

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 924163 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 924163

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B29B 15/00
C08J 3/20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.09.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.09.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.03.1993

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

18.09.1991 DE 4131045

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Cassella Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, 60386 Frankfurt/Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Engelhardt, Fritz, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Stüven, Uwe, Bad Soden, SAKSA, (DE)

3 • Mayer, Manfred, Niedernhausen, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä hydrofiilisten polymeraattien modifioimiseksi

Förfarande för modifiering av hydrofila polymerater

Menetelmä hydrofiilisten polymeraattien modifioimiseksi

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää hydrofiilisten polymeraattien modifioimiseksi sekoittamalla joukkoon sopivia modifiointiaineita.

Hydrofiilisiä polymeraatteja voidaan modifioida sopivien lisäaineiden avulla. Erityisesti voidaan muuttaa hydrofiilisten polymeeriosasten pinnan ominaisuuksia, esimerkiksi tekemällä se hydrofobiseksi, hydrofiiliseksi tai tiivistämällä. Voidaan myös muuttaa läpäisevyyttä, turpoamiskykyä, kostumiskykyä, imukykyä jne. Julkaisuista DAS 2 264 027 ja DE 3 503 458 ovat jo ennestään tunnettuja menetelmät sekoittaa joukkoon modifioivia komponentteja, jotka eivät kuitenkaan tuota tyydyttäviä saavutuksia sekoitustuloksessa ja siten toivotuissa ominaisuuksissa sekä vaativat liian suuria teknisiä ja energiakustannuksia.

Erään menetelmän (DAS 2 264 027) mukaan sekoitetaan absorboivaa jauhetta perusteellisesti veden ja verkkoutusaineen kanssa kaksoisrumpusekoituslaitteessa, niin kutsutussa "ZIG-ZAG"-sekoittimessa tai vaakasuorassa työskentelevässä auranvannassekoittimessa nesteen lisäysaikojen ollessa 30 minuuttia. Tällöin syntyy voimakkaasti kokkaroituneita, osittain hyvin kosteita agglomeraatteja, jotka kuivataan seuraavassa kuivauslaitteessa ja käsitellään sen jälkeen termisesti. Jo tällöin osoittautuu, että voimakkaan kokkaroitumisen seurauksena ei saavuteta mitään yhdenmukaista jakautumista. Lisäksi aiheuttaa terminen jälkikäsitteily agglomeraattien sisäpuolella, joissa esiintyy yliväkevöitymisiä, häviöitä jälkiverkkouttajan tehossa, mikä kuvastuu jäljellä olevien osasten huonona sekoittumisena ja jälkiverkkouttajan aliväkevöitymisenä. Koska jauheen raejakautumalle asetetaan ankarat vaatimukset (esim. 1 % < 100 µm ja < 0,5 % > 800 µm), täytyy käsitelty jauhe hienontaa. Tällöin seuloittaessa saadut ylisuuret rakeet johdetaan takaisin jauhatusvaiheeseen. Ne alisuuret

rakeet, joita ei enää voida käyttää, sekoitetaan toisessa sekoituslaitteessa veden kanssa rakeistoiksi, rakeistot kuivataan ja jauhetaan edelleen vaadittuun raejakautumaan ja seulotaan.

5 Myös menetelmä DE 3 503 458, jossa jälkiverkkoutta- ja lisätään kartio-kierukkasekoittimeen ja sekoitetaan joukkoon, osoittaa ratkaisevia agglomeraatin muodostukseen liittyviä epäkohtia ja jälkiverkkouttajan epäyhdenmukaista jakautumista osasille.

