



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Mikromuls

Anvendelse af mikroemulsioner af fedt-
syreestere som substitution for organiske
opløsningsmidler i industrielle processer -
Miljøteknologisk udviklings- og
demonstrationsprogram (MUDP)

Miljøprojekt nr. 1599, 2014

Titel:

Mikromuls

Redaktion:

Alan Mortensen
Lone Dyring Martinussen
Thomas Mathiesen
Esti Chem A/S

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Foto:

Alan Mortensen

Illustration:

Alan Mortensen

År:

2014

ISBN nr.

978-87-93178-94-6

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Sammenfatning og konklusion	5
Summary and Conclusion	7
1. Indledning	9
1.1 Substitution.....	9
1.2 Esti Chem A/S.....	10
1.3 Mikroemulsioner	10
2. Litteratursøgning	14
3. Metodologi	15
3.1 Standardsmuds og farvemåling.....	15
3.2 Asfalt.....	17
3.3 Offsetfarve.....	18
3.4 Overfladespænding	18
4. Råvarer	19
4.1 Olie-i-vand-mikroemulsion.....	19
4.2 Vand-i-olie-mikroemulsion.....	19
5. Forsøgsplanlægning	20
6. Olie-i-vand-mikroemulsion	22
6.1 Afrensning af standardsmuds	22
6.2 Afrensning af asfalt	28
6.3 Effekt af overfladespænding.....	28
7. Vand-i-olie-mikroemulsion	29
7.1 Afrensning af offsetfarve	29
7.2 Afrensning af asfalt	31
8. Produkter	33
8.1 Produkter udviklet under projektet	33
8.2 Sammenligning med traditionelle produkter	33
9. Anvendelsesområder	35
9.1 Generel rengøring	35
9.2 Køkkenrengøring	35
9.3 Asfalt.....	35
9.4 Trykkeri	35
9.5 Penselrens	35
10. Fremtidsperspektiver	36
Referencer	37
Bilag 1: Præsentation af ESTISURF™ MF10	38

Forord

Nærværende rapport beskriver resultaterne og konklusionerne af projektet ”Mikromuls - anvendelse af mikroemulsioner af fedtsyreestere som substitution for organiske opløsningsmidler i industrielle processer”. Projektet blev gennemført af virksomheden Esti Chem A/S i perioden 1. april 2013 – 31. marts 2014 og var støttet af Miljøstyrelsen under Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Sammenfatning og konklusion

Til afrensning af stærkt besmudsede overflader anvendes traditionelt organiske opløsningsmidler eller stærkt alkaliske rengøringsmidler. Begge typer produkter er problematiske i forhold til arbejdsmiljø og eksternt miljø. Et projekt finansieret af Esti Chem A/S og Miljøstyrelsen under Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) blev derfor igangsat med henblik på at udvikle et eller flere produkter, der ikke har disse problemer og samtidig er effektive til at rense af. Som basis for udvikling af et nyt produkt blev der draget fordel af Esti Chem's mangeårige erfaring med fedtsyrestere.

Fedtsyrestere er omforestede triglycerider fra planteolier. De har ikke de samme problemer i forhold til arbejdsmiljø og eksternt miljø, som de traditionelle midler har. Fedtsyrestere er gode til at opløse olieholdigt smuds, men efterlader en fedtet hinde på den afrensede overflade, hvilket begrænser deres anvendelsesmuligheder.

Mikroemulsioner er termodynamisk stabile emulsioner af to ikke-blandbare væsker, f.eks. olie og vand. Formuleret som en mikroemulsion er det muligt at få den effektive afrensende effekt af fedtsyresterne og samtidig undgå, at der efterlades en fedtet hinde, idet produktet kan skylles af med vand. Olie-i-vand-mikroemulsioner har et bredere anvendelsesområde end vand-i-olie-mikroemulsioner og mest tid blev derfor brugt på at udvikle en olie-i-vand-mikroemulsion.

I første del af projektet blev råvarer, der havde relevante egenskaber til at indgå i projektet, identificeret. I alt 78 råvarer blev således identificeret. For at kunne håndtere så stort et antal råvarer, var det nødvendigt at indføre en række nye metoder. Først og fremmest blev der indført anvendelse af statistisk forsøgsplanlægning for at få det maksimale udbytte af forsøgene. Derudover blev der arbejdet med at standardisere bedømmelsen af den afrensende effekt.

Til bedømmelse af effektiviteten af afrensning blev anvendt standardsmuds, som er en blanding af gearkasseolie, motorolie, Vaseline, grafit, bentonit og jernoxid, påført hvidmalede stålplader. Forskellige påføringsmetoder blev testet og den mest anvendelige fundet at være påføring med serviet til laget var visuelt ensartet. Prøverne, der skulle testes, blev lagt på den besmudsede plade og efter et givent tidsrum skyllet af med en sprøjtepistol; mekanisk afrensning med klud eller børste blev ikke anvendt, for bedre at kunne vurdere den direkte effekt af prøven. Herefter blev farven af det helt eller delvist afrensede område målt og brugt som mål for effektiviteten af afrensningen.

Det var ikke muligt at teste alle 78 råvarer inden for projektets rammer. I alt blev godt 40 råvarer testet, idet en del råvarer blev identificeret som værende beregnet til specielle formål, f.eks. lavtskummende produkter, og derfor udeladt i udviklingen af et bredt anvendeligt produkt, som var målet. Råvarerne blev inddelt i kategorier efter funktion i produktet, og hver kategori blev undersøgt for sig, idet det ikke ville være muligt at undersøge alle råvarer i et stort forsøg. Det ledte til udpegning af ti råvarer, som indgik i et samlet forsøg, hvor den optimale sammensætning af råvarerne skulle findes. Det lykkedes således at opstille en model for afrensning, der belyste de enkelte råvarers indvirkning. Ved at mindske indholdet af de råvarer, som havde en negativ effekt på afrensningen, og justere lidt på sammensætningen for at opnå den ønskede temperaturstabilitet, lykkedes det at fremstille et produkt, der var væsentligt bedre til at rense af end et eksisterende produkt. Afrensningsforsøget viste, at det udviklede produktet også var effektivt til at afrense asfalt og fastbrændte madrester på grillriste og i ovne.

