

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782853 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 782853

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
B01D 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.09.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.09.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.03.1979

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

19.09.1977 US 83416377

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • DIAMOND SHAMROCK CORP, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • IHDE JR FREDERICK, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

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

Kiselsyrabaserade antiskumprodukter med förbättrad stabilitet

DIAMOND SHAMROCK CORPORATION, 1100 Superior Avenue, Cleveland, Ohio,
USA

Piihappopohjaisia vaahdonestovalmisteita, joilla on parannettu stabiilisuus - Kiselsyrabaserade antiskumprodukter med förbättrad stabilitet

Tämä keksintö koskee piihappopohjaisia vaahdonestovalmisteita, joilla on parannettu varastostabiilisuus ja niiden käyttöä vesipitoisissa systeemeissä.

Piihappopohjaiset vaahdonestoaineet ovat hyvin tunnettuja vesipitoisille systeemeille tarkoitettuina vaahdonestoaineina. Eräs piihappopohjaisten vaahdonestoaineiden ongelmista on kuitenkin piihappo-
hiukkasten pyrkimys laskeutua pois kantoainenestestä (tavallisesti hiilivety- tai luonnonöljy), johon ne on suspendoitu. Erittäin hienojakoista piihappoa voidaan käyttää stabiilisuuden aikaansaamiseen, mutta hienojakoisen piihapon tarjonta on rajoitettua ja se on kalliimpaa kuin muut laadut.

Seuraavat patentit esittävät vaahdonestovalmisteiden eri komponenttien vaahdonesto-ominaisuuksia, mutta missään niistä ei selosteta hiilivetyhartsien tai rasvahappojen lisäystä piihappopohjaisten vaahdonestovalmisteiden varastoiän parantamiseksi.

Amerikkalaisessa patentissa n:o 3 076 768 kuvataan piihappopohjaisia vaahdonestoaineita, jotka sisältävät hydrofobista piihappoa,

hiilivetyöljyä ja levitysainetta.

Amerikkalaisessa patentissa n:o 3 207 698 kuvataan piihappopohjaisia vaahdonestoaineita, jotka sisältävät luonteeltaan hiukkasmaista hydrofobista piihappoa ja hiilivetyöljyä.

Amerikkalaisessa patentissa n:o 3 697 440 kuvataan vaahdonestovalmisteita, jotka sisältävät öljyyn liukenematonta polymeeriä, toista öljyyn liukenematonta tai liukenevaa polymeeriä, hiilivetyöljyä ja amidia.

Amerikkalaisessa patentissa n:o 4 021 365 kuvataan pikajäähdytettyjen amidien käyttöä piihappopohjaisissa vaahdonestovalmisteissa estämään piihappohiukkasten laskeutumista pohjalle.

Vaahdonestovalmisteita, jotka sisältävät hydrofobisia piihappohiukkasia, nestemäisiä kantoaineita, polyoksilakyleeniglykolien mono- eettereitä, polyalkyleeniglykolien diestereitä, trialkyylifosfaattiestereitä ja hienojakoisia emulgoituvia polyolefiinivahoja, parannetaan lisäämällä tehokas määrä öljyliukoista hartsia ja valinnaisesti alifaattista happoa, jossa on 8-22 hiiliatomia, joka riittää stabiloimaan valmisteet pitämällä piihappohiukkaset suspensiossa pitkiä ajanjaksoja varastoinnin aikana. Vaahdonestovalmisteet, jotka sisältävät n. 2,0-20,0 paino-% hydrofobista piihappoa, stabiloidaan lisäämällä n. 3,0-25,0 % öljyliukoista hartsia ja valinnaisesti n. 0-15 % alifaattista happoa. Vaahtoa hillitsevät määrät näitä vaahdonestoaineita lisätään vesipitoisiin systeemeihin, jotka sisältävät vaahtoa aiheuttavia kiinteitä aineita, vaahtoamisen hillitsemiseksi tai estämiseksi.

Hyödylliset vaahdonestovalmisteet voivat sisältää alla esitetyjä aineosia ilmoitetun ja suositeltavan prosenttimäärän alueella.

	<u>Ilmoitettu %</u>	<u>Suosittelava %</u>
Hydrofobisia piihappohiukkasia	2,0-20,0	2,5-4,0
Polyoksiaalkyleeniglykolien mono-eettereitä	5,0-40,0	10,0-20,0
Polyoksiaalkyleeniglykolien diestereitä	2,0-25,0	5,0-10,0
Trialkyylifosfaattiestereitä	2,0-10,0	2,5-5,0
Hienojakoisia emulgoituvia polyolefiinivahoja	0,5-5,0	1,0-2,0
Öljyliukoisia hartseja	3,0-25,0	5,0-10,0
Alifaattisia happoja	0,0-15,0	5,0-10,0
Nestemäisiä kantoaineita läsnä määrä, joka on yllä olevien aineosien prosenttimäärien summan ja 100 %:n erotus	<u>lopun</u> 100 %	<u>lopun</u> 100 %

Tässä keksinnössä hyödyllinen hydrofobinen piihappo voidaan valmistaa käyttäen hyvin tunnettuja piihappoja, kuten (1) piihappoaerogeeeliä, kolloidista piihappoa, joka on valmistettu syrjäyttämällä vesi piihappohydrogeelistä matalalla kiehuvalle, veteen sekoittumattomalla orgaanisella nesteellä, kuumentamalla autoklaavissa nesteen kriittisen lämpötilan yläpuolelle ja purkamalla sitten paine autoklaavista; (2) niinkutsuttua piihapposavea, kolloidista piihappoa, joka on saatu polttamalla piitetraakloridia ja keräämällä talteen saatu piihapposavu; (3) saostettua piihappoa, joka on valmistettu destabiloimalla vesiliukoista piihappoa olosuhteissa, jotka eivät salli geelirakenteen muodostusta, vaan aiheuttavat piihappohiukkasten höytälöitymistä koossapysyviksi kasaumiksi, esimerkiksi lisäämällä natriumioneja natriumsilikaattiliuokseen; sekä alumiinisilikaattia, kuparisilikaattia, magneesiumsilikaattia ja sinkkisilikaattia. Melkein mitä tahansa piihappolaatua ja -hiukkaskokoa voidaan käyttää, mutta hienommat hiukkaset ovat suositeltavia.

Esimerkki saostetusta piihaposta, jota voidaan käyttää hydrofobisen piihapon valmistuksessa, on QUSO[®] G 30 (Philadelphia Quartz Company, Valley Forge, Pa. 19482). Tämä mikrohieno saostettu piihappo valmistetaan depolymeroimalla erittäin puhdasta hiekkaa liukoisen silikaatin saamiseksi, jota käsitellään kemiallisesti sen uudelleenpolymeroimiseksi ja erittäin hienojakoisen hiukkasmaisen, amorfin piihapon saostamiseksi. Hydrofiilisen QUSO G 30-piihapon pH on 8,5; pinta-ala 300 m²/g; ja irtopainotiheys 0,16 g/cm³. Tällä

piihapolla on erittäin suuri ulkoinen pinta-ala. Piihappokappaleet muodostavat irtonaisia kasautumia tai agglomeraatteja, jotka voidaan jakaa osiin kohtuullisella energialla.

Jokaisessa piihappohiukkasessa on neljä selvästi erottuvaa kerrosta. Ydin on sattumanvarainen SiO_2 -yksikköjen muodostama kolmiulotteinen polymeeri, jota silanoliryhmät (SiOH) täysin peittävät. Kerros vetysidoksilla sitoutunutta vettä on kiinnittynyt silanoli-ryhmiin ja ulkopäällyste on kerros vapaata tai fysikaalisesti adsorboitunutta vettä.

Mitä tahansa sopivaa menetelmää normaalisti hydrofiilisen piihapon käsittelemiseksi sen tekemiseksi hydrofobiseksi voidaan käyttää. Eräässä hyvin käyttökelpoisessa menetelmässä ruiskutetaan silikoniöljyä piihappohiukkasille ja kuumennetaan sitten korotetussa lämpötilassa, ts. n. $250\text{--}350^\circ\text{C}$:ssa n. $1/2\text{--}2$ tuntia. Hiukkasille ruiskutetun silikoniöljyn määrä voi vaihdella välillä n. 5-100 paino-% laskettuna piihapon painosta. Kuitenkin tavallisesti n. 7-25 paino-%:n määrät ovat tyydyttäviä ja suositeltavia.