10 Kartio-kierukkasekoittimessa pyörii kartiomaaisessa, terävästi alaspäin suppenevassa sekoituskammiossa pystysuora, yhdensuuntaisesti kaltevaan seinämään nähden oleva pyörivä kierukka ylöspäin, niin että kierukan perifeerisen liikkeen ja kierukan oman akselinsa ympäri tapahtuvan pyö-
15 rinnän johdosta saadaan taatuksi hyvä sekoittuminen. Huolimatta tästä muuten hyvästä sekoittamisesta ilmenee edellä kuvattuja epäkohtia myös tämän sekoitusmenetelmän yhteydessä.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on tarjota menetelmä, joka takaa modifioivien komponenttien homogeenisen sekoittamisen jauhemaisten hydrofiilisten polymeeraattien kanssa, jossa menetelmässä joukkoon sekoittaminen tapahtuu hyvin lyhyen ajan kuluessa, niin että polymeeraatin voimakas absorptiokyky ei voi vaikuttaa haitallisesti homogeeniseen sekoittumiseen ja jauheen osasten pinnan yhdenmukaiseen päällystämiseen, s.o. sekoittumisen täytyy olla jo tapahtunut ennen kuin agglomeraatteja voi syntyä jauheen voimakkaan absorptiokyvyn johdosta.

Tämä tehtävä ratkaistaan menetelmällä, jolla modifioidaan hydrofiilisiä polymeeraatteja sekoittamalla joukkoon modifioimisainetta ja menetelmälle on tunnusomaista, että jauhemaista polymeeraattia ja modifioimisainetta lisätään jatkuvasti pystysuoraan, sylinterimäiseen sekoittimeen, sekoitetaan teholla, joka on 1 000 - 5 000 Wh/m³ jauhetta, pyörivien veitsien avulla veitsien leikkaustaajuus-
35

den ollessa $100 - 300 \text{ s}^{-1}$, viipymisajan ollessa $1 - 10 \text{ s}$ ja tällöin johdetaan jauhe vyöhykkeiden läpi energian dissipaatiotiheyksien ollessa $300 - 600 \text{ W/l}$ sekoittimen tilavuutta.

5 Edullisesti sekoitetaan teholla, joka on $1\,500 - 3\,000 \text{ Wh/m}^3$ jauhetta. Veitsien leikkaustaajuus on edullisesti $250 - 300 \text{ s}^{-1}$. Veitsipäät on tällöin edullisesti kiinnitetty pyörivään, koaksiaalisesti sekoitusputken suhteen sovitettuun akseliin ja veitsien terät ulottuvat putken seinämän luokse niin, että vain kapea rako erottaa ne
10 siitä. Yleensä riittää $1 - 3$, erityisen edullisesti 2 veitsipäätä, jotka on sovitettu akselille peräkkäin. Jokaisessa veitsipäässä voi olla useita veitsiä, edullisesti 6, jotka voivat olla sovitettut veitsipään eri tavalla
15 kiertosuunnan suhteen. Edullinen viipymisaika on $1 - 4 \text{ s}$. Keksinnön mukainen menetelmä työskentelee siten niin, että osasten edullinen nopeus on $0,05 - 1 \text{ m/s}$ niiden kulkiessa sekoittimen läpi.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan modifioitava
20 hydrofiilinen polymeraatti johdetaan sekoittimeen edullisesti massanannostelulaitteen kautta. On edullista annostella myös modifioimiskomponentti punnitsemalla ja lisätä tällöin polymeraattiin juuri ennen sen tuloa sekoittimeen.

Modifioimiskomponentti on erityisen edullisesti
25 nestemäisessä muodossa. Se voidaan lisätä substanssina, liuoksena, emulsiona tai dispersiona. Tällöin on mahdollisesti tarkoituksenmukaista suorittaa keksinnön mukainen menetelmä lämpötilassa, joka on modifioimiskomponentin sulamispisteen yläpuolella.

30 Takertumien seinään muodostumisen estämiseksi voi sekoittimen lieriömäinen seinämä olla joustavaa ainetta ja sen muotoa voidaan muotoilla ulkopuolelle sovitettun rullakehyksen avulla, jota liikutetaan pystysuunnassa ylös ja alas. Sopiva joustava aine on esimerkiksi kumi.

