaasin sulamispisteen alapuolella, emulsiossa olevien hienojakoisten pisaroiden saamiseksi jähmettymään hienojakoisiksi, dispergoituneiksi hiukkasiksi, jolloin muodostuvat tämän keksinnön vesipitoiset mikrodispersiot. Tämä jäähdytysvaihe on edullista suorittaa nopeasti hiukkasten koaguloitumisen estämiseksi jähmettymisvaiheen aikana, jolloin pisaroista tulee puolikiinteitä ja erittäin tarttuvia. Ilmakehän painetta korkeammassa paineissa valmistettujen öljyn emulsioiden vedessä jäähdytys voidaan suorittaa helposti pumppaamalla emulsio lämmönvaihtimen tms. läpi. Vaihtoehtoisesti jäähdytys voidaan suorittaa laskemalla paine nopeasti, mikä aiheuttaa veden haihtumisen. Näiden tekniikoiden yhdistelmää voidaan myös käyttää.

Tämän keksinnön mikrodispersiot eivät vaadi, että lähtöaineena oleva polymeroitu rasvahappopolymamidihartsi on alunperin täysin solvatoitu liuottimeen tai, että polyamidihartsi on muodostettu sisältämään ylimäärin amiini- ja happoryhmiä, jotta suolan muodostus olisi mahdollista, kuten vaaditaan alan aikaisemmissa dispersioiden muodostusmenetelmissä.

Tämän keksinnön mukaisesti on edullista, että polyamidihartsimikrodispersioilla on tilavuuskeskimääräinen hiukkaskoko alle noin 1000 nanometriä, edullisemmin välillä noin 10 - 400 nanometriä ja kaikkein edullisimmin vä-

lillä noin 100 - 150 nanometriä. Alaan perehtyneet voivat arvioida, että hiukkaskoko voidaan määrittää lukuisilla menetelmillä, kuten sedimentoinnilla tai laservalon sirontatekniikalla. Hiukkaskoon määrittäminen fotonikorrelaatio-
 5 tiospektroskopialla on etusijalla.

Tämän keksinnön vesipitoiset mikrodispersiot sisältävät edullisesti noin 20 - 60 paino-% polyamidihartsia ja noin 30 - 70 paino-% vettä. Mikrodispersiot sisältävät myös vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta, joka on va-
 10 littu ryhmästä, johon kuuluvat anioniset, kationiset, ionittomat ja amfoteeriset pinta-aktiiviset aineet ja jonka määrä on edullisesti noin 0,05 - 10 paino-% laskettuna polyamidihartsin painosta. Vesimikrodispersiot sisältävät myös vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta, joka on
 15 valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkoholit, joissa on korkeintaan 10 hiiliatomia, kaikkein edullisimmin isopropyylialkoholi, määrän, joka on tehokas muodostamaan vesipitoisia mikrodispersioita, joka määrä on edullisesti noin 10 - 40 paino-% laskettuna hartsin painosta. Vesipitoiset
 20 mikrodispersiot sisältävät lisäksi happoa tai emästä määrän, joka on tehokas neutraloimaan polyamidihartsissa olevan jäännöshapon tai -emäksen.

Tämän keksinnön polyamidihartsin stabiilit vesipitoiset mikrodispersiot sisältävät vähintään yhtä edellä
 25 kuvattua aminohappoa määrän, joka on tehokas stabiloimaan tuloksena olevat vesipitoiset mikrodispersiot. Kaikkein edullisin on noin 0,25 - 3,0 painoprosentin määrä glysiiniä laskettuna polyamidihartsin painosta. Aminohapot voidaan lisätä reagenssina öljyn dispersion vedessä muodostuksen aikana tai ne voidaan lisätä dispersioon sen muodostuksen jälkeen. On edullista, että vesipitoiset mikrodispersiot sisältävät niitä muodostettaessa vesiliukoisia, amfoteerisia kemiallisia yhdisteitä.