Silikoniöljy voi olla polysiloksaaniöljy, kuten alkyyli-, aryyli-, alisyklinen tai aralkyyli-siloksaani tai polysiloksaani, jonka viskositeetti on n. 10-3000 cSt 25°C :ssa. Suositeltavia silikoniöljyjä ovat alkyyli-polysiloksaanit, joiden viskositeetit ovat n. 40-100 cSt 25°C :ssa. Näitä alkyyli-polysiloksaaneja ovat dimetyyli-poly-siloksaani, dietyyli-polysiloksaani, dipropyli-polysiloksaani, metyyli-etyyli-polysiloksaani, dioktyyli-polysiloksaani, diheksyyli-polysiloksaani, metyyli-propyyli-polysiloksaani, dibutyli-polysiloksaani ja didodesyyli-polysiloksaani.

Hienojakoiset piihapot voidaan myös tehdä hydrofobisiksi käsittelemällä orgaanisen piihalidin tai orgaanisten piihalidien seoksen höyryillä. Esimerkkejä sopivista orgaanisista piihalideista esitetään amerikkalaisissa patenteissa n:ot 2 306 222 ja 2 412 470 ja niitä ovat alkyyli(metyyli)-, aryyli(fenyyli)-, alkaryyli(tolyyli)- ja aralkyyli(fenyyli-metyyli)-piihalidit. Käsittely voidaan suorittaa sekoittamalla hienojakoista materiaalia suljetussa säiliössä käsittelyaineen, esim. dimetyylidikloorisilaanin höyryjen läsnäollessa. Käsittelymateriaalin määrä ja käsittelyn pituus riippuu epäorgaanisen materiaalin pinta-alasta ja käytetyn orgaanisen

piihalidin luonteesta. Tyydyttävää on käyttää n. 5-15 paino-% käsittelyainetta laskettuna piihapon painosta ja n. 1/2-2 tunnin käsittelyaikaa.

Toinen menetelmä tehdä piihappo hydrofobiseksi on dispergoida piihappo silikoniöljyyn, so. n. 2-10 %:n väkevyydeksi ja kuumentaa saatu dispersio n. 250-300°C:een noin tunnin ajaksi. Hydrofobinen piihappo voidaan sitten uuttaa sentrifugoimalla seos laimennuksen jälkeen heksaanilla tai vastaavalla liuottimella ja kuivata sitten saatu kiinteä aine.

Tässä keksinnössä käytetyn hydrofobisen piihapon keskimääräisen hiukkaskoon tulee olla alle n. 10 mikronia ja mieluummin alle n. 5 mikronia suositeltavimman piihapon keskimääräisen hiukkaskoon ollessa n. 0,02-1 mikronia. Mitattaessa hiukkaskokoa öljyabsorptiolukuna, 125 (grammaa öljyä absorboitunut 100 g kohti piihappoa) on pienin hyödyllinen arvo ja arvo 170 tai suurempi on suositeltava.

Kantoaineneste voi olla mikä tahansa aine, joka on inertti muihin aineosiin nähden, sekoittumaton veteen, nestemäinen huoneenlämpötilassa ja normaalipaineessa, jonka viskositeetti on n. 30-400 SUS (Sazbolt Universal sekuntia 38°C:ssa) ja on liuotin öljyliukoiselle hartseille. Vaikka mitä tahansa ainetta, joka täyttää yllä olevat arvosteluperusteet, voidaan käyttää, suositeltavia kantoainenesteitä ovat luonnon öljyt, mineraaliöljyt ja hiilivedyt.

Esimerkkejä suositeltavista kantoainenesteistä ovat, mutta ne eivät rajoitu näihin: sinapinsiemenöljy, risiiniöljy, risiinileseöljy, soiiaöljy, maissiöljy, tiivistekiviöljy, Stoddard-liuotin, ligroiini, parafiininen kiviöljy, nafteeninen kiviöljy, tolueeni, ksyleeni, bentseeni, heksaani, heptaani, oktaani, dodekaani, paloöljy jne. Haluttaessa voidaan käyttää kahden tai useamman kantoainenesteen seoksia. Erityisen suositeltava kantoaineneste on parafiininen kiviöljy.

Polyoksialkyleeniglykolin monoeettereitä ovat veteen liukenemattomat polyoksialkyleeniglykolinesteet ja voiteluaineet, kuten Ambiflo[®] L-sarja ja UCON[®] LB-sarja, joita käytetään metallien välisessä voitelussa. UCON[®] LB-sarjassa luku, joka seuraa polymeerinimitystä LB, on eetterin viskositeetti SUS-yksiköissä (Saybolt

Universal-sekuntia 38°C:ssa). Esimerkiksi UCON LB 1715-öljyn SUS-viskositeetti on 1715 ja UCON LB 385-öljyn, joka on polyoksiipropyleeniglykolin monobutyylietteri, SUS-viskositeetti on 385. Tämän sarjan eri eetterien SUS-viskositeetit 38°C:ssa vaihtelevat välillä n. 65-1800. Monohydroksipolyoksiipropyleenimonoeetterit voidaan valmistaa kondensoimalla 1-100 moolia propyleenioksidia yhden moolin kanssa yksiarvoista alkoholia, jossa on n. 1-6 hiiliatomia. Ne ovat liukoisia orgaanisiin liuottimiin, kuten alkoholeihin, ketoneihin, tolueeniin ja bensiiniin, mutta liukenemattomia veteen matalissa samoin kuin myös korkeissa lämpötiloissa. Niitä voidaan käyttää vesipitoisissa systeemeissä hyvin laajoilla lämpötila-alueilla.

Polyoksialkyleeniglykolin diesterit saadaan antamalla dietyleeniglykolin, dipropyleeniglykolin, polyoksietyleeniglykolin, polyoksiipropyleeniglykolin ja niiden seosten reagoida alifaattisten monokarboksylihappojen kanssa, joiden ketjunpituudet ovat n. 8-22 hiiliatomia. Nämä hapot voivat olla suoraketjuisia tai haaraketjuisia alifaattisia happoja ja ne voivat olla tyydytettyjä, tyydyttämättömiä tai hydroksyloituja. Hyödyllisiä happoja ovat kapryylihapo, etyylikapronihap, lauriinihap, myristiinihap, beheenihap, palmitiinihap, steariinihap, maapähkinähap, talirasvahapot, öljyhap, linoleiinihap, erukahap, kookosöljyn rasvahapot, mäntyöljyn hapot yms. sekä näiden happojen seokset. Nämä rasvahapot ovat hyvin tunnettuja kauppatuotteita ja niitä on saatavissa seosten muodossa, kuten kaupallisena steariinihappona ja lauriinihappona. Kaupalliset rasvahapot sisältävät usein hiiliketjunpituudeltaan vaihtelevia tyydyttämättömiä happoja. Näiden diestereiden valmistuksessa käytettyjen polyoksialkyleeniglykolin molekyylipainot voivat olla jopa 2000. Erilaisia diestereitä sekä niiden valmistuksessa käytettyjä rasvahappoja ja glykoleja kuvataan amerikkalaisessa patentissa 2 868 734, jonka selostukset diestereistä liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Trialkyylifosfaattiestereitä ovat tributoksietyylifosfaatti, triallyylifosfaatti, tributyyylifosfaatti, trikloorietyylifosfaatti, trikresyyylifosfaatti, tri-2-etyylifosfaatti, trietyylifosfaatti, trimetyylifosfaatti, trifenyylifosfaatti, tris-2-kloorietyylifosfaatti, kresyylidifenyylifosfaatti, metyylidifenyylifosfaatti, tridimetyylifenyylifosfaatti ja alkyylariyylifosfaatti.