Til visse rensopgaver er vand-i-olie-mikroemulsioner bedre end olie-i-vand-mikroemulsioner. Konkret kan offsettrykfarver ikke afrenses med olie-i-vand-mikroemulsioner, mens asfalt afrenses mere effektivt af en vand-i-olie- end en olie-i-vand-mikroemulsion. Statistisk forsøgsplanlægning blev anvendt til at udpege de emulgatorer, som var gode til at danne vand-i-olie-mikroemulsioner. Indledende forsøg foretaget under projektet viste, at det er muligt at lave vand-i-olie-mikroemulsioner, der er effektive til at afrense offsettrykfarve og asfalt.

Det er under dette projekt således lykkedes at vise, at mikroemulsioner kan konkurrere med organiske opløsningsmidler og stærkt alkaliske rengøringsmidler i effektivitet og samtidig være bedre set i forhold til arbejdsmiljøet. Under projektet er en mikroemulsion baseret på fedtsyreestere blevet udviklet til et kommercielt produkt. Produktet blev præsenteret på et nordisk seminar for fagfolk inden for detergenter, kosmetik og duftstoffer (SEPAWA Norden) i maj 2014, hvor der var stor interesse for produktet. Præsentationen kan ses på SEPAWA's hjemmeside (www.sepawa.org).

Summary and Conclusion

Traditionally, organic solvents or strongly alkaline detergent solutions are used for heavily soiled surfaces. Both types of products have a negative impact on the workplace environment as well as the external environment. A project sponsored by Esti Chem A/S and the grant scheme for ecoinnovation of The Danish Ministry of the Environment was setup in order to develop one or more products that do not suffer from these shortcomings and at the same time were efficient at cleaning. As a basis for the development of a new product Esti Chem's many years of use of fatty acid esters was utilized.

Fatty acid esters are re-esterified triglycerides from plant oils. They do not present the same issues with respect to workplace environment and external environment as the traditional products do. Fatty acid esters are good at dissolving oily soil, but leaves behind a greasy residue on the cleaned surface, which limits their usefulness.

Microemulsions are thermodynamically stable emulsions of two immiscible liquids, e.g. oil and water. In the form of a mikroemulsion it is possible to obtain the efficient cleaning of the fatty acid esters but without the greasy residue, because the mikroemulsion can be rinsed out with water. Oil-in-water microemulsions find greater use than water-in-oil microemulsions and more time was therefore spent on developing an oil-in-water mikroemulsion.

In the first part of the project, raw materials for the project were identified. 78 raw materials in total were identified. In order to handle such a large number of raw materials it was necessary to introduce new methodology. First and foremost, design of experiments was employed to get the maximum information of the experiments. Secondly, ways of standardizing assessment of the cleaning efficiency were explored.

For assessment of the cleaning efficiency standard dirt consisting of transmission oil, motor oil, Vaseline, carbon black, bentonite and iron oxide, was applied to steel plates painted white. Different methods of application were tested, and the most useful was found to be smearing with a napkin till the layer was visually uniform. The samples to be tested were placed on the soiled plate and after a certain amount of time rinsed with water from a spray gun. Mechanical cleaning using cloth or brush was not used in order to better judge the direct effect of the sample. Finally, the color of the fully or partially cleaned area was measured and used as a measure of the cleaning efficiency.

It was not feasible to test all 78 raw materials within the limits of the project. Some raw materials were identified as special purpose components, e.g. for low-foam applications, and were left out of the experiments, leaving forty-something raw materials to be tested. The raw materials were divided into sub-categories based on their role in the product and each category was examined individually, as it would not be possible to test all raw materials in one big experiment. This led to the identification of ten raw materials which were included in a trial to find the optimal composition of raw materials. It was possible to develop a model that described the effect of the individual raw materials on the cleaning efficiency. By lowering the concentration of the raw materials that contributed negatively to the cleaning and adjusting the composition slightly to obtain the required temperature stability, a product that was better at cleaning standard dirt than an existing product was developed. Cleaning trials demonstrated the newly developed product could also effectively clean asphalt and burned food residues from grills and ovens.

For certain types of cleaning water-in-oil microemulsions are more efficient than oil-in-water microemulsions. Specifically, offset inks cannot be cleaned with an oil-in-water microemulsion and asphalt is removed more efficiently with a water-in-oil microemulsion. Design of experiments was employed to identify the emulsifiers that could efficiently emulsify water. The preliminary trials have shown that it is possible to make water-in-oil microemulsions that efficiently clean offset inks and asphalt.

We have successfully shown that microemulsions can compete with organic solvents and strongly alkaline detergent solutions when it comes to cleaning and with a better working environment profile. A microemulsion based on fatty acid esters developed under the project has been commercialized. The product was presented at a seminar for professionals within detergents, cosmetics and fragrances (SEPAWA Nordic) in May 2014 and attracted a great deal of attention. The presentation can be found on SEPAWA's website (www.sepawa.org).

1. Indledning

1.1 Substitution

Til industriel afrensning af stærkt besmudsede overflader anvendes ofte organiske opløsningsmidler, som f.eks. forskellige typer af mineralsk terpentiner, fordi de er effektive og billige i brug. De organiske opløsningsmidler er ofte flygtige og kan derfor let fjernes fra det afrensede emne ved fordampning. Alternativt kan opløsningsmidlet tilsættes emulgatorer, hvilket gør, at emnet kan skylles rent for rensningsmiddel og smuds med vand. Desværre har de organiske opløsningsmidler nogle problematiske egenskaber (se boks), som gør det ønskværdigt at erstatte brugen af dem med stoffer, som er mindre skadelige for mennesker og miljø. Alternativt kan anvendes stærkt alkaliske produkter, som også er problematiske i forhold til miljø og arbejdsmiljø.