Tämän keksinnön polymeroidun rasvahappoamidin vesipitoiset mikrodispersiot voivat sisältää edellä mainit-
 35

tujen materiaalien lisäksi ei lisäaineita, kuten polymeeristen orgaanisten happojen vesiliukoisia alkalimetallisuoloja ja suojakolloideja, kuten ligniinijohdannaisia, proteiineja, vesiliukoisia selluloosajohdannaisia, tärkkelystä, algiinihappoa ja pitkäketjuisia alkoholeja ja lesitiiniä. Tällaisten lisäaineiden käyttömäärä voi vaihdella välillä noin 0 - 5 paino-% laskettuna polyamidihartsin painosta.

Polyamididispersio voi niinikään sisältää muita materiaaleja, kuten viskositeetin modifiointiaineita, pehmittimiä, väriaineita, pigmenttejä yms. Tässä suhteessa on huomattava, että tämän keksinnön polymeroitujen rasvahappopolyamidihartsidispersioiden erinomainen stabiilisuus tekee mahdolliseksi lisäaineiden huomattavat lisäysmäärät vaikuttamatta haitallisesti polyamididispersioiden kokonaisstabiilisuuteen.

Stabiileja, vesipitoisia mikrodispersioita voidaan käyttää esimerkiksi painotuotteiden kuultolakoissa ja vesipitoisissa musteissa, samoin kuin rakenne- ja laminointiliimoissa. Tämän keksinnön lisätavoitteet, edut ja uudet piirteet käyvät alaan perehtyneille ilmi heidän tutustessaan seuraaviin keksinnön esimerkkeihin, joiden ei ole tarkoitettu olevan rajoittavia.

Esimerkki 1

181,4 kg polyamidihartsia UNI-REZ™ 2620 (Union Camp Corp., Wayne, NJ) panostettiin 757 litran reaktoriin. Hartsia kuumennettiin 127 °C:seen 137,9 kPa:n typpipaineessa, kunnes se muuttui sulaksi. Sekoittimen nopeudella 140 rpm 13,0 kg Tergitol™ NP-40 valmistetta (70-%:inen vesiliuos) ja sen jälkeen 36,3 kg isopropanolia lisättiin. Seos jäähdytettiin 82 °C:seen. Liuos, jossa oli 4,7 kg KOH (45-%:inen vesiliuos) 32,4 kg:ssa ionivaihdettua vettä, lisättiin veden aloitusemulsion öljyssä muodostamiseksi. Tämän jälkeen lisättiin liuos, jossa oli 1,8 kg glysiiniä 363,3 kg:ssa ionivaihdettua vettä 85 minuutin aikana veden

emulsion öljyssä kääntämiseksi öljyn emulsioksi vedessä. Emulsio jäähdytettiin 40 °C:seen ja tuloksena oleva mikrodispersio laskettiin ulos.

5 Tuote oli keltainen, läpikuultava dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 29 %. Fotonikorrelaatio-spektroskopia osoitti, että tilavuuskeskimääräinen hiukkaskoko oli 150 nanometriä. Mikrodispersio muodosti kirkkaan, jatkuvan kalvon huoneenlämpötilassa, kun se vedettiin polypropeenikalvolle. Vesipitoinen mikrodispersiotuote on stabiili 10 faasien erottumista tai geelittymistä vastaan yli yhden vuoden ajanjaksoja.

Esimerkki 2

200 g polyamidihartsia UNI-REZ™ 2641 (Union Camp Corp., Wayne, NJ, 14 g Tergitol™ NP-40-tuotetta (70-%:inen 15 vesiliuos) ja 40 g isopropanolia panostettiin 2 litran Parr-reaktoriin ja se kuumennettiin 140 °C:seen sekoittaen nopeudella 100 rpm. Seos jäähdytettiin sitten 120 °C:seen. Liuos, jossa oli 4 g KOH (85-%:inen vesiliuos) ja 50 g ionivaihdettua vettä, lisättiin veden aloitusemulsion öljyssä muodostamiseksi. Tämän annettiin tasapainottua 30 20 minuuttia 120 °C:ssa. Liuos, jossa oli 2 g glysiiniä ja 600 g ionivaihdettua vettä, lisättiin veden emulsion öljyssä kääntämiseksi öljyn emulsioksi vedessä. Tuloksena oleva mikrodispersio jäähdytettiin 40 °C:seen ja laskettiin 25 ulos.