Nestemäistä modifioimiskomponenttia voidaan lisätä putken kautta, edullisesti kuitenkin suuttimen (esim. painesuuttimen tai kaksiainesuuttimen) kautta tai injektorin (esim. kaasuinjektorin) kautta.

5 Keksinnön mukaisella menetelmällä on mahdollista sekoittaa homogeenisesti myös vähäisiä määriä modifioimisainetta modifioitavan polymeeraatin verraten suuren massavirran kanssa, niin että jauheen pinta saa yhtenäisen päällysteen eikä jauhe tarvitse raejakautuman osalta enää
10 mitään muuta käsittelyä.

 Sekoitettua ja yhdenmukaisesti päällystettyä jauhetta voidaan mahdollisesti käsitellä seuraavassa jatkuva-toimisessa kuivauslaitteessa, jossa voidaan suorittaa ylimääräisen kosteuden poistaminen ja mahdollisesti jälki-
15 reaktio.

 Sopivia kuivauslaitteita ovat esimerkiksi kosketuskuivauslaite tai pyörrekerroskuivauslaite. Pyörrekerroskuivauslaitteisiin on edullisesti sijoitettu kuivauslevyjä tai kuivausputkia pyörrekerrokseen.

20 Modifioidun polymeeraatin viipymisaika on edullisesti 10 - 60 minuuttia, erityisen edullisesti 30 minuuttia. Kuivaukseen ja mahdollisesti jälkireaktioon voidaan kuitenkin vaikuttaa myös energiarikkaan säteilyn avulla.

 Keksinnön mukaiseen menetelmään soveltuvia hydrofiilisiä polymeeraatteja ovat esimerkiksi vesiliukoisten monomeerikomponenttien homo- ja kopolymeraatit, joita monomeerejä ovat esim. akryylihappo, metakryylihappo, krotonhappo, akryyliamidopropaanisulfonihappo, vinyylifosfonihappo, maleiinihappo, vinyylisulfonihappo ja näiden suolat, edullisesti alkali- ja ammoniumsuolat. Muita sopivia
30 monomeerikomponentteja ovat akryyliamidit, N-vinyyliamidit, akryyli- ja metakryylihapon samoin kuin emäksisten tai kationisten monomeerikomponenttien hydroksialkyylies-
35 terit, kuten akryyli- ja metakryylihapon emäksiset esterit, esim. dimetyyliaminoetanolin esterit, tai N-dimetyy-

liaminopropyyylimetakryyliamidi samoin kuin dimetyylidiallyyliammoniumkloridi tai vinyyli-imidatsoliini. Mikäli mainituissa polymeraateissa on ionisoituvia ryhmiä, voivat ne myös olla täysin tai osittain neutraloituja.

5 Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan voidaan lisäksi käyttää mainittujen hydrofiilisten monomeerikomponenttien oksaspolymeerejä, esim. tärkkelyksellä tai polyalkyleenioksidoilla. Sopivia polyalkyleenioksidoja ovat esimerkiksi yhdisteet, joilla on yleinen kaava I:

10



15 jossa $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$, alkyyli, alkenyyli, aryyli, jotka ovat mahdollisesti substituoituja

$\text{X} = \text{H}, -\text{CH}_3$ ja

$n = \text{luku väliltä } 1 - 1\,000$

20 Sopivia ovat esim. polyetyleeniglykolit, polypropyleeniglykolit samoin kuin näiden sekapolymeraatit ja johdannaiset samoin kuin oksasmatriisit, jollaisia on esitetty julkaisuissa DOS 3 911 433 ja WP 391 108.

25 Edullisia ovat mainituista monomeereistä valmistetut hydrofiiliset polymeraatit, jotka on verkkoutettu polymeroinnin aikana lisäämällä moninkertaisesti olefiinisesti tyydyttymättömiä yhdisteitä. Näiden kaltaiset polymeerit kykenevät absorboimaan vesiliuoksia samalla turvoten ja niillä on käyttöä hygieniaan liittyvässä teollisuudessa. Niitä selostetaan esimerkiksi julkaisuissa

30 EP-A 316 792, EP-A 343 427, EP-A 391 108, EP-A 400 283, EP-A 417 410 ja EP-A 421 264. Erityisen edullisia polymeraatteja ovat verkkoutetut polymeraatit, jotka pohjautuvat akryylihappoon, metakryylihappoon tai akryyliamidopropaanisulfonihappoon.