Hienojakoisia emulgoituvia polyetylenejä ovat hapetetut homopolymeerit, kuten A-C Polyethylene® 629, 629A, 655, 680, 690 ja 392 (Allied Chemical, Morristown N.J. 07960). Polyethylene 629 on vahainen polymeeri, joka sulaa alueella 100-105°C ja penetraatioluku (100 g, 5 s, 25°C) on 3-6 ja happoluku 14-17. On olemassa monia patentteja, jotka kuvaavat polyeteenin hapetusta. Esimerkiksi amerikkalaisessa patentissa 3 160 621, kuvataan emulgoituvan polyeteenin valmistusta pilkkomalla termisesti polyeteeniä molekyylipainoon 1000-6000 ja hapettamalla sitten lämpötilassa 100-250°C. Auto-oksidatio voidaan initioida orgaanisilla peroksideilla, kuten tertiäärisellä butyyliperoksidilla, tertiäärisellä butyylihydroperoksidilla, bentsoyyliperoksidilla tai kumeenihydroperoksidilla. Haluttaessa voidaan lisätä alkalihydroksidia tai -karbonaattia värin ja kovuuden stabiloimiseksi. Tämän patentin emulgoituvaa polyeteeniä koskevat selostukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Lisäksityiskohtia polyeteenin hapetuksesta on löydettävissä teoksen Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6, sivuilta 449-453 (Interscience Publishers, Inc., N.Y., N.Y. 1967). Edelleen myös muita polyolefiinivahoja voidaan käyttää.

Tässä keksinnössä käytetyt öljyliukoiset hartsit tunnetaan teollisuudessa myös "hiilivetyhartseina". Tähän ryhmään kuuluu polymeerisia aineita, joilla on usein vaikeasti määriteltävä koostumus, periaatteessa seuraavista luokista: kopolymeerit vaihtelevista epätäydellisesti määritellyistä hiilestä peräisin olevien tyydyttämättömien hiilivetyjen seoksista, jotka kopolymeerit tunnetaan kumaroniindeenihartseina, tai maaöljystä, jotka tunnetaan maaöljyhartseina, polymeerit, jotka ovat peräisin yhdestä tai useammista terpeeneistä ja jotka tunnetaan terpeenihartseina; ja aromaattisten hiilivetyjen kondensaatiotuotteet formaldehydin kanssa, jotka tunnetaan hiilivetyformaldehydihartseina. Sanonta "hiilivetyhartsit" sulkee näin ollen pois muut hiilivetypolymeerit, kuten polyeteenin, polystyreenin tai polybutadieenin. Katso teoksen Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7 sivu 557 (Interscience Publishers, Inc., N.Y., N.Y. 1967).

Kumaroni-indeenihartsit ovat helposti sulavia, pienen molekyylipainon polymeereja, jotka on valmistettu polymeroimalla katalyyttisesti ja termisesti seoksia, jotka sisältävät kumaronia (bentsofuraani) ja indeeniä, ja ovat periaatteessa polyindeenejä. Ne olivat eräs

ensimmäisistä Yhdysvalloissa valmistetuista synteettisistä hartseista ja niitä on valmistettu noin 50 vuotta. Alunperin niitä valmistettiin sivutuotteina puhdistettaessa kivihiilitervaliuottimia, mutta niillä ei ollut kovin hyvä väri eivätkä ne olleet korkealla sulavia. Parempia polymerointimenetelmiä on kehitetty ja tarkempia tislausejakeita käytetty hartsiin valmistukseen, joilla on parempi väri, parempi haju ja korkeammat sulamispisteet.

Nimi "kumaroni-indeeni" ei ole erityisen sopiva näille hartseille, koska läsnä oleva kumaronimäärä on pieni, usein alle 10 % hartsin komponenteista. Styreeni ja sen homologit ovat myös tärkeitä hartsien lähteinä kivihiilitervan jakeissa. Jotkut maaöljyhartsien valmistajat käyttävät sanontaa polyvindeenityyppi kuvaamaan hartseja, joilla on hyvin pieni tai tuntematon indeenipitoisuus, näissä hartseissa on kuitenkin toki huomattava aromaattipitoisuus.

Kumaroni-indeeniheartseja on saatavissa monilla eri pehmenemispisteillä pehmeiden balsamien hartseista, jotka sulavat alle huoneenlämpötilassa, kovien, hauraiden hartsien muotoihin, jotka sulavat yli 150°C:ssa. Väri vaihtelee vaaleankeltaisesta meripihkan kautta hyvin tummaan. Pehmeämmät hartsit, jotka sulavat alle 100°C:ssa, toimitetaan tavallisesti 208 litran keveissä terästynnyreissä. Kovemmat lajit, joita voidaan myös saada tynnyreissä, murskataan kokkeiksi ennen käyttöä. Kuitenkin kovat hartsit usein hiutaloitetaan ja toimitetaan paperisäkeissä käsittelyn helpottamiseksi. Näitä hartseja voidaan saada myös liuosten muodossa, joissa on 60-70 % kiinteitä aineita hiilivetyliuottimissa.

Kumaroni-indeeniheartsiin valmistus käsittää raaka-aineiden (syöttöraaka-aineiden) puhdistuksen ja sekoituksen, polymeroinnin, liuotuksen talteenoton ja lopuksi valmiin hartsin pakkauksen. Koska hartsi-aineet ovat sivutuotteita koksien valmistuksesta, niiden koostumus voi vaihdella koksauskiertojakson mukaan. Eri koksinvalmistajilta saaduissa raakatuotteissa on jonkin verran vaihtelua ja ne voidaan sekoittaa yhteen vaihteluiden tasoittamiseksi tai fraktioida paremman syöttöraaka-aineen saamiseksi.

Kaupallisessa hartsiinvalmistuksessa käytettyjä katalyyttejä ovat rikkihappo, rikkihappo-eetteriseokset, booritrifluoridi ja sen kompleksit ja alumiinikloridi. Kevytöljyn kyseessä ollen katalyyttinä

tehokkuuden ilmoitetaan olevan laskevassa järjestyksessä fluori-vetyhappo, alumiinikloridi, rikkihappo, ferrikloridi, alumiinioksidit, tinatetrakloridi, kiinteä fosforihappo ja sinkkikloridi.

Kaasumaista booritrifluoridia on käytetty samoin kuin sen komplekseja fenolin ja etikkahapon kanssa; jälkimmäisten on ilmoitettu antavan väriltään parempia hartseja.

Polymeroinnissa hartsinmuodostajat laimennetaan aina 50 %:siksi ja usein 30 %:siksi, koska yli 50 %:n väkevyys muodostaa hyvin viskoo-seja hartsiliuoksia. Tyypillisiä laimentimia ovat aromaattiset hiilivedyt, kuten ksyleeni tai korkean leimahduspisteen polttoöljy. Johtuen suuresta lämmönkehityksestä reaktion hallinta on paljon helpompaa laimeammissa liuoksissa.

Vaikka näiden hartsien panoksittain tapahtuva valmistus on perinteellistä, hartseja voidaan tehdä jatkuvilla prosesseilla. Booritrifluoridia tai sen eteraattia voidaan käyttää katalyyttinä jatkuvissa prosesseissa. Vaikka polymeroituminen on nopeaa, 15-30 minuutin pidätysaikoja on ehdotettu jatkuvissa prosesseissa täydellisen polymeroitumisen varmistamiseksi. Kaupallisesti hyväksyttäviä hartseja voidaan tehdä jatkuvilla prosesseilla.

Vaikka kumaroni-indeeni-hartsit usein jälkikäsitellään panostoimisissa tislaukattiloissa, jatkuvaa jälkikäsitelyä voidaan käyttää. Jatkuvassa jälkikäsitelyssä hartsiliuos kuumennetaan korkeaan lämpötilaan, paisuntatislataan tyhjiössä ja höyryä ruiskutetaan usein raskaiden öljyjen poistamiseksi täydellisesti. Koska kuumennusjakso lyhenee suuresti jatkuvissa prosesseissa, saadaan paremman värisiä hartseja.

Kumaroni-indeeni-hartsit jälkikäsitellään määrättyihin pehmenemispisteisiin; useimmat hartsit viimeistellään 100-120°C:n alueelle. Hartsispesifikaatioissa sallitaan usein kolmen asteen toleranssi. Väri on toinen hartsin valvonnalle määriteltä ominaisuus. Väriominaisuutta säädetään suuressa määrin käytetyillä syötöillä ja jälkikäsitelyolosuhteilla. Liiallinen kuumentaminen korkeisiin lämpötiloihin huonontaa hartsien värilaatua.