Organiske opløsningsmidler

Organiske opløsningsmidler stammer som regel fra råolie. Råoliederivater er meget apolære, men med organisk syntese kan de laves om til mere polære opløsningsmidler.

Opløsningsmidler er ofte gode til at fjerne olieholdigt smuds, men de har en række ulemper:

- De er ofte flygtige og kan dermed udgøre et problem i arbejdsmiljøet pga. høj luftkoncentration
- De er stærkt hudaffedtende og har skadevirkninger på centralnervesystemet efter kort såvel som lang tids udsættelse og har ofte også andre sundhedsskadelige effekter
- Mange af dem er brandfarlige
- Mange er svært biologisk nedbrydelige og udgør en fare for miljøet
- De stammer fra ikke-fornybare resurser

Der har i mange år været fokus på reduktion af brugen af disse opløsningsmidler eller reduktion af eksponeringen for brugeren i tilfælde af, at processen ikke kan ændres eller opløsningsmidlet erstattes. Indførelsen af REACH-direktivet i EU vil sætte yderligere fokus på brugen af farlige kemikalier, og sikkerhedsdatabladet for kemiske produkter vil desuden blive udvidet med et punkt 17: eksponeringsscenerier. Det vil uden tvivl føre til, at brugere af opløsningsmidler vil blive mere opmærksomme på mulige risici, og det vil i mange tilfælde føre til ønske om substitution.

Opløsningsmidler kan substitueres ved anvendelse af forskellige teknikker:

- Indførelse af ny teknologi f.eks. rensning med brug af superkritisk CO₂ i stedet for kemisk affedtning med opløsningsmidler.
- Indførelse af ny kemi f.eks. overgang fra opløsningsmiddelbaserede produkter til vandbaserede produkter.
- Substitution af opløsningsmidler med produkter der ideelt set ikke er klassificerede eller alternativt har mindre skadevirkninger på mennesker og miljø.

Formålet med projektet var at udvikle nye produkter, som kunne anvendes i stedet for traditionelle rensningsmidler baseret på organiske opløsningsmidler. Kravene til disse nye produkter var, at de skulle

være effektive til at rense af og samtidig ikke måtte være væsentlig dyrere end organiske opløsningsmidler. Vandet i mikroemulsionen gør, at en mikroemulsion prismæssigt ikke er for dyr i forhold til traditionelle solventbaserede rensedmidler. Udfordringen er så at få den samme gode afrensning med en mikroemulsion. Som erstatning for organiske opløsningsmidler er fedtsyreestere et velegnet alternativ.

Fedtsyreestere

Fedtsyreestere, i denne sammenhæng, er omforestede triglycerider fra planteolier, typisk kokos- og palmeolie. Den kemiske formel er $R_1\text{-COO-R}_2$, hvor R_1 er en lineær alifatisk kæde med typisk 11-17 carbonatomer og R_2 er en forgrenet eller uforgrenet alkohol med typisk 1-8 carbonatomer. Fedtsyreestere har en række fordele sammenlignet med organiske opløsningsmidler:

- De er ikke flygtige
- De er ikke sundhedsskadelige
- Deres flammepunkt er over 60 °C, og de er dermed ikke brandfarlige i henhold til CLP-forordningen
- De er let nedbrydelige og udgør ikke en fare for miljøet
- De stammer fra fornybare ressourcer

1.2 Esti Chem A/S

Esti Chem A/S har igennem mere end 20 år arbejdet med udvikling, produktion og indførelse af alternativer til organiske opløsningsmidler baseret på fedtsyreestere. I begyndelsen var arbejdet koncentreret omkring anvendelse af rene fedtsyreestere i kombination med emulgatorer, men udviklingen er gået i retning af brug af fedtsyreestere i emulsionssystemer for at opnå produkter, der kan fortyndes med vand. Esti Chem A/S har over årene udviklet en in-house-teknologi til produktion af mikroemulsioner, men denne udvikling har primært været udført på basis af en række mindre laboratorieforsøg og felttest hos kunder. Der opstod efterhånden et behov for en mere systematisk tilgang til optimering af mikroemulsionernes stabilitets- og rensesegenskaber, således at markedet kunne tilbydes de mest optimale produkter. Esti Chem A/S havde opbygget viden og forudsætninger for at kunne gennemføre projektet, men det krævede tilførsel af yderligere ressourcer i form af penge og personale med høj kemisk kompetence for at kunne udvikle kommercielle produkter.