35 Keksinnön mukaiseen menetelmään soveltuvat modifioimiskomponentit ovat kiinteitä aineita, kuten esimer-

kiksi kerrossilikaatit (bentoniitit, zeoliitit), pyrogeeninen piihappo, piimaa, aktiivihiili, metallioksidit, kuten esim. titaanidioksidi, kalsiumoksidi, magnesiumoksidi, alumiinioksidi, zirkoniumoksidi jne. synteettiset polymeerijauheet, kuten esim. polyetyleni, polypropyleeni, polyalkyleenioksidit, tai luonnon polymeerijauheet, kuten esim. polysakkaridit, kuten tärkkelys tai tärkkelyksen johdannaiset, selluloosa ja selluloosan johdannaiset, puujauho, tai nestemäisiä aineita, kuten esim. jo edellä mainitut kaavan I mukaiset polyalkyleenioksidit, erityisesti polyetyleeniglykolit, polypropyleeniglykolit, polyglykolit, joiden molekyylipaino on enintään noin 600, parafiinit, polyamiinit, kuten esim. etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, polyetyleni-imiini, polyglysidyyliyhdisteet, kuten esim. etyleeniglykolidiglysidyylietterit, propyleeniglykolidiglysidyylietteri, polyetyleeniglykolidiglysidyylietteri, glyserolipolyglysidyylietteri, kiinteät ja nestemäiset moniarvoiset alkoholit, kuten esim. glyseroli, pentaerytritoli, trimetylolipropaani, neopentyylialkoholi, sorbitoli, polyvinyylialkoholi, samoin kuin edellä mainittujen aineiden liuokset tai dispersiot, samoin kuin polymeeridispersiot, kuten esim. poly-akrylaatti-dispersiot, poly-vinyyliasetaatti-dispersiot, alkyleeni-vinyyliasettaatti-kopolymeeri-dispersiot, butadieeni-styreeni-kopolymeeri-dispersiot, poly-uretaani-dispersiot, tai polymeeriliuokset, kuten esim. poly(met)akrylaattien, polyamidoamiinien, polyvinyyliasetaatin ja kopolymeerien liuokset.

Erityisen edullisia ovat diglysidyyliyhdisteet, polyglysidyyliyhdisteet ja polyamiinit, esimerkiksi etyleeniglykolidiglysidyylietteri, polyetyleeniglykolidiglysidyylietteri, dietyleenitriamiini tai polyetyleni-imiini.

Modifioimiskomponentit sidotaan pintaan adsorptiivisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä mikäli ne eivät

sisällä molekyylin rakenteina mitään sellaisia ryhmiä, jotka reagoivat kemiallisesti polymeeriosasen pinnan kanssa.

5 Modifioimiskomponentteihin, jotka sisältävät sellaisia ryhmiä, jotka kykenevät reagoimaan kemiallisesti osasen, polymeerimolekyylien kanssa, voi sisältyä kovalenttisia, ionisoituvia tai kompleksisidoksia, kuten esim. polyglysidyyliyhdisteitä, polyanioneja, polykationeja tai moniarvoisia metallikationeja.

10 Keksinnön mukaisessa menetelmässä voi jauhemaisen polymeraatin ja modifioimisaineen painosuhte olla useissa tapauksissa välillä 1 : (0,05 - 0,00005), erityisesti 1 : (0,01 - 0,0001) ja edullisesti 1 : (0,005 - 0,0005), kulloinkin laskettuna kiinteän aineen suhteena kiinteään aineeseen. vast. ilman liuotinta tai dispergoimisainetta.