Suurin osa kaupallisista hartsilaaduista valmistetaan booritrifluoridietyylieteraatti- ja rikkihappokatalyyteillä jatkuvissa tai panosysteemeissä.

Kaupallisten kumaroni-indeeni-hartsien fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat riippuen alkuperästä ja valmistustavasta. Värialueet vaihtelevat hyvin vaaleasta meripihkasta tummanruskeaan ja pehmenemispisteet 5°C :sta (matalaviskoosiset nesteet) aina 215°C :een saakka (kovat, hauraat kiinteät aineet).

Vaikkakin kaupallisten hartsien pehmenemispiste ja väri aina spesifioidaan ja muita ominaisuuksia usein määritetään, nämä kaksi ovat ainoat spesifikaatiot monille hartseille. Liuosviskositeetteja ja sulaviskositeetteja käytetään tarkistustestauksessa hartsin käyttäytymisen seuraamiseksi. Sulaviskositeetti on hyödyllinen määrittäessä olosuhteita sulan käsittelyä varten. Lisäyksityiskohtia kumaroni-indeeni-hartseista annetaan teoksen Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4 sivuilla 272-292 (Interscience Publishers, Inc., N.Y., N.Y. 1966).

Maaöljyhartsit ovat synteettisiä polymeerituotteita, joille on luonteenomaista tyydyttämättömyys ja ne ovat peräisin vaihtelevista tyydyttämättömien monomeerien seoksista, jotka on saatu haihtuvina sivutuotteina luonnonkaasun, kaasöljyn tai maaöljyn polttoöljyjakeiden krakkauksesta. Näitä tyydyttämättömiä monomeereja ovat mono- ja diolefiinit, sykliset olefiinit ja diolefiinit ja aromaattisten hiilivetyjen vinyylijohtannaiset.

Koska nämä tyydyttämättömät monomeerit muodostavat kumihartseja varastoinnin aikana, ne eivät ole sopivia käytettäväksi bensiinissä. Ensimmäiset maaöljyperäiset hiilivetypolymeerit olivat seurausta ponnistelusta "puhdistaa" maaöljyjakea käytettäväksi bensiinissä polymeroimalla tyydyttämättömät monomeerit ja sen jälkeen tislaamalla reagoimattomat tyydytetyt hiilivedyt. Saadut polymeerit tai "tislauskattilan pohjajakeet" olivat tummia nesteitä, joilla oli epämiellyttävä haju. Näiden ensimmäisten kokeiden jälkeen monia maaöljyjakeita on selektiivisesti polymeroitu siten, että nykyään on käytettävissä joukko halpoja maaöljyhartseja, sekä nestemäisiä että kiinteitä, joilla on laaja ominaisuuksien alue. Verrattaessa maaöljyhartseja polyeteeniin, polypropeeniin, polybutadieeniin ja polystyreeniin ne ovat molekyyllipainoltaan kevyempiä ja väriltään tummempia; ne vaihtelevat hauraista kiinteistä aineista viskooseihin nesteisiin.

Raaka-aineita, joita käytetään maaöljypohjaisten hiilivetyhartsien valmistuksessa, ovat sivutuotteet hiilivetyjen höyryfaasissa tapahtuvasta vesihöyry- tai termisestä krakkauksesta, jolla valmistetaan eteeniä, propeenä, butadieenia ja/tai isopreenä. Näiden olefiinien ja diolefiinien valmistamiseksi krakatut hiilivedyt vaihtelevat etaanista parafiinivahaan.

Maaöljyhartsien valmistuksessa on kolme vaihetta:

1. Polymeroituvien monomeerityyppien fraktioiva erotus. Esimerkiksi syklisen olefiinin jae voidaan valita tietyn tyyppisen hiilivetyhartsin valmistukseen.
2. Valikoitujen polymeroituvien jakeiden uudelleensekoitus. Tämä menettely tekee mahdolliseksi halutun polymeerin tietyn tyyppin valmistuksen. Esimerkiksi metyyllisyklopentadieenimonomeeria sekoitetaan C₅-olefiini-diolefiinivirtaan geelittömien maaöljyhartsien saamiseksi.
3. Polymerointi. Polymerointiolosuhteet on säädettävä tuottamaan hartseja, joilla on vaadittu pehmenemispiste- tai molekyylipainoalue. Esimerkiksi matalan lämpötilan polymerointi johtaa korkeamman molekyylipainon polymeereihin. Maaöljypohjaisen hiilivetyhartsin valmistuksessa joko katalyyttiä lisätään syöttöön tai syöttö lisätään katalyyttiin. Lisäysnopeuksia valvotaan reaktiolämpötilojen pitämiseksi melko kapeissa rajoissa. Reaktion päätyttyä katalyytti neutraloidaan ja poistetaan joko vesipesulla tai suodattamalla. Ammoniakkia, alkali- tai maa-alkalihydroksidilipeitä voidaan käyttää metallihalidikatalyytin tuhoamiseen tai neutralointiin. Reagoimaton jae syötöstä tai liuottimista, jotka on lisätty viskositeetin säätämiseksi polymeroinnin aikana, poistetaan sitten tislaamalla.

Maaöljypohjaisilla hiilivetyhartseilla on yhtenäisiä ominaisuuksia, kuten vedenkestoisuus, laaja yhteensopivuus muiden hartsien kanssa, liukoisuus halpoihin liuottimiin, kemiallinen neutraalisuus, hyvät sähköiset ominaisuudet ja saippuoitumattomuus. Kaupalliset maaöljyhartsit luokitellaan yleisesti niiden värin, pehmenemispisteen, jodiluvun, ominaispainon, liuosviskositeetin ja aniliinipisteen avulla. Lisätietoa maaöljyhartseista on löydettävissä teoksen Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9 sivuilta 853-859 (Interscience Publishers, Inc., N.Y., N.Y. 1968).

Terpeenihartsit ovat luonnossa esiintyvien, terpeeneinä tunnettujen tyydyttämättömien hiilivetymonomeerien polymeerejä. Terpeenit ovat monien eteeristen öljyjen aineosia ja ovat isopreenioligomeereja, joilla on yleinen kaava $(C_5H_8)_n$. Yksinkertaisimpia terpeenejä ovat monoterpeenit, jotka ovat isopreenin dimeerejä, joilla on empirinen kaava $C_{10}H_{16}$. Terpeenihartseja valmistetaan polymeroimalla katalyyttisesti terpeenimonomeereja.

Terpeenimonomeereja esiintyy monissa kasveissa. Havupuut ovat kaupallisten terpeenien pääasiallinen lähde. Mäntypeissa on erityisen runsaasti terpeenejä. Terpeenejä saadaan havupuista ja mäntypeusta terpeenien seoksina, jotka tunnetaan teollisuudessa tärpättien nimellä. Pihkatärpätti saadaan kaupallisesti tislaamalla fraktioivasti elävien havupuiden pihkavalutteita; puutavaratärpätti höyrytislataan havupuiden kannoista; sulfaattitärpätti on sulfaattiselluloosaprosessin (paperinvalmistus) sivutuote. Tärpättien koostumus vaihtelee huomattavasti riippuen maantieteellisestä sijainnista ja niiden havupuiden lajista, joista niitä saadaan.

Terpeenihartsit ovat erittäin tahmeita kestopolymeereja, joiden konsistenssi vaihtelee viskooseista nesteistä hyvin koviin, hauraisiin materiaaleihin. Jotkut polyterpeeneistä ovat väriltään lähes veden valkoisia. Polyterpeenit ovat erittäin stabiileja lämmölle ja ultraviolettisäteilylle.

Terpeenihartseja valmistetaan polymeroimalla terpeenimonomeereja. Polymerointi voidaan initioida suurenergisellä säteilyllä, Ziegler-tyyppisillä katalyyteillä, vapaaradikaalikatalyyteillä ja kationisilla katalyyteillä, kuten Friedel-Crafts-katalyyteillä. Friedel-Crafts-katalyytit ovat yleisimmin käytettyjä kaupallisessa tuotannossa. Terpeenihartsien kaupallinen tuotanto terpeenimonomeerien katalyyttisellä polymeroinnilla suoritetaan sopivissa alifaattisissa tai aromaattisissa liuottimissa.