Tuote oli purppuranvärinen läpikuultava dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 25 %. Fotonikorrelaatio-spektroskopia osoitti, että tilavuuskeskimääräinen hiukkaskoko oli noin 100 nanometriä. Mikrodispersio muodosti 30 kirkkaan, jatkuvan, takertumattoman kalvon huoneenlämpötilassa, kun se vedettiin polypropeenikalvolle. Vesipitoinen mikrodispersiotuote on stabiili faasien erottumista tai geelittymistä vastaan yli yhden vuoden ajanjaksoja.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä polyamidin stabiilin, vesipitoisen mikrodispersio-
n valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,
5 että se käsittää määrättyt vaiheet, joissa:

(a) muodostetaan veden emulsio öljyssä sekoittamalla yhteen ensimmäisessä lämpötilassa:

polyamidihartsin;

vettä;

10 vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta;

vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta; ja
neutraloivaa happoa tai emästä,

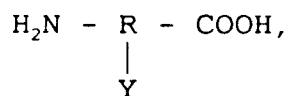
jossa emulsiossa vettä ja pinta-aktiivista ainetta on läsnä määrät, jotka ovat tehokkaat muodostamaan veden emul-
sion öljyssä, kerapinta-aktiivista ainetta on läsnä määrä,
15 joka on tehokas muodostamaan vesipitoisen mikrodispersio-
n, neutraloivaa happoa tai emästä on läsnä määrä, joka on
tehokas neutraloimaan polyamidihartsissa olevan jäännösha-
pon tai -emäksen, ja ensimmäinen lämpötila on tehokas nes-
teyttämään polyamidihartsin ja pitämään veden ja öljyn
20 emulsion öljyfaasin nesteinä; ja

(b) muodostetaan vesipitoinen mikrodispersio:

sekoittamalla yhteen toisessa lämpötilassa veden emulsio öljyssä ja veden toinen määrä, joka on tehokas
25 muodostamaan öljyn emulsion vedessä;

jäähdytetään öljyn emulsio vedessä kolmanteen lämpötilaan, joka on tehokas muodostamaan vesipitoisen mikrodispersio-
n; ja

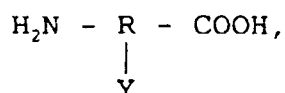
lisätään öljyn emulsioon vedessä toisessa lämpötilassa tai vesipitoiseen mikrodispersioon vähintään yhtä
30 vesiliukoista, amfoteerista kemiallista yhdistettä tehokas määrä vesipitoisen mikrodispersio-
n stabiloimiseksi, joka vesiliukoinen, amfoteerinen kemiallinen yhdiste on amino-
happo, jolla on kaava



- 5 tai sen anioninen tai kationinen suola tai minkä tahansa niistä seos, jossa kaavassa R edustaa alkyleeni-, alkenyleeni- tai aryleeniryhmää, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia, ja Y on polaarinen tai polaariton, ioninen tai ioniton substituentti.
- 10 2. Menetelmä polyamidihartsin stabiilin, vesipitoisen mikrodispersiön valmistamiseksi, tunnettu siitä, että se käsittää määrättyt vaiheet, joissa:
- (a) kuumennetaan polyamidihartsia oleellisesti ilman happea ensimmäiseen lämpötilaan, joka on vähintään yhtä
- 15 korkea kuin sen sulamispiste, hartsin nesteyttämiseksi;
- (b) muodostetaan homogeeninen seos nestemäisestä polyamidihartsista, vedestä, vähintään yhdestä pinta-aktiivisesta aineesta ja vähintään yhdestä kerapinta-aktiivisesta aineesta sekoittamalla yhteen toisessa lämpötilassa,
- 20 joka on tehokas pitämään veden ja öljyn öljynfaasin nesteenä,
- nestetytetty polyamidihartsia;
- ensimmäinen määrä vettä, joka on tehokas muodostamaan homogeenisen seoksen;
- 25 vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta määrää, joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä; ja
- vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta määrää, joka on tehokas muodostamaan vesipitoisen mikrodispersiön;
- (c) sekoitetaan homogeeniseen seokseen toinen määrä
- 30 vettä, joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä, joka toinen määrä vettä sisältää happoa tai emästä määrän, joka on tehokas neutraloimaan polyamidihartsissa olevan jäännöshapon tai -emäksen;
- (d) sekoitetaan veden emulsioon öljyssä kolmannessa
- 35 lämpötilassa kolmas määrä vettä, joka on tehokas muodostamaan öljyn emulsion vedessä, joka kolmas määrä vettä si-