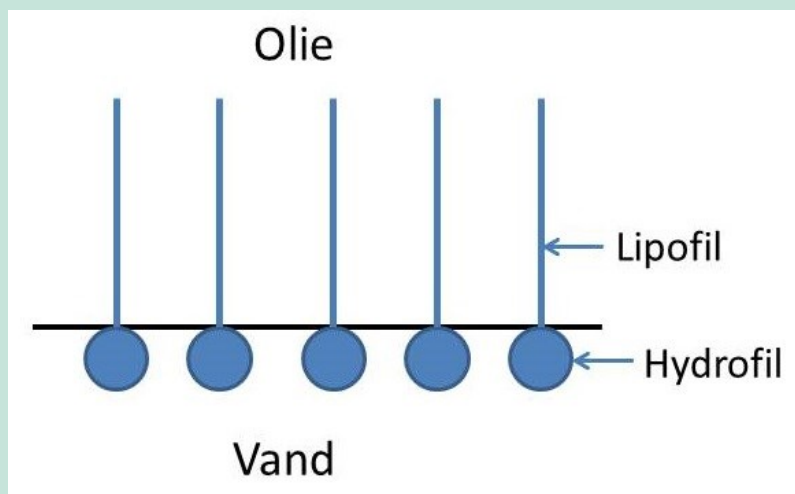
1.3 Mikroemulsioner

Fedtsyreestere har en polaritet som gør, at de er gode til at fjerne forskellige typer smuds, som f.eks. olieholdigt smuds, asfalt og triglycerider. Alene er fedtsyreestere ikke anvendelige til industriel afrensning, da de ikke fordampes og dermed efterlader en fedtet hinde på det afrensede emne. Da de ikke er blandbare med vand, kan de heller ikke skylles af med vand efter afrensning. Det problem kan løses ved tilsætning af emulgatorer til fedtsyreesteren, men det efterlader stadig en fedtet hinde på det afrensede emne, som ikke ses med de organiske opløsningsmidler, fordi de er flygtige. Under afrensning fører emulgatorerne til dannelse af en emulsion, som skal behandles inden bortskaffelse. Samtidig er den højere pris på fedtsyreestere sammenlignet med organiske opløsningsmidler en barriere for udbredelsen af fedtsyreestere til industriel afrensning.

En emulsion er en blanding af to ikke-blandbare væsker f.eks. olie og vand, hvor den ene fase er emulgeret i den anden som små dråber (typisk i størrelsesordenen mikrometer) ved hjælp af en eller flere emulgatorer (overfladeaktive stoffer). En emulsion er kendetegnet ved at være uigennemsigtig (pga. stor dråbestørrelse) og ustabil (de to faser vil med tiden skille ad, selvom der kan gå meget lang tid).

Emulgatorer

Emulgatorer er amfifile molekyler, dvs. molekyler som i den ene ende er hydrofil og i den anden ende lipofil. Den ene ende af molekylet kan dermed godt lide at befinde sig i vand, mens den anden ende helst vil befinde sig i olie. I et system bestående af vand og emulgator vil emulgatoren derfor samle sig ved overfladen med den lipofile del stikkende op i luften. Ved "høje" koncentrationer vil emulgatoren samle sig i miceller eller andre strukturer, hvor den lipofile del ikke er i kontakt med vand. Hvis emulgatoren er opløst i olie, er forholdene beskrevet ovenfor vendt om. I en blanding af olie og vand vil emulgatoren kunne danne en emulsion ved at have den lipofile ende i oliefasen og den hydrofile ende i vandfasen.



Det kan enten resultere i en vand-i-olie-emulsion (vanddråber i en kontinuert oliefase) eller olie-i-vand-emulsion (oliedråber i en kontinuert vandfase). Om den ene eller type emulsion dannes afhænger af en række parametre, hvoraf den vigtigste er emulgatorens beskaffenhed.

Emulgatorer deles op i typer efter egenskaberne af den hydrofile del:

Ikke-ioniske: den hydrofile del er uladet. Eksempel: alkoholethoxylater

Anionisk: den hydrofile del er negativt ladet. Eksempel: lineære alkylbenzensulfonater

Kationiske: den hydrofile del er positivt ladet. Eksempel: kvaternære ammoniumsalte

Zwitterioniske: indeholder både positive og negative ladninger – ladningen kan evt. afhænge af pH, som i f.eks. aminer og carboxylater.

Emulgatorer inddeles også efter, hvor hhv. lipofile og hydrofile de er. Generelt vil hydrofile emulgatorer være vandopløselige og danne olie-i-vand-emulsioner, mens lipofile emulgatorer vil være olieopløselige og danne vand-i-olie-emulsioner. Se Faktaboks om HLB (side 21) for flere detaljer.

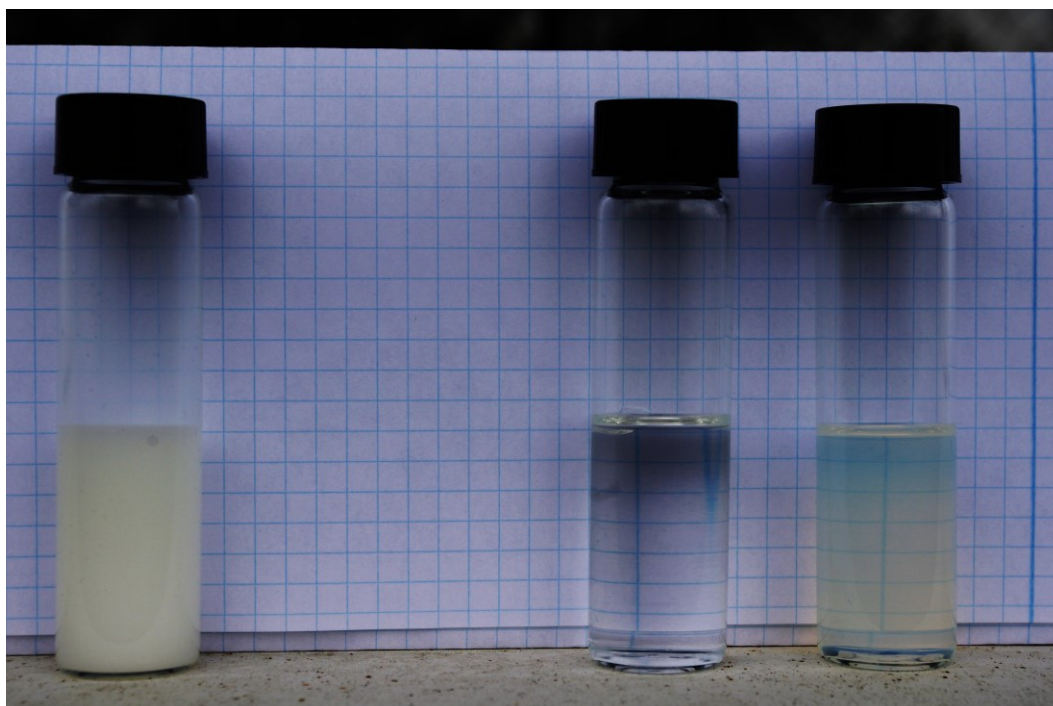
En mikroemulsion (Stubenrauch 2009) er en emulsion, som har en række egenskaber, der adskiller den fra en "almindelig" emulsion:

Emulsion	Mikroemulsion
Uklar (mælket)	Klar eller translucent
Stor dråbestørrelse (mikrometer)	Lille dråbestørrelse (10-100 nm)
Kræver tilførelse af energi for at dannes	Dannes spontant
Termodynamisk ustabil, men kan være kinetisk stabil – dvs. den vil skille ad i olie- og vandfase, men det kan tage lang tid	Termodynamisk stabil – olie- og vandfasen vil ikke skilles ad

TABEL 1
SAMMENLIGNING AF EMULSION OG MIKROEMULSION

Visuelt adskiller en mikroemulsion sig fra en emulsion ved at være gennemsigtig (enten helt eller delvist - Billede 1), hvilket skyldes forskellen i dråbestørrelse. Den mest interessante egenskab ved mikroemulsioner sammenlignet med emulsioner er dog ikke udseendet, men at en mikroemulsion er termodynamisk stabil. Det har en række fordele:

- Mikroemulsionen kan dannes ved en simpel blanding af komponenterne. Der skal ikke tilføres energi, som der skal med emulsioner, hvilket kræver specialiseret udstyr.
- Mikroemulsioner er stabile og der er dermed styr på holdbarheden af et produkt. En emulsion er ikke stabil, og det kan derfor være svært at forudsige holdbarheden.



BILLEDE 1
SAMMENLIGNING AF EMULSION (TIL VENSTRE) OG HHV. KLAR (I MIDTEN) OG TRANSLUCENT MIKROEMULSION (TIL HØJRE). BEMÆRK, AT MAN KAN SE IGENNEM DEN TRANSLUCENTE MIKROEMULSION, MEN IKKE GENNEM EMULSIONEN

Mikroemulsioner kan dog ikke dannes ved at blande en tilfældig fedtsyreester (eller solvent generelt) med vand og en tilfældig emulgator. Udover at emulgator og solvent skal matche hinanden, er det ofte, men ikke altid, nødvendigt at tilsætte en co-emulgator for at danne mikroemulsionen. Co-emulgatoren har ligesom emulgatoren en lipofil og en hydrofil del, men er i sig selv ikke i stand til at emulgere, fordi den lipofile del af molekylet er for lille. Traditionelt har kortkædede alkoholer som f.eks. pentanol været anvendt.

Mikroemulsioner er kun stabile i et begrænset temperaturinterval. Den øvre temperaturgrænse kaldes for 'cloud point' og den nedre temperaturgrænse for Krafft-punkt eller Krafft-temperatur. Ved en temperatur over 'cloud point' eller under Krafft-punktet skiller mikroemulsionen ad. Da en mikroemulsion er termodynamisk stabil vil den dog spontant gendannes, når temperaturen igen er inden for det stabile interval. Dette i modsætning til emulsioner, som, når de først er skilt ad, kræver energi for at dannes igen.

Krafft-punkt og 'cloud point' kan justeres ved at tilsætte komponenter og variere forholdet mellem de indgående komponenter, hvilket kan være en vigtig parameter alt efter hvor i verden, mikroemulsionen skal anvendes. Derudover tilsættes ofte også andre komponenter, som enten har en positiv effekt på afrensningen, eller tilfører andre tekniske egenskaber, f.eks. hvor hurtigt mikroemulsionen dannes, når et koncentrat fortyndes med vand. I Tabel 2 er vist en oversigt over typiske kategorier af komponenter i en mikroemulsion. En mikroemulsion er altså ofte en kompleks blanding af mange komponenter, som hver især bidrager til mikroemulsionens egenskaber.

	Funktion
Solvent	Opløse smuds
Co-solvent	Opløse smuds
Emulgator	Gøre oliefasen "opløselig" i vand
Co-emulgator	Stabilisere mikroemulsionen
Hydrotrop	Stabilisere mikroemulsionen

TABEL 2
KOMPONENTER I EN MIKROEMULSION

Den klassiske definition af en hydrotrop er et stof, som øger opløseligheden af andre stoffer med lav opløselighed i vand. Ofte, men ikke altid, er hydrotroper både lipofile og hydrofile ligesom co-emulgatorer – klassiske eksempler på hydrotroper er salte af toluen-, xylen- og cumensulfonsyre. I dette projekt anvendes betegnelsen hydrotrop om et stof, der er med til at stabilisere mikroemulsionen ved at øge det temperaturområde, som mikroemulsionen er stabil i. Grænsen mellem hydrotrop og co-emulgator er ikke skarp, og nogle stoffer kan anvendes i begge sammenhænge. Derudover kan der tilsættes andre hjælpestoffer for at tilføre mikroemulsionen de ønskede egenskaber, f.eks. co-solvent til at øge den afrensende effekt, syre eller base til at indstille pH, fortykningsmiddel, kompleksdanner til metalioner og parfume.

2. Litteratursøgning

Den indledende fase af projektet har bestået i studier af såvel den videnskabelige litteratur som patentlitteraturen. Den videnskabelige litteratur giver en overordnet viden om mikroemulsioner, men er ikke praktisk orienteret i sin tilgang. Patentlitteraturen er vigtigst, da den både illustrerer muligheder, som kan bruges som udgangspunkt for formulering af nye produkter, og sætter begrænsninger i forhold til processer, markeder og råvarer.