Terpeenihartsit ovat kestopolymeereja, joilla on suuri tahmeusaste. Terpeenihartsien fysikaalisissa ominaisuuksiissa on olemassa merkittäviä eroja. Fysikaaliset ominaisuudet riippuvat etupäässä terpeenimonomeerista ja olosuhteista, joissa polymeeri valmistetaan. Pääasiassa terpeenihartsit ovat pienen molekyylipainon polymeereja ja kuten muutkin amorfiset hiilivetyhartsit, ne ovat eri

molekyyllipainon jakeiden ja ketjunpituuksien polymeerien seoksia. Lisätietoa terpeenihartseista on löydettävissä teoksen Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol. 13 sivuilta 575-594 (Interscience Publishers, Inc., N.Y., N.Y. 1970).

Hiilivety-formaldehydihartseja valmistetaan kondensoimalla aromaattisia hiilivetyjä formaldehydin kanssa. Näiden hartsimaisten tuotteiden valmistusta aromaattisten hiilivetyjen happokatalysoidulla kondensaatiolla formaldehydin kanssa kuvasi ensimmäisenä Bayer vuosina 1872-1973. Tuon ajan jälkeen on ilmestynyt lukuisia patentteja ja tieteellisiä julkaisuja, jotka käsittelevät näiden hartsien valmistusta ja soveltamista. Kuitenkin vasta viime vuosikymmenellä ksyleeni-formaldehydi- ja vastaavat hiilivety-formaldehydihartsit ovat saavuttaneet laajaa teollista mielenkiintoa. Mielenkiinnon palautuminen näihin tuotteisiin sattuu yhteen maaöljyteollisuuden kehittämien parannettujen katalyyttisten reformointiprosessien kanssa halpojen parafiinisten ja nafteenisten hiilivetyjen jalostamiseksi bentseeniksi, tolueeniksi, o-ksyleeniksi, n-ksyleeniksi, p-ksyleeniksi, etyylibentseeniksi, mesityleeniksi, pseudokumeeniksi, dureeniksi ja vastaaviksi puhtaiksi aromaattisiksi materiaaleiksi.

Ksyleeni-formaldehydihartsien molekyylipainot ovat yleensä 200-1000 ja vaihtelevat konsistenssiltaan herkkäliikkeisistä nesteistä viskooseiksi puolikiinteiksi aineiksi. Väri vaihtelee vaaleankeltaisesta tummaan meripihkaan riippuen käsittelyolosuhteista ja katalyyteistä. Lisätietoa hiilivety-formaldehydihartseista on löydettävissä teoksen Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7 sivuilta 539-555 (Interscience Publishers, Inc., N.Y., N.Y. 1967).

Tässä keksinnössä hyödyllisiä öljyliukoisia hartseja ovat Cumar[®] R-16 ja P-25, Nevex[®] 100, Neville LX-1065 ja Nevillac[®] 10 (Neville Chemical Co.-yhtiön, Pittsburgh, Pa 15225 tuotteita) ja Polyvel[®] GP 65, G 100, M 130 ja M 100 (Velsicol Chemical Corp.-yhtiön, Chicago, Ill. 60611 tuotteita).

Cumar R-16 on kestopuovinen hiilivetyhartsi. Tämä kumaroni-indeeni-hartsi on meripihkanvärinen hauras, kiinteä aine, joka sulaa 94-107°C:ssa.

Cumar P-25 on kestopuovinen hartsi. Tämä kumaroni-indeenihartsi on tummanruskea tahmea, viskoosi neste, joka sulaa 20-30°C:ssa.

NeveX 100 on kestopuovinen hartsi. Tämä aromaattinen hiilivetyhartsi on meripihkan värisen hauraan kiinteän aineen tai keltaisten hiutaleiden muodossa, jotka sulavat 95-105°C:ssa.

Neville LX-1065 on kestopuovinen hartsi. Se on maaöljypohjainen, alkyloitu aromaattinen hiilivetyhartsi meripihkan värisen hauraan kiinteän aineen muodossa, joka sulaa 100-107°C:ssa.

Nevillac 10 on kestopuovinen hartsi tummanruskean viskoosin nesteen muodossa. Se on modifioitu kumaroni-indeenihartsi, joka sulaa 5-10°C:ssa.

Polyvel GP 65 on maaöljypohjainen kestopuovinen, amorfinen hiilivetypolymeeri. Se on puolikiinteä, meripihkan värinen amorfinen pehmitinaine, jonka Saybolt Furol-viskositeetti (99°C) on 40-60 s ja aniiniipiste 65-79°C.

Polyvel G 100 on hartsi, joka on johdettu syklisten ja vinyyliaromaattisten hiilivetymonomeerien seoksesta. Tämä maaöljyperäinen hiilivetyhartsi on vaaleankeltaisen hauraan kiinteän aineen tai meripihkan väristen hiutaleiden muodossa, joiden jodiluku on 120. Hartsin sulamispiste on 100-105°C, sulaviskositeetti (177°C) 1100 cP ja happoluku 0-2.

Polyvel M 130 on maaöljypohjainen hiilivetyhartsi. Tämä tyydyttämätön hiilivetyhartsi on tumman meripihkan värinen hauras kiinteä aine, joka sulaa 120-144°C:ssa.

Polyvel M 100 on kestopuovi, joka vulkanoituu kertamuoviseksi maaöljypohjaiseksi hiilivetyhartsiksi, jossa on suuri konjugoitujen ja konjugoimattomien dieenien pitoisuus ja jonka molekyylipaino on 1200. Se on meripihkan värinen hauras kiinteä aine, joka sulaa 93-105°C:ssa, jonka jodiluku on 200 ja sulaviskositeetti (149°C) 1500 cP.

Tässä keksinnössä hyödyllisiä alifaattisia happoja ovat tyydytetyt ja tyydyttämättömät rasvahapot, jotka sisältävät n. 12-22 hiiliatomia. Erikoisarsvahappoja, kuten öljyhappoa, linoleiini-, steariini-

ja lauriinihappoa samoin kuin sellaisten rasvahappojen, kuin mäntyöljyhappojen, kookoshappojen ja talihappojen seoksia voidaan käyttää. Hyödyllinen mäntyöljyrasvahappo on Acintol[®] FA-1, jota valmistaa Arizona Chemical Co.

Kantoaineneste voi olla mikä tahansa materiaali, joka on inertti muihin aineosiin nähden, sekoittumaton veteen, nestemäinen huoneenlämpötilassa ja normaalipaineessa ja jonka viskositeetti on n. 30-400 SUS (Saybolt Universal sekuntia 38°C:ssa). Vaikka mitä tahansa materiaalia, joka täyttää yllä olevat arvosteluperusteet voidaan käyttää, suositeltavia kantoainenesteitä ovat luonnonöljyt, mineraaliöljyt ja hiilivedyt.

Suositteluvia kantoainenesteitä ovat, mutta ne eivät rajoitu näihin: sinapinsiemenöljy, risiiniöljy, risiinileseöljy, soijaöljy, maissiöljy, mineraalitiivisteöljy, Stoddard-liuotin, maaöljypohjainen polttoöljy, parafiininen mineraaliöljy, nafteeninen mineraaliöljy, tolueeni, ksyleeni, bentseeni, heksaani, heptaani, oktaani, dodekaani, paloöljy yms. Haluttaessa voidaan käyttää kantoainenesteiden seoksia. Parafiininen mineraaliöljy on suositeltava kantoaineneste.

Vaahdonestovalmiste voidaan valmistaa seuraavalla menettelyllä:

Osa A valmistetaan dispergoimalla halutut määrät emulgoituvaa polyolefiinivahaa ja öljyliukoista hartsia nesteväliaineeseen, kuten mineraaliöljyyn homogeenisen seoksen saamiseksi.

Osa B valmistetaan sekoittamalla keskenään halutut määrät hydrofobista piihappoa suspendoituna nesteväliaineeseen, kuten mineraaliöljyyn, polyoksialkyleeniglykolin monoeetteriä, polyoksialkyleeniglykolin diesteriä, trialkyylifosfaattiesteriä ja valinnaisesti alifaattista happoa.