sältää vähintään yhtä vesiliukoista, amfoteeristä kemiallista yhdistettä määrän, joka on tehokas stabiloimaan vesipitoisen mikrodispersio, joka vesiliukoinen, amfoteerinen kemiallinen yhdiste on aminohappo, jolla on kaava

5



10 tai sen anioninen tai kationinen suola tai minkä tahansa niistä seos, jossa kaavassa R edustaa alkyleeni-, alkenyleeni- tai aryleeniryhmää, jossa on korkeintaan 10 hiilatomia, Y on mikä tahansa polaarinen tai polaariton, ioninen tai ioniton substituentti;

15 joka kolmas lämpötila on öljyfaasin sulamispisteen yläpuolella ja alle polyamidihartsin pehmenemispisteen, mutta korkeintaan 50 °C:n alapuolella; ja

(e) jäädytetään öljyn emulsio vedessä neljänteen lämpötilaan, joka on öljyfaasin sulamispisteen alapuolella, vesipitoisen mikrodispersio muodostamiseksi.

20

3. Menetelmä polyamidihartsin stabiilin, vesipitoisen mikrodispersio valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää määrättyt vaiheet, joissa:

25 (a) muodostetaan seos polyamidihartsista, vedestä, pinta-aktiivisesta aineesta ja kerapinta-aktiivisesta aineesta sekoittamalla keskenään:

polyamidihartsi;

ensimmäinen määrä vettä, joka on tehokas seoksen muodostamiseen;

30

vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta määrä, joka on tehokas veden emulsion öljyssä muodostamiseen polyamidihartsin nesteytyessä; ja

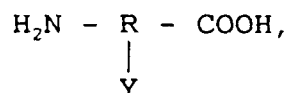
vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta määrä, joka on tehokas vesipitoisen mikrodispersio muodostamiseen;

35

(b) kuumennetaan seos ensimmäiseen lämpötilaan veden ja öljyn emulsion öljyfaasin sulamispisteen yläpuolelle, joka on tehokas nesteyttämään seoksessa olevan polyamidihartsin, homogeenisen seoksen muodostamiseksi nesteytetystä polyamidihartsista, vedestä, vähintään yhdestä pinta-aktiivisesta aineesta ja vähintään yhdestä kerapinta-aktiivisesta aineesta;

(c) sekoitetaan homogeeniseen seokseen toinen määrä vettä joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä, joka toinen määrä vettä sisältää happoa tai emästä määrän, joka on tehokas neutraloimaan polyamidihartsin jäännöshapon tai -emäksen;

(d) sekoitetaan veden emulsioon öljyssä toisessa lämpötilassa kolmas määrä vettä, joka on tehokas muodostamaan öljyn emulsion vedessä, joka kolmas määrä vettä sisältää vähintään yhtä vesiliukoista, amfoteeristä kemiallista yhdistettä määrän, joka on tehokas stabiloimaan vesipitoisen mikrodispersión, joka vesiliukoinen, amfoteerinen kemiallinen yhdiste on aminohappo, jolla on kaava



tai sen anioninen tai kationinen suola tai minkä tahansa niistä seos, jossa kaavassa R edustaa alkyleeni-, alkenyleeni- tai aryleeniryhmää, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia, Y on polaarinen tai polaariton, ioninen tai ioniton substituentti;

joka toinen lämpötila on öljyfaasin sulamispisteen yläpuolella ja alle polyamidihartsin pehmenemispisteen, mutta korkeintaan noin 50 °C:n alapuolella;