Mikroemulsioner er ikke nogen ny opfindelse/opdagelse, og anvendelse og fremstilling af mikroemulsioner er da også blevet flittigt patenteret. En søgning på "microemulsion" eller "microemulsions" i kravene i den amerikanske patentdatabase (www.uspto.gov) giver 1523 resultater (ultimo maj 2014), hvoraf de ældste er fra 1971. Patentlitteraturen bærer præg af, at mikroemulsioner finder anvendelse til andet end afrensning, men afrensning er et af de største anvendelsesområder.

Der blev primært søgt og fundet amerikanske patenter. Der blev også søgt efter internationale patenter på dk.espacenet.com, men kun i få tilfælde blev der identificeret patenter, som ikke også var udstedt/ansøgt i USA.

Patenterne var meget forskellige: nogle var meget brede i deres anvendelsesmuligheder og sammensætning, mens andre beskrev meget specifikke komponenter og var beregnet til et snævert formål.

Patenterne blev screenet baseret på titel og kravene, hvilket efterlod godt 50 patenter, som blev studeret nærmere. Patenterne gav idéer til råvarer, som kunne afprøves og samtidig vurderedes det, at patenterne ikke satte meget restriktive begrænsninger for at kunne udvikle en mikroemulsion baseret på standardkomponenter til generel afrensning af hårde overflader, idet patenterne ofte omhandlede meget specifikke komponenter eller processer.

3. Metodologi

3.1 Standardsmuds og farvemåling

Den primære effekt af et resemiddel er selvfølgelig, hvor godt det renser af. Som testsubstrat blev anvendt "standardsmuds" bestående af vaseline, motor- og gearkasseolie, grafit, bentonit samt jernoxid; konsistensen er som indtørret skosvæerte. Standardsmuds er en god model for mange typer olieholdigt og partikulært smuds. Standardsmuds er samtidig svært at rense af og er dermed et godt modelsystem for vanskeligt afrenseligt smuds.

Standardsmudset blev påført hvidmalede stålplader. Når den afrensende effekt af mange formuleringer skal sammenlignes, er det vigtigt at eliminere systematiske fejl og minimere tilfældige fejl. Der viste sig hurtigt nogle udfordringer i den henseende:

- Hvordan påføres smudset i et ensartet lag på den enkelte plade?
- Hvordan påføres smudset i et ensartet lag fra plade til plade?

Forskellige tiltag blev forsøgt for at påføre standardsmudset i et ensartet lag. På grund af konsistensen var det umuligt at trække standardsmudset ud med en applikator. Opslæmning af standardsmudset i hexan og efterfølgende udtrækning med applikator gav heller ikke et tilfredsstillende resultat, idet laget enten blev for tykt (med lav koncentration af hexan) eller blev for ujævnt pga. partiklerne i standardsmudset og mikrostrukturen i den malede plade (ved høj koncentration af hexan). Følgende procedure viste sig at give det bedste resultat:

- 0,5 g standardsmuds blev lagt på pladen
- Smudset blev tværet ud med en serviet til overfladen var visuelt ensartet besmudset



BILLEDE 2
HVIDMALET PLADE PÅFØRT STANDARDSMUDS

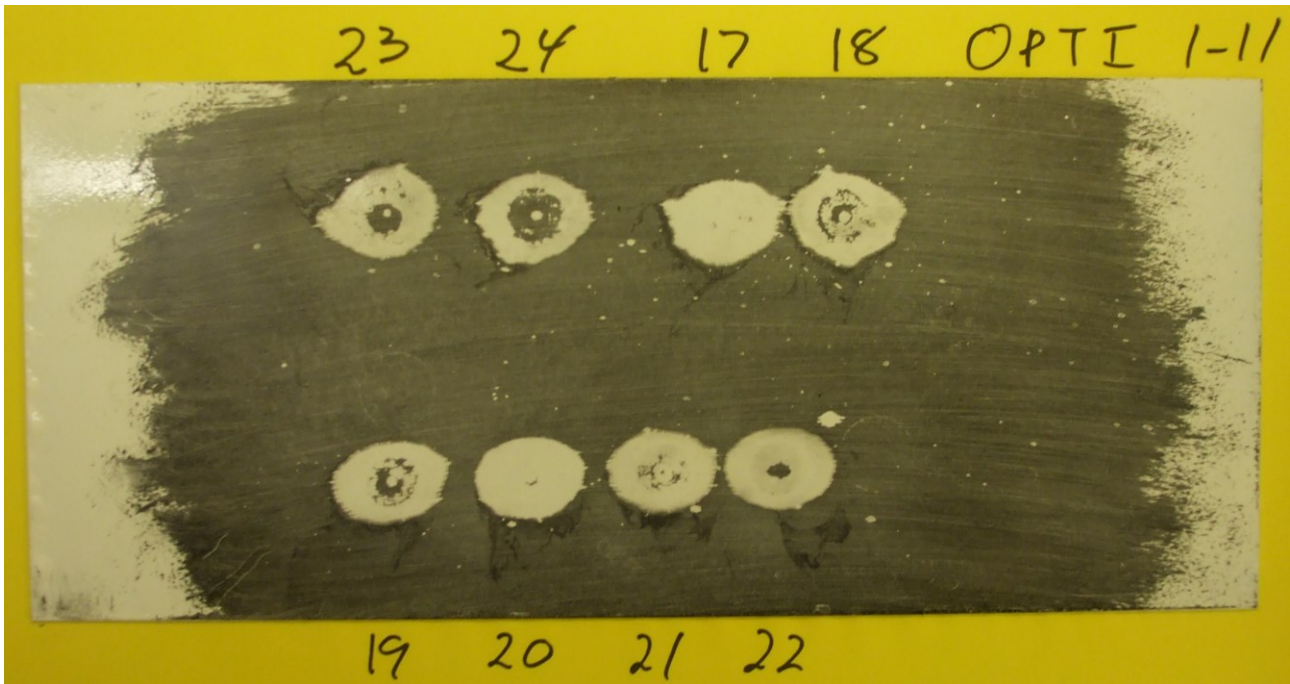
Den næste udfordring var kvantificering af den afrensende effekt. En visuel bedømmelse ville for det første ikke give en tilstrækkelig graduering af de enkelte formuleringers afrensende effekt og for det andet være subjektiv og dermed en potentiel fejlkilde. Det blev derfor besluttet at anvende farvemåling og en RM200QC fra X-rite blev anskaffet. Til bedømmelse af den afrensende effekt blev L-værdien, som er et mål for, hvor mørk eller lys en prøve er, anvendt. L-værdien er en skala fra 0 (sort) til 100 (hvid). I praksis viste det sig, at en hvidmalet plade havde en L-værdi omkring 93, mens en plade med standardsmuds havde en L-værdi omkring 40.