Vaahdonestovalmiste voidaan valmistaa lisäämällä hitaasti osaa A sekoitettuun osaan B, ja sekoittamalla sitten seosta, kunnes se on tasainen, ja jälkikäsittelemällä homogenisoiden. Vaihtoehtoisesti kaikki aineosat voidaan sekoittaa yhteen, lämmittää vaadittuun lämpötilaan, jäädyttää 30°C:een ja homogenisoida. Kaikki kiinteät aineosat paitsi piihappo on kuumennettava riittävän korkealle niiden

liuottamiseksi nesteeseen. Seos voidaan valmistaa lämpötiloissa, jotka vaihtelevat välillä n. 20-150°C.

Seuraavassa kuvataan sovellutuksia, joissa vaahdonestovalmistetta käytetään, ja sen arvostelua näissä sovellutuksissa.

Vain pieni määrä vaahdonestovalmistetta tarvitaan vaahdon hillitsemiseen vesipitoisissa systeemeissä. Vaahdonestoaine on hyödyllinen vaahdon estämisessä ja/tai vähentämisessä vesipitoisissa systeemeissä, kuten lateksimaaleissa ja muissa vesipohjaisissa suojapäällysteissä. Sitä voidaan lisätä missä tahansa kohdassa vesipohjaisen suojapäällysteen valmistuksen aikana n. 1,2-18 g/l kohti muodostettua tuotetta suositeltavien määrien ollessa n. 4,8-9,6 g/l. Seuraavaa menettelyä voidaan käyttää vaahdonestovalmisteen tehokkuuden määrittämiseen estettäessä vaahtoa vesipohjaisissa suojapäällysteissä.

Määrätään 3,8 l:n lateksimaalimäärän paino, joka ei sisällä vaahdonestoainetta. 230 g:n maalipurkki täytetään sitten puoliksi maalinäytteellä ja haluttu määrä vaahdonestovalmistetta lisätään purkissa olevaan maaliin. Vaahdonestoaine sekoitetaan lateksimaaliin ja maalia ravistellaan 5-10 minuuttia mekaanisella maaliravistimella (Red Devil Mixer). Paras vaahdonestoaine tuottaa tilavuuspainoltaan suurimman lateksimaalin ravistuskokeen jälkeen. Haluttaessa maalissa olevan vaahdonestoaineen suhteellinen stabiilisuus voidaan määrätä kuumentamalla maalinäytteet, jotka sisältävät vaahdonestoainetta, 49°C:een, pitämällä niitä 49°C:ssa 14 päivää ja testaamalla sitten uudelleen niiden vaahdonestokyky yllä olevalla menettelyllä.

Vaahdonestoaine on myös hyödyllinen olemassa olevan vaahdon vähentämisessä (hajotus) ja vaahdonmuodostuksen estämisessä (poispitäminen) mustalipeässä paperinvalmistuksen massankeittoprosessin aikana. Kun vaahdonestoainetta käytetään paperinvalmistuksessa, massaansa lisätään sitä n. 0,003-0,5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti kuivaa massaa.

Seuraavaa koemenetelmää ja -laitteistoa voidaan käyttää vaahdonestoaineen tehokkuuden määrittämiseen vaahdon hajottamisessa ja poispitämisessä mustalipeässä. Laitteistoa ja menetelmää voidaan myös käyttää vaahdonestovalmisteen arvostelemiseen missä tahansa nesteessä,

joka muodostaa vaahtoa sekoituksen ja/tai kuumennuksen aikana.

Pääastia testattavalle nesteelle on 1000 cm^3 :n korkeamuotoinen keittolasi. Käyrä lasinen poistoputki, joka on juotettu keittolasin pohjalle, on liitetty kumiletkulla keskipakoispumppuun, joka kierättää jatkuvasti koenestettä keittolasista pumpun kautta takaisin keittolasiin. Koenestettä pumpataan sellaisella nopeudella, että takaisin tuleva koeneste sekoittaa keittolasissa olevaa koenestettä siinä määrin, että vaahtoa muodostuu. Koenestettä pumpataan nopeudella n. $7,6 \text{ l/min}$. Koeneste tulee keittolasiin kohdasta, joka on n. 6 cm nestepinnan yläpuolella ja osuu keittolasissa olevan nesteen pintaan 90° :n kulmassa.

Kun koeneste on mustalipeä, koe aloitetaan panostamalla 500 cm^3 juuri saatua väkevää, n. 75°C :een kuumennettua mustalipeää keittolasiin. Kun mustalipeä on levossa, se täyttää keittolasin n. $8,3 \text{ cm}$:n tasolle pohjan yläpuolelle, mikä merkitään ja leimataan O-viivaksi. Poispitokokeessa $0,1 \text{ cm}^3$ vaahdonestovalmistetta lisätään keittolasissa olevaan mustalipeään. Pumppu ja sekunttikello käynnitetään sitten samanaikaisesti ja vaahdon korkeus O-viivan yläpuolella mitataan 15 sekunnin väliajoin ensimmäisen minuutin aikana, sitten 30 sekunnin välein sen jälkeen ja merkitään muistiin. Hajotuskokeessa mustalipeää sekoitetaan ja kuumennetaan n. 75°C :een ennen vaahdonestovalmisteen lisäystä. Kun vaahtoa on kertynyt 8 cm , $0,1 \text{ cm}^3$ testattavaa vaahdonestovalmistetta lisätään mustalipeään; vaahdon korkeus mitataan sitten ja tulokset rekisteröidään. Kuten yllä huomautettiin tätä laitteistoa ja menetelmää voidaan käyttää muidenkin nesteiden testaamiseen, jotka pyrkivät vaahtoamaan sekoituksen tai lämmityksen aikana.

Vaahdonestovalmistetta voidaan myös käyttää eläinliiman ja muiden vesipohjaisten sideaineiden valmistuksessa. Tällöin sitä lisätään liimoihin estämään loukkuun jääneitä ilmakuplia pienentämästä pintakosketusala ja täten liimasidoksen lujuutta. Vaahdonestovalmistetta voidaan lisätä liimaseokseen aineosien sekoituksen aikana $0,05$ - $0,5$ (mieluummin $0,1$ - $0,3$) paino-osan määrät 100 paino-osaa kohti liiman kuiva-aineita. Seuraavaa menettelyä voidaan käyttää vaahdonestovalmisteen arvioimiseen liimassa. Kaikki osat tässä menettelyssä ovat paino-osia ellei toisin mainita.

40 osaa eläinliimaa sekoitetaan 60 osaan vettä 60-71°C:n lämpötilassa. Tätä seosta sekoitetaan kohtalaisella nopeudella ja 3 tai 4 tippaa fenolia lisätään. Seoksen lämpötila ja sekoitus pidetään vakiona samalla, kun 35 osaa maissisiirappia sekoitetaan 65 osaan seosta. Sen jälkeen kun nämä komponentit on perusteellisesti sekoitettu, sekoitin kytketään "suurelle nopeudelle" ja 0,5 painoosaa testattavaa vaahdonestovalmistetta lisätään. Suuren nopeuden sekoitusta jatketaan 5 minuuttia 65,6°C:ssa, lopetetaan sitten ja seoksen annetaan jäähtyä häiriintymättä. Kun seos on jäähtynyt huoneen lämpötilaan, geelittyneen liiman pintaa tutkitaan kuplien ja muiden pinnan epäsäännöllisyyksien suhteen.

Tämän keksinnön luonteen täydellisemmäksi ymmärtämiseksi voidaan viitata seuraaviin esimerkkeihin, jotka annetaan pelkästään keksinnön kuvaamiseksi eikä niitä ole tulkittava rajoittavassa mielessä. Kaikki painot, osuudet ja prosentit on laskettu painon mukaan ellei toisin mainita. Samoin kaikki lämpötilat ovat °C:ina ellei toisin ilmoiteta.

Esimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa vaahdonestovalmisteen valmistusta, joka ei sisällä öljyliukoista hartsia ja on tämän keksinnön suojapiirin ulkopuolella. Vaahdonestovalmiste valmistettiin seuraavalla menettelyllä käyttäen niitä aineosien määriä, jotka on esitetty taulukossa I otsikon esimerkki I sarakkeessa.