(e) jäädytetään öljyn emulsio vedessä kolmanteen lämpötilaan, joka on öljyfaasin sulamispisteen alapuolella, vesipitoisen mikrodispersión muodostamiseksi.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinta-aktiivisen aineen määrä, joka on tehokas muodostamaan veden emulsion öljyssä, on noin 0,05 - 10 paino-% laskettuna polyamidihartsin painosta.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kerapinta-aktiivinen aine on alkoholi, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kerapinta-aktiivinen aine on isopropyylialkoholi.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kerapinta-aktiivisen aineen määrä, joka on tehokas muodostamaan vesipitoisen mikrodispersioon, on noin 10 - 40 paino-% laskettuna hartsin painosta.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen, amfoteerinen kemiallinen yhdiste on p-aminobentsoehappo tai glysiini.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisin, amfoteerisen kemiallisen yhdisteen määrä, joka on tehokas stabiloimaan vesipitoisen mikrodispersioon, on noin 0,25 - 3,0 paino-% laskettuna polyamidihartsin painosta.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veden emulsio öljyssä sisältää noin 5 - 50 paino-% vettä.

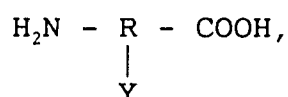
11. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että öljyn emulsio vedessä sisältää noin 20 - 60 paino-% polyamidihartsia.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen lämpötila on vähintään yhtä korkea kuin öljyfaasin sulamispiste.

5 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen lämpötila on öljyfaasin sulamispisteen yläpuolella ja alempi kuin polyamidihartsin pehmenemispiste, mutta korkeintaan 50 °C alle sen.

10 14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolmas lämpötila on öljyfaasin sulamispisteen alapuolella.

15 15. Polyamidihartsihiukkasten stabiili mikrodispersio vedessä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vesipitoinen mikrodispersio on saatavissa minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä ja sisältää vähintään yhtä pinta-aktiivista ainetta, vähintään yhtä kerapinta-aktiivista ainetta, happoa tai emästä määrän, joka on tehokas neutraloimaan polyamidihartsin jään-
nöshapon tai -emäksen, ja stabilisaattoria, joka on vesiliukoinen, amfoteerinen kemiallinen yhdiste, jolla on kaa-
20 va



25 tai sen anioninen tai kationinen suola tai minkä tahansa niistä seos, jossa kaavassa R edustaa alkyleeni-, alkenyleeni- tai aryleeniryhmää, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia, ja Y on polaarinen tai polaariton, ioninen
30 tai ioniton substituentti.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen vesipitoinen mikrodispersio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kiinteitä, dispergoituja hartsihiukkasia, joiden tilavuus-
keskimääräinen kokojakautuma on alle noin 1 000 nanometriä.
35

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen vesipitoinen mikrodispersio, t u n n e t t u siitä, että mainittu tilavuuskeskimääräinen kokojakautuma on välillä noin 10 - 400 nanometriä.

5 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen vesipitoinen mikrodispersio, t u n n e t t u siitä, että mainittu tilavuuskeskimääräinen kokojakautuma on välillä noin 100 - 150 nanometriä.

10 19. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 15 - 18 mukainen vesipitoinen mikrodispersio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 20 - 60 paino-% polyamidihartsia ja noin 30 -70 paino-% vettä.

15 20. Kirkas, jatkuva kalvo, t u n n e t t u siitä, että se on muodostettu ympäristön tai lähellä sitä olevis- sa lämpötiloissa minkä tahansa patenttivaatimuksen 15 - 19 mukaisesta vesipitoisesta mikrodispersiosta.

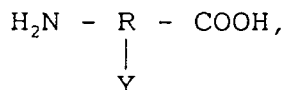
Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en stabil, vattenhaltig mikrodyspersion av polyamidharts, k ä n n e -
 5 t e c k n a t därav, att det omfattar i följd kommande steg, vid vilka man

(a) bildar en vatten/oljeemulsion genom blandande av ett polyamidharts; vatten; åtminstone ett ytaktivt medel; och en neutraliserande syra eller bas vid en första
 10 temperatur, varvid vattnet och det ytaktiva medlet är närvarande i sådana mängder att de förmår bilda vatten/oljeemulsionen, ett samverkande, ytaktivt medel är närvarande i en mängd som förmår bilda den vattenhaltiga mikrodyspersionen, den neutraliserande syran eller basen är närvaran-
 15 de i en mängd som förmår neutralisera syra eller bas på polyamidhartset, och den första temperaturen förmår överföra polyamidhartset i vätskeform och att upprätthålla en oljefas av en vatten/oljeemulsion som vätska; och