Som et mål for, hvor ensartet den enkelte plade var besmudset og hvor ensartet besmudsningen var fra plade til plade, blev L-værdien målt tre steder på den enkelte plade inden afrensning. Målingerne blev foretaget på den samme plade besmudset 32 gange, i alt 96 målinger. De målte L-værdier lå i intervallet 36-46. Middelværdien af de 32 standardafvigelse for de enkelte plader var 0,92 og aldrig større end 2. Derimod var standardafvigelsen af de 32 middelværdier af de tre L-værdier for den enkelte plade 2,2. Ikke overraskende var der altså større afvigelse i besmudsningsgraden fra plade til plade end inden for den enkelte plade. Det skal understreges, at korrelationen mellem lagtykkelse af standardsmudset og den målte L-værdi ikke er undersøgt. En stor ændring i L-værdi kan altså godt korrelere med en lille ændring i lagtykkelsen (eller omvendt for den sags skyld); der er i hvert fald ingen grund til at forvente en lineær sammenhæng mellem lagtykkelse af smudset og L-værdi. Efterfølgende viste det sig også, at der ikke kunne detekteres en korrelation mellem den besmudsede plades L-værdi inden afrensning og L-værdien målt efter afrensning. Man kunne måske have forventet, at en lavere L-værdi inden afrensning ville resultere i en lavere L-værdi efter afrensning for den samme prøve, men det observeredes ikke, hvilket kunne skyldes en ikke-lineær sammenhæng mellem lagtykkelse og L-værdi.

Følgende procedure blev anvendt til at kvantificere den afrensende effekt på besmudsede plader:

- 150-200 µl prøve blev lagt på pladen med en Finnpiquette – typisk blev der lagt 8 prøver på hver plade
- Prøverne fik lov at ligge på pladen i et givent tidsrum (i starten af forsøgsrækken typisk 5-10 minutter, men efterhånden som formuleringerne blev optimeret blev tiden nedsat til 2-3 minutter)
- Hele pladen blev herefter spulet med vand fra en sprøjtepistol (3 bars tryk), indtil der ikke kunne skylles mere smuds af
- Pladen fik lov til at lufttørre, hvorefter der blev taget billeder som dokumentation og lavet farvemåling på det afrensede område

Der blev ikke anvendt mekanisk afrensning (børste eller klud) for at undgå uensartet mekanisk påvirkning fra gang til gang, som kunne påvirke resultaterne. I Billede 3 ses det, at sprøjtepistolen kun rensede af der, hvor der havde ligget en prøve; en klud eller børste anvendt på hele pladen ville også have rensset delvist af der, hvor der ikke havde ligget en prøve. Af Billede 3 ses det ligeledes, at afrensningen ikke altid var ensartet. Farvemålingen blev derfor foretaget der, hvor afrensningen var dårligst inden for det afrensende område, hvilket som regel var i midten.



BILLEDE 3
EKSEMPEL PÅ ET AFRENSNINGSFORSØG

For at minimere systematiske fejlkilder blev prøverne testet som følger:

- Hver prøve blev lagt på minimum tre forskellige plader for at minimere betydningen af besmudsningsgrad fra plade til plade
- Den enkelte prøve blev lagt forskellige steder på de enkelte plader for at undgå, at uensartet besmudsning (f.eks. i midten i forhold til i siderne eller toppen i forhold til bunden) af den enkelte plade skulle influere måleresultaterne

Den enkelte prøve blev således lagt på pladerne, så følgende betingelser var opfyldt:

- Hver prøve var minimum én gang i øverste række og minimum én gang i nederste række
- Hver prøve var minimum én gang i et af hjørnerne og minimum én gang ind mod midten

Et typisk layout, der blev anvendt, så ud som følger:

PLADE 1	PLADE 2	PLADE 3
1 2 3 4	7 8 1 2	8 7 6 5
5 6 7 8	3 4 5 6	4 3 2 1

En fuldstændig randomisering af, hvordan prøverne blev lagt på pladen, ville være mere kompliceret og dermed give større risiko for forveksling af prøver.

For hvert afrensningsforsøg blev der lavet én måling pr. prøve, således at der for hver prøve blev lavet minimum tre farvemålinger; gennemsnittet af disse tre (eller flere) målinger blev brugt i den videre dataanalyse.

3.2 Asfalt

Asfalt (bitumen) er et meget viskøst produkt, som er umuligt at applicere direkte på en stålplade. Asfalt blev derfor opløst i xylene (10 vægtprocent) og trukket ud med applikator i en tykkelse på 30 µm. Pladen tørrede derefter i minimum et døgn ved stuetemperatur.