Osa A valmistettiin dispergoimalla 2,0 g emulgoituvaa polyeteenivahaa (A-C Polyethylene 629, Allied Chemical, Morristown, N.J. 07960) 40,3 g:aan parafiininafteenista mineraaliöljyä (Sunthrene 410, Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. 19103), jonka viskositeetti oli 105 SUS (Saybolt Universal - sekuntia) homogeenisen seoksen saamiseksi 105-110°C:ssa.

Osa B valmistettiin sekoittamalla yhteen 25-30°C:ssa 25,2 g hydrofobista piihappoa suspendoituna viskositeetiltaan 100-115 SUS olevaan parafiiniseen mineraaliöljyyn, 20,0 g polyoksipropyleeniglykolin butyyylimonoeetteriä (UCON LB - 1715), 10,0 g polyoksietyleeniglykolin dioleaatia, jonka molekyylipaino on 600 ja 2,5 g tributoksietyylifosfaattia. Hydrofobinen piihapposuspensio valmistettiin ruiskuttamalla 1,63 g dimetyylipolysiloksaania, jonka viskositeetti oli

50 cSt, 9,3 g:lle sekoitettua jauhattua, saostettua piihappoa (QUSO G-30, Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, PA 19103) ja pasuttamalla sitten ruiskutettua piihappoa 5 tuntia 207-210°C:ssa samalla, kun vesihöyry johdettiin pois. Pasutettu piihappo lisättiin sitten hitaasti 91,32 g:aan parafiinista mineraaliöljyä kuumennettuna 93°C:een, sekoitettiin tasaiseksi ja homogenisoitiin laboratoriohomogenisaattorissa (Manton-Gaulin) n. 20 MPa:n paineessa. Lämpötila säädettiin sitten 80-90°C:een ja 0,05 g dimetyylipolysiloksaania lisättiin, jolloin saatiin dispersio, jossa oli 7 paino-% hydrofobista piihappoa 1,68 paino-%:ssa dimetyylipolysiloksaania ja 91,32 paino-%:ssa parafiinista mineraaliöljyä.

Vaahdonestovalmiste valmistettiin sitten lisäämällä hitaasti osaa A 105°C:ssa sekoitettuun osaan B 30°C:ssa ja sekoittamalla seosta samalla jäähdyttäen 30°C:een. Jäähdytyksen jälkeen seos jälkikäsiteltiin homogenisoimalla laboratoriohomogenisaattorissa. Valmis vaahdonestovalmiste oli samaa meripihkanvärinen neste, jonka Brookfield-viskositeetti oli 430 cP ja joka erottui kahdeksi kerrokseksi: 80 %:n yläkerrokseksi ja 20 %:n pohjakerrokseksi seistytään yhden päivän. Esimerkin I seoksen valmistuksessa käytetyt aineosat annetaan taulukossa I ja sen fysikaaliset ominaisuudet taulukossa II.

Esimerkit II-XII

Nämä esimerkit kuvaavat niiden vaahdonestovalmisteiden valmistusta ja arvostelua, jotka kuuluvat tämän keksinnön suojapiiriin, ts. niissä käytetään öljyliukoisia hartseja ja valinnaaisesti alifaattisia happoja. Jokainen vaahdonestovalmiste valmistettiin käyttäen aineosien määriä, jotka on esitetty kullekin esimerkille taulukossa I. Noudatettiin esimerkin I menettelyä sillä poikkeuksella, että jokaisessa esimerkissä taulukossa I esitetyt määrät öljyliukoista hartseja lisättiin osaan A, joka sitten sekoitettiin ja dispergoitiin osaan B, joka valinnaaisesti sisälsi alifaattista happoa, homogeneenisen vaahdonestovalmisteen saamiseksi.

Valmiin vaahdonestovalmisteen Brookfield-viskositeetti mitattiin ja merkittiin taulukkoon II. Jokaisen valmisteen annettiin sitten seistä taulukossa II esitetty määrä päiviä sen varastointi-ikä määrittämiseksi. Varastointi-ikä ilmoitetaan taulukossa II ilmaisulla % erottunut yläkerrokseksi ja % erottunut alakerrokseksi taulukossa esitetyille määrille päiviä. Öljyliukoisen hartsin lisäys johti parantuneeseen varastointi-ikään.

Taulukko I

Vaahdonestoaineen koostumukset

Esimerkki	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Hydrofiilisiä piihappo- hiukkasia (a)	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2
Polyoksialkyleeniglykolien monoestereitä	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	25,2	15,0
Polyoksialkyleeniglykolien diestereitä	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Trialkyylifosfaatti- estereitä	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	5,0	4,0
Hienojakoisia emulgoituvia polyolefiiniivahoja	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0
Nestekantoinaiteita	40,3	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	19,0	35,6
Öljyliukoisia hartseja												
Cumar R-16		7,5										
Cumar P-25			7,5									
Newex 100				7,5								
Neville LX1065					7,5							
Nevillac 10						7,5						
Polyvel GP65							7,5					
Polyvel G100								7,5			5,0	4,0
Polyvel M130									7,5			
Polyvel M100										7,5		
Alifaattisia happoja												
Acintol FA-1											9,6	5,2

(a) Sisältää 7 % hydrofobisia piihappohiukkasia 1,68 %:ssa dimetyylipolysiloksaania ja 91,32 %:ssa parafiiniöljyä

Taulukko II

Vaahdonestoaineiden fysikaalisia ominaisuuksia

Esimerkki	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Brookfield-viskositeetti cP (a)	430	562	382	575	430	730	412	538	915	655	620	350
% erottunut yläkerrok- seksi	80	Ei lainkaan	1	Ei lainkaan	Ei lain- kaan	75	65	94	Ei lainkaan	70	1	Ei lainkaan
% erottunut alakerrok- seksi	20	Ei lainkaan	99	Ei lainkaan	Ei lain- kaan	25	35	6	Ei lainkaan	30	99	Ei lainkaan
Erottuminen x päivän jälkeen	1	38	59	50	50	50	19	85	30	5	65	12

(a) Brookfield-viskositeetti malli LVF neula 2 nopeudella 12 rpm

Esimerkki XIII

Tämä esimerkki esittää esimerkkien I-XII vaahdonestovalmisteiden arvostelua maalin vaahdonestoaineina käyttäen seuraavia ravistelukoikeita.

Vaahdon poispitämiskoe suoritettiin lisäämällä testattavaa vaahdonestovalmistetta vesipohjaiseen maaliin, joka ei sisältänyt lainkaan vaahdonestoainetta ja ravistamalla Red Devil-sekoittimella ilmoitettu minuuttimäärä. Ravisteltu näyte punnittiin sitten ja painoa käytettiin maalin tiheyden (g/cm^3) ja loukkuun jääneen ilman tilavuusprosentin laskemiseen. Näitä tuloksia verrattiin sitten ravistamattoman maalin tuloksiin ilman vaahdonestoainetta, joka on esitetty merkinnällä 0 kg vertailu (ei ravistelua) ja ravistellun maalin tuloksiin ilman vaahdonestoainetta, jotka on esitetty merkinnällä 0 kg vertailu (ravistelu) alla olevassa taulukossa.

Ravistelukoe I tehtiin käyttäen 0 ja 3,6 kg:n väkevyyksiä esimerkin XI vaahdonestovalmistetta 100 litraa kohti Acrylic Latex Xemi-Gloss 203-T 326 (United Paint and Chemical Corp., Southfield, Michigan) ja ravistelemalla näytteitä Red Devil-sekoittimella 5 min alla esitettyjen tulosten saavuttamiseksi.

Vaahdonestoaineen väkevyys kg/100 l	g/cm^3 ravistelun jälkeen	Painohäviö g	Loukkuun jää- nyttä ilmaa %
0			
Vertailu (ei ravistelua)	1,343	-	-
3,6			
Esimerkki XI	1,333	41	0,80
0			
Vertailu (ravistelu)	1,304	150	2,94

Nämä tulokset osoittavat, että kun käytetään 3,6 kg esimerkin XI vaahdonestovalmistetta, se johtaa oleelliseen vähenemiseen loukkuun jääneen ilman määrässä.