(b) bildar den vattenhaltiga mikrodyspersionen genom blandande av vatten/oljeemulsionen och en andra mängd vatten vid en andra temperatur för bildande av en olje/vattenemulsion; avkyler olje/vattenemulsionen till en tredje temperatur för bildande av den vattenhaltiga mikrodyspersionen; och i olje/vattenemulsionen vid den andra
 25 temperaturen eller den vattenhaltiga mikrodyspersionen tillsätter åtminstone en vattenlöslig, dipolär kemisk del i en mängd som förmår stabilisera den vattenhaltiga mikrodyspersionen, varvid den vattenlösliga, dipolära kemiska delen är en aminosyra med formeln

30



35 eller ett anjoniskt eller katjoniskt salt därav, eller en blandning av någon av dessa, vari R betecknar en alkyl-,

alkenylen- eller arylengrupp med upp till 10 kolatomer och Y är en polär eller icke-polär, jonisk eller icke-jonisk substituent.

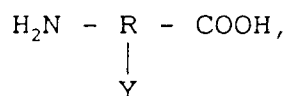
2. Förfarande för framställning av en stabil, vattenhaltig mikrodiskersion av ett polyaminharts, k ä n - n e t e c k n a t därav, att det omfattar i följd kommande steg, vid vilka man

(a) uppvärmer polyamidhartset väsentligen i frånvaro av syre till en första temperatur som åtminstone är lika hög som dess smältpunkt för överföring av hartset i vätskeform;

(b) bildar en homogen blandning av det flytande polyamidhartset, vatten, åtminstone ett ytaktivt medel, och åtminstone ett samverkande, ytaktivt medel vid en andra temperatur, som förmår upprätthålla en oljefas av en vatten/oljeemulsion som vätska, genom sammanblandning av det flytande polyamidhartset; en första mängd vatten, som förmår bilda den homogena blandningen; åtminstone ett ytaktivt medel i en mängd som förmår bilda en vatten/oljeemulsion; och åtminstone ett samverkande, ytaktivt medel i en mängd som förmår bilda den vattenhaltiga mikrodiskersionen;

(c) i den homogena blandningen blandar en andra mängd vatten som förmår bilda en vatten/oljeemulsion, varvid den andra vattenmängden inkluderar en sådan mängd syra eller bas som förmår neutralisera återstående syra eller bas på polyamidhartset;

(d) i vatten/oljeemulsionen vid en tredje temperatur blandar en tredje vattenmängd, vilken förmår bilda en olja/vattenemulsion, varvid den tredje vattenmängden inkluderar åtminstone en vattenlöslig, dipolär kemisk del i en mängd som förmår stabilisera den vattenhaltiga mikrodiskersionen och den vattenlösliga, dipolära kemiska delen består av en aminosyra med formeln



5 eller ett anjoniskt eller katjoniskt salt därav, eller en
blandning av någon av dessa, vari R betecknar en alkylen-,
alkenylen- eller arylengrupp med upp till 10 kolatomer, Y
är någon polär eller icke-polär, jonisk eller icke-jonisk
10 substituent; varvid den tredje temperaturen ligger över
oljefasens smältpunkt och är lägre, men ej mer än ca.
50 °C under polyamidhartsets mjukningspunkt; och

(e) avkyler olje/vattenemulsionen till en fjärde
temperatur under oljefasens smältpunkt för bildande av den
vattenhaltiga mikrodyspersjonen.