Esimerkki:

Pystysuorassa sekoittimessa, jonka putken halkaisija oli 160 mm ja korkeus 500 mm, sekoitettiin jatkuvasti 600 kg/h jauhemaista verkkoutettua, osittain neutraloitua 20 akryyli-polymeraattia 9 kg:n kanssa tuntia kohti etyleeniglykolidiglysidyylietterin 10-%:ista vesiliuosta. Polymeerijauhe syötettiin sekoittimeen annostushihnvaa'an avulla irtotavarana annosteltuna. Verkkoutusaineliuos lisättiin gravimetrisesti työskentelevän annostusvaa'an 25 avulla injektorin kautta sekoittimeen syötettyyn jauheeseen. Sekoittimen akseliin oli asennettu kaksi veitsipäätä, joissa kummassakin oli 6 veistä jotka pyörivät veitsien leikkaustaajuudella 300 s^{-1} . Sekoittamiseen käytetty teho oli 5,6 kW. Jauheen viipymisaika sekoittimessa 30 oli 1,9 s. Sekoittimesta poistuva verkkoutusaineen kanssa sekoitettu jauhevirta oli moitteettomasti valuvaa eikä siinä ollut lainkaan kokkareita.

Sekoittimesta poistuvan aineen raejakautuma vastasi siihen syötettyä jauhetta. Sekoitettu tuote johdettiin 35 kosketuskuivauslaitteeseen, jota kuumennettiin

145 °C:sella kyllästetyllä höyryllä. 31 °C:n lämpöisenä kuivauslaitteeseen tuleva tuote kuumennettiin normaalipaineen alaisena 82 °C:n lämpötilaan. Verkkoutusaineen kanssa tuotu kosteus 8,1 kg/h vähennettiin tällöin arvoon 5 7,6 kg/h. Viipymisaika kuivauslaitteessa oli 30 minuuttia.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä hydrofiilisten polymeeraattien modifioimiseksi sekoittamalla joukkoon modifioimisainetta, t u n n e t t u siitä, että jauhemaista polymeeraattia ja modifioimisainetta lisätään jatkuvasti pystysuoraan, sylinterimäiseen sekoittimeen, sekoitetaan teholla, joka on 1 000 - 5 000 Wh/m³ jauhetta, pyörivien veitsien avulla, veitsien leikkaustaajuuden ollessa 100 - 300 s⁻¹ ja viipymisajan 1 - 10 s ja tällöin johdetaan jauhe vyöhykkeiden läpi energian dissipaatiotiheyksien ollessa 300 - 600 W/l sekoittimen tilavuutta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan modifioimis-komponentin sulamispisteen yläpuolella olevassa lämpötilassa.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja/tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäistä modifioimis-komponenttia syötetään suuttimen tai injektorin kautta.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoittimen sylinterimäinen seinämä on joustavaa ainetta, kuten esim. kumia ja sen muotoa muotoillaan ulkopuolisesti sovitettun rullakehyksen avulla, jota liikutetaan pystysuunnassa ylös ja alas.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoituskäsittelyn jälkeen käsitellään saatua tuotetta kuivauslaitteessa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että viipymisaika kuivauslaitteessa on 10 - 60 min, erityisesti 30 min.

7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrofiilisinä polymeeraatteina käytetään verkkoutettuja polyme-

raatteja, jotka pohjautuvat akryylihappoon, metakryylihappoon tai akryyliamidopropaanisulfonihappoon.

5 8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioimisaineena käytetään diglysidyyliyhdisteitä, polyglysidyyliyhdisteitä tai polyamiineja.

10 9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioimisainetta käytetään sellaisissa painosuhteissa, että jauhemaisen polymeeraatin suhde modifioimisaineeseen on 1 : (0,05 - 0,00005), erityisesti 1 : (0,01 - 0,0001) ja edullisesti 1 : (0,005 - 0,0005).

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
924163	B27 3 15 80 C 08 7 2 1 1
☐ jatkuu kääntöpuolella	

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	