Ravistelukoe II tehtiin käyttäen 0 ja 2,7 kg:n väkevyyksiä alla ensimmäisessä sarakkeessa esitettyjen esimerkkien vaahdonestovalmistetta 100 litraa kohti Vinyl/Acrylic Interior Coating 392-10762-113 (E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware 19898) ja ravistelemalla näytteitä Red Devil-sekoittimella 5 min,

jolloin saatiin seuraavat tulokset:

Vaahdonestoaineen väkevyys kg/100 l	g/cm ³ ravistelun jälkeen	Painohäviö g	Loukkuun jäänyt- tä ilmaa %
0			
Vertailu (ei ravis- telua)	1,307	-	-
2,7			
Esimerkki VII	1,305	9	0,18
2,7			
Esimerkki VIII	1,303	18	0,36
2,7			
Esimerkki IX	1,305	9	0,18
2,7			
Esimerkki X	1,310	0	0,00
0			
Vertailu (ravistelu)	1,141	630	12,74

Nämä tulokset osoittavat, että kun käytetään 2,7 kg esimerkkien VII, VIII, IX ja X vaahdonestovalmisteita, se johtaa oleellisiin vähennyksiin loukkuun jääneen ilman määrässä.

Ravistelukoe III tehtiin käyttäen 0 ja 1,8 kg:n väkevyysä alla ensimmäisessä sarakkeessa esitettyjen esimerkkien vaahdonestovalmistettä 100 litraa kohti Semi-Gloss 5 L-4225-maalia (Southland Paint Co., Raritan, N.J. 08869) ja ravistelemalla näytteitä Red Devil-sekoittimella 5 minuuttia, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

Vaahdonestoaineen väkevyys kg/100 l	g/cm ³ ravistelun jälkeen	Painohäviö g	Loukkuun jää- nyttä ilmaa, %
0			
Vertailu (ei ravis- telua)	1,262	-	-
1,8			
Esimerkki II	1,214	180	3,80
1,8			
Esimerkki III	1,214	180	3,80
1,8			
Esimerkki IV	1,218	168	3,51
1,8			
Esimerkki V	1,212	190	3,99
1,8			
Esimerkki VI	1,215	177	3,70
0			
Vertailu (ravistus)	1,152	420	8,73

Nämä tulokset osoittavat, että kun käytetään 1,8 kg:n esimerkkien II, III, IV, V ja VI vaahdonestovalmisteita, se johtaa oleellisiin vähennyksiin loukkuun jääneen ilman määrässä.

Vaikka keksintöä on kuvattu viitaten sen tiettyihin erikoistoteutusmuotoihin, on ymmärrettävä, ettei sitä ole tarkoitettu siten rajoitetuksi, sillä niihin voidaan tehdä vaihteluita ja muutoksia, jotka kuuluvat liitteenä olevien patenttivaatimusten täydelliseen ja ajateltuun suojapiiriin.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoisessa systeemissä käytettävä vaahdonestovalmiste, joka sisältää n. 2-20 paino-% hydrofobista piihappoa suspendoituna nestemäiseen kantoaineeseen, t u n n e t t u siitä, että se sisältää öljyliukoisen hartsin ja valinnaisesti alifaattisen hapon, jossa on n. 8-22 hiiliatomia, tehokkaan määrän lisäyksen, joka riittää stabiloimaan ja estämään nestemäiseen kantoaineeseen suspendoidun piihapon laskeutumisen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vaahdonestovalmiste, t u n n e t t u siitä, että siinä on mukana n. 3-25 paino-% öljyliukoista hartsia ja (valinnaisesti) n. 0-15 paino-% alifaattista happoa.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen vaahdonestovalmiste, t u n n e t t u siitä, että siinä on mukana n. 5-40 paino-% polyoksiaalkyleeniglykolin monoeetteriä, n. 2-25 paino-% polyoksiaalkyleeniglykolin diesteriä, n. 2-10 paino-% trialkyylifosfaattiesteriä, n. 0,5-5 paino-% hienojakoista emulgoituvaa polyolefiinivahaa ja loput nestemäistä kantoainetta.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että öljyliukoinen hartsi on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kumaroni-indeenihartsi, maaöljypohjainen hiilivetyhartsi, terpeenihartsi ja hiilivety-formaldehydihartsi.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että öljyliukoinen hartsi on kumaroni-indeenihartsi.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että öljyliukoinen hartsi on maaöljypohjainen hiilivetyhartsi.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että öljyliukoinen hartsi on terpeenihartsi.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että öljyliukoinen hartsi on hiilivety-formaldehydihartsi.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että alifaattinen happo on mäntyöljyn rasvahappo.

10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että monoeetteri on polyoksi-propyleeniglykolin monobutyylieetteri, diesteri on polyoksietyleeniglykolin dioleaatteja, fosfaattiesteri on tributoksietyylifosfaatti, polyolefiinivaha on polyetyleenivaha ja nestemäinen kantoaine on mineraaliöljy.

11. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 vaahdonestovalmisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

- (a) lisätään öljyliukoista hartsia ja valinnaisesti alifaattista happoa, jossa on n. 8-22 hiiliatomia, n. 2-20 paino-%:iin hydrofobista piihappoa suspendoituna kantoainenesteeseen, jota hartsia ja happoa lisätään tehokas määrä, joka riittää stabiloimaan ja estämään piihapon laskeutumisen nestemäisessä kantoaineessa, minkä jälkeen
- (b) sekoitetaan n. 20-150°C:ssa tasaisen seoksen saamiseksi, minkä jälkeen
- (c) homogenisoidaan seos, ja sen jälkeen
- (d) jäähdytetään, jolloin saadaan valmis vaahdonestovalmiste.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että läsnä on n. 3-25 paino-% öljyliukoista hartsia ja valinnaisesti 0,15 paino-% alifaattista happoa.

13. Menetelmä patenttivaatimuksen 3 vaahdonestovalmisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

- (a) dispergoidaan hienojakoista emulgoituvaa polyolefiinivahaa ja öljyliukoista hartsia nestemäiseen väliaineeseen n. 20-150°C:ssa homogeenisen dispersion saamiseksi, minkä jälkeen
- (b) sekoitetaan yhteen hydrofobista piihappoa suspendoituna nestemäiseen kantoaineeseen, polyoksi-alkyleniglykolin monoeetteriä, polyoksi-alkyleniglykolin diesteriä, trialkyylifosfaattiesteriä ja valinnaisesti alifaattista trialkyylifosfaattiesteriä ja valinnaisesti alifaattista happoa n. 20-150°C:ssa suspension saamiseksi, minkä jälkeen
- (c) sekoitetaan yhteen kohdan (a) dispersio ja kohdan (b) suspensio tasaisen seoksen saamiseksi, minkä jälkeen
- (d) homogenisoidaan seos ja sitten
- (e) jäähdytetään, jolloin saadaan valmis vaahdonestovalmiste.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monoeetteri on polyoksi-propyleeniglykolin monobutyylie-

etteri, diesteri on polyoksietyleeniglykolin dioleaatti, fosfaattiesteri on tributoksietyylifosfaatti, polyolefiinivaha on polyetyleenivaha ja nestemäinen kantoaine on mineraaliöljy.

15. Menetelmä vaahdon poistamiseksi vesipitoisesta systeemistä, t u n n e t t u siitä, että lisätään vaahtoa hillitsevä määrä patenttivaatimuksen 1 vaahdonestovalmistetta vesipitoiseen systeemiin.

16. Menetelmä vaahdon estämiseksi vesipohjaisessa suojapäällysteessä, t u n n e t t u siitä, että lisätään vaahtoa hillitsevä määrä patenttivaatimuksen 1 vaahdonestovalmistetta päällysteeseen.

17. Menetelmä vaahdon estämiseksi vesipohjaisessa liimassa, t u n n e t t u siitä, että lisätään vaahtoa hillitsevä määrä patenttivaatimuksen 1 vaahdonestovalmistetta liimaan.

18. Menetelmä vaahdon poistamiseksi paperinvalmistuksen mustalipeästä, t u n n e t t u siitä, että lisätään vaahtoa hillitsevä määrä patenttivaatimuksen 1 vaahdonestovalmistetta mustalipeään.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA P 3671461 (BCID 17/00) , P 4021365 (BCID 17/04) (= F158441, BCID 17/04)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Pat. WO 7300152 BCID 17/04
 US 4230000 - 4.

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

31/10. 83 *Alexander Kinnas*

Allekirjoitus