15 3. Förfarande för framställning av en stabil, vat-
tenhaltig mikrodyspersion av ett polyamidharts, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att det omfattar i följd kom-
mande steg, vid vilka man

(a) bildar en blandning av polyamidharts, vatten,
20 ytaktivt medel och ett samverkande, ytaktivt medel genom
att man blandar polyamidhartset; en första mängd vatten
som förmår bilda blandningen; åtminstone ett ytaktivt me-
del i en mängd som förmår bilda en vatten/oljeemulsion vid
överförandet av polyamidhartset i vätskeform; och åtmin-
25 stone ett samverkande, ytaktivt medel i en mängd som för-
mår bilda den vattenhaltiga mikrodyspersjonen;

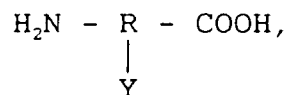
(b) uppvärmer blandningen till en första temperatur
över smältpunkten hos en oljefas i en vatten/oljeemulsion,
varvid denna temperatur förmår överföra polyamidhartset i
30 blandningen till flytande form för bildande av en homogen
blandning av flytande polyamidharts, vatten, åtminstone
ett ytaktivt medel och åtminstone ett samverkande, ytak-
tivt medel;

(c) i den homogena blandningen blandar en andra
35 vattenmängd som förmår bilda en vatten/oljeemulsion, var-
vid den andra vattenmängden inkluderar en sådan mängd syra

eller bas som förmår neutralisera resterande syra eller bas på polyamidhartset;

(d) i vatten/oljeemulsionen och vid en andra temperatur blandar en tredje vattenmängd som förmår bilda en
5 olje/vattenemulsion, varvid den tredje vattenmängden inkluderar åtminstone en vattenlöslig, dipolär kemisk del i en mängd som förmår stabilisera den vattenhaltiga mikrodyspersionen, varvid den vattenlösliga, dipolära kemiska delen består av en aminosyra med formeln

10



15 eller ett anjoniskt eller katjoniskt salt därav, eller en blandning av någon av dessa, vari R betecknar en alkylen-, alkenylen- eller arylengrupp med upp till 10 kolatomer, Y är någon polär eller icke-polär, jonisk eller icke-jonisk substituent; och den andra temperaturen ligger över oljefasens smältpunkt och är lägre men ej mer än 50 °C lägre
20 än polyamidhartsets mjukningspunkt; och

(e) avkyler olje/vattenemulsionen till en tredje temperatur under oljefasens smältpunkt för bildande av den vattenhaltiga mikrodyspersionen.

25 4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden ytaktivt medel som förmår bilda vatten/oljeemulsionen föreligger i en mängd av ca. 0,5 - 10 vikt%, baserat på vikten av polyamidhartset.

30

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det samverkande, ytaktiva medlet är en alkohol med upp till 10 kolatomer.

35

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det samverkande, ytaktiva medlet är isopropylalkohol.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden samverkande, ytaktivt medel som förmår bilda den vattenhaltiga mikrodyspersionen, uppgår till ca. 10 - 40 vikt%,
5 beräknat på hartsvikten.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenlösliga, dipolära kemiska delen är p-aminobensoesyra eller glycin.

10 9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden vattenlös, dipolär kemisk del, som förmår stabilisera den vattenhaltiga mikrodyspersionen, uppgår till ca. 0,25 - 3,0 vikt%, baserat på polyamidhartsvikten.

15 10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att vatten/oljeemulsionen omfattar ca. 550 vikt% vatten.

11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att olje/vattenemulsionen omfattar ca. 20 - 60 vikt% polyamidharts.
20

12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den första temperaturen är åtminstone lika hög som oljefasens smältpunkt.

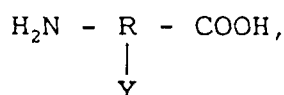
13. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra temperaturen ligger över oljefasens smältpunkt är högst 50 °C lägre än polyamidhartsets mjukningspunkt.
25

14. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den tredje temperaturen ligger under oljefasens smältpunkt.
30

15. Stabil, vattenhaltig mikrodyspersion av polyamidhartspartiklar i vatten, k ä n n e t e c k n a t därav att den vattenhaltiga mikrodyspersionen kan erhållas genom förfarandet enligt något av de föregående patentkraven och omfattar åtminstone ett ytaktivt medel, åtmin-
35

stone ett samverkande, ytaktivt medel, en sådan mängd syra eller bas som förmår neutralisera återstående syra eller bas på polyamidhartset, och en stabilisator i form av en vattenlöslig, dipolär kemisk del med formeln

5



10 eller ett joniskt eller katjoniskt salt därav, vari R betecknar en alkylen-, alkenylen- eller arylengrupp med upp till 10 kolatomer, och Y är en polär eller icke-polär, jonisk eller icke-jonisk substituent.

15 16. Vattenhaltig mikrodispersion enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar fasta, dispergerade hartspartiklar med en medelstorleksfördelning per volym som understiger ca. 1 000 nanometer.

20 17. Vattenhaltig mikrodispersion enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a d därav, att medelstorleksfördelningen per volym ligger mellan ca. 10 och 400 nanometer.

25 18. Vattenhaltig mikrodispersion enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a d därav, att medelstorleksfördelningen per volym ligger mellan ca. 100 och ca. 150 nanometer.

19. Vattenhaltig mikrodispersion enligt något av patentkraven 15 -18, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar mellan ca. 20 och 60 vikt% polyamidharts och mellan ca. 30 och ca 70 vikt% vatten.

30 20. Klar, kontinuerlig film som bildats vid omgivande eller en nära denna liggande temperatur av en vattenhaltig mikrodispersion enligt något av patentkravet 15 - 19.

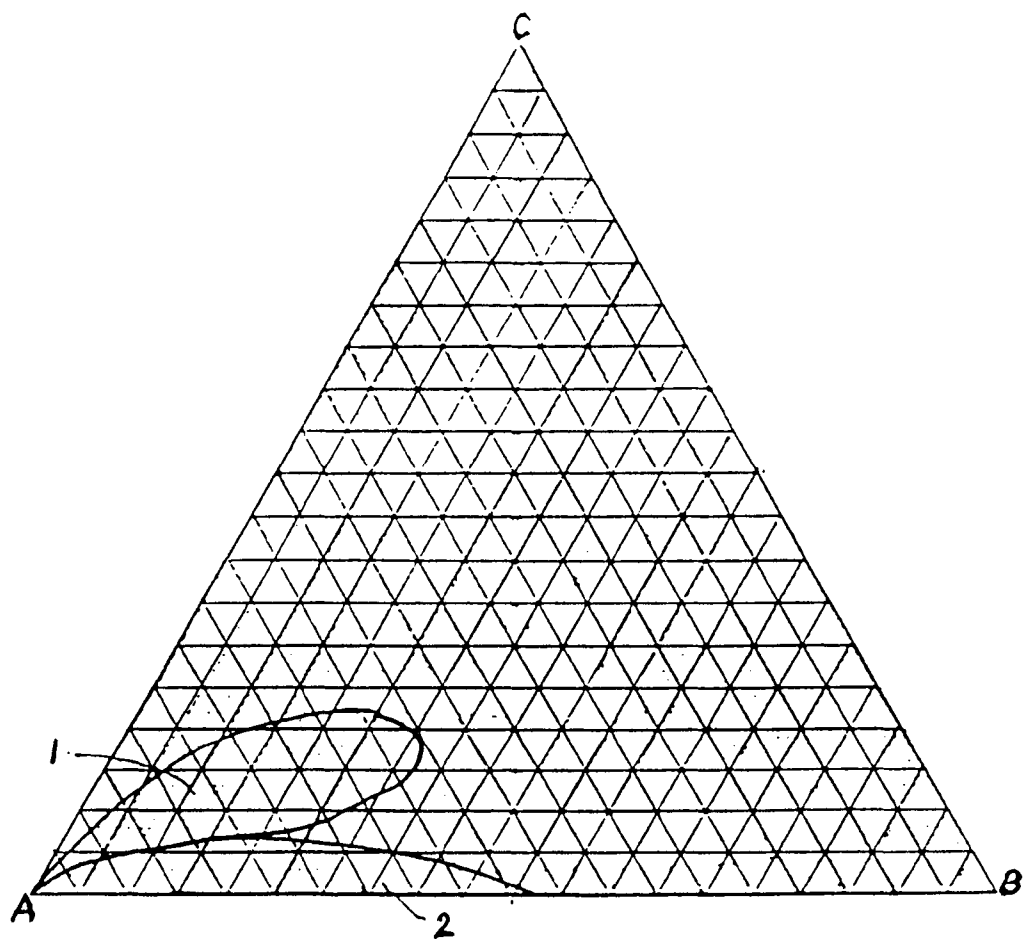


FIG. 1