BILLEDE 4
ASFALT PÅ HVIDMALET STÅLPLADE

Der ses små variationer i farven på asfaltafret, hvilket skyldes forskelle i lagtykkelsen. Årsagerne til disse forskelle skal findes i måden pladen tørrer op på og små variationer i stålpladens overflade. Prøverne blev lagt på pladen og efter et givent tidsrum (typisk 2-5 minutter) spulet af med sprøjtepistol (3 bars tryk).

På grund af den lange tørretid for pladerne, og da asfaltafrensning er en speciel applikation med smalt anvendelsesområde, blev der ikke udført nær så mange forsøg med afrensning af asfalt som med standardsmuds. Der blev derfor heller ikke anvendt statistisk forsøgsplanlægning og farvemåling, men effektiviteten af formuleringerne blev bedømt visuelt.

3.3 Offsetfarve

Farve til offsettrykning er en tyktflydende pasta. Den er dog ikke mere tyktflydende end, at den kan trækkes ud med en applikator. Det viste sig, at det var muligt at trække farven ud i et jævnt lag med applikator, og at 30 μm var en passende tykkelse til afrensningsforsøg. Offsetfarven blev trukket ud på en ubehandlet stålplade og prøverne lagt ovenpå. Efter et par minutter blev pladerne spulet med sprøjtepistol (3 bars tryk). Den afrensende effekt blev bedømt visuelt.

3.4 Overfladepænding

Til måling af overfladepænding blev anvendt et EasyDyne tensiometer fra Krüss, som var indkøbt til formålet. Målingerne blev udført med den såkaldte Wilhelmy plademethode. Prøverne var termostaterede (omkring 25 °C).

4. Råvarer

4.1 Olie-i-vand-mikroemulsion

Baseret på litteraturen, eksisterende råvarer i firmaet og kendte råvarer i markedet blev en række råvarer udvalgt til afprøvning. I alt blev der identificeret 78 råvarer, som ville være interessante at teste. De 78 råvarer blev inddelt i kategorier alt efter, hvad deres rolle i mikroemulsionen var. Stofferne blev inddelt i de følgende fem kategorier:

Kategori	Antal komponenter
Hydrotrop	5
Solvent	9
Co-solvent	10
Emulgator	20
Co-emulgator	34

TABEL 3
OVERSIGT OVER RÅVARER I DE FORSKELLIGE KATEGORIER

Hydrotroper er stoffer, som ikke i sig selv virker emulgerende, men kan medvirke til at stabilisere emulsioner. Solventer er i dette tilfælde fedtsyreesterne, mens co-solventer dækker over stoffer, som tilsættes i mindre mængder og kan have indvirkning på både stabilitet og afrensende effekt. Emulgatorerne er de overfladeaktive stoffer, der sørger for, at olien kan emulgeres i vandfasen, mens co-emulgatorer er stoffer, der tilsættes i mindre mængder for at stabilisere emulsionen og medvirke til afrensning.

De udvalgte stoffer spænder over mange kemiske stofklasser. Gruppen af basisemulgatorer indeholder ikke-ioniske tensider, mens der blandt co-emulgatorerne var ikke-ioniske, anioniske og kationiske tensider.

Et andet kriterium for udvælgelse af råvarer til afprøvning var, at de ikke måtte give anledning til en skrappe mærkning af produktet end lokalirriterende (Xi) efter de gamle mærkningsregler (præparatdirektivet) og ikke være klassificeret mht. miljøfare. Det bemærkes, at efter den nye CLP-forordning er mange ikke-ioniske tensider klassificeret som ætsende (H318: Forårsager alvorlig øjenskade).

4.2 Vand-i-olie-mikroemulsion

I alt 21 emulgatorer blev undersøgt. De emulgatorer, der er anvendelige til vand-i-olie-mikroemulsioner, er nogle andre end dem, der er gode til olie-i-vand-mikroemulsioner: emulgatorer til vand-i-olie-mikroemulsioner skal være mere lipofile (se Faktaboks om emulgatorer).

5. Forsøgsplanlægning

Ved afprøvning af så mange råvarer er det vigtigt med en god forsøgsplanlægning for at få det fulde udbytte af forsøgene. Til det formål er statistisk forsøgsplanlægning meget anvendelig. Statistisk forsøgsplanlægning er ikke noget, man lige laver i et regneark – det kræver specialiseret software. Efter en afprøvning af flere kommercielt tilgængelige programpakker faldt valget på Design-Expert fra Stat-Ease, Inc. pga. dets brugervenlighed og funktionalitet.

Software som Design-Expert vil foreslå blandinger baseret på matematik uden kendskab til de indgående komponenters egenskaber. Da ikke alle blandinger af hydrotroper, solventer, co-solventer, emulgatorer og co-emulgatorer vil danne en mikroemulsion ved tilsætning af vand, er det nødvendigt at sætte nogle begrænsninger på koncentrationen af de enkelte komponenter, så Design-Expert ikke foreslår blandinger, hvor f.eks. forholdet mellem emulgator og solvent er for lavt til, at al solventet kan emulgeres. Som retningslinje for de individuelle koncentrationer blev et eksisterende produkt, ESTISURF™ CM01, udvalgt. ESTISURF™ CM01 indeholder følgende komponenter:

Vand	Emulgator 1	Co-emulgator	Solvent
	Emulgator 2	Hydrotrop	Co-solvent 1
	Emulgator 3		Co-solvent 2

TABEL 4
SAMMENSÆTNING AF ESTISURF™ CM01

ESTISURF™ CM01 indeholder mindre end 10% vand, som er nødvendig for at binde produktet sammen, da det også indeholder ladede stoffer. Det er vigtigt at understrege, at ESTISURF™ CM01 ikke er en mikroemulsion, men en blanding af stoffer – det er først ved tilsætning af vand, at der dannes en mikroemulsion.

Ved at vælge et eksisterende produkt som basis for udviklingsarbejdet opnås, udover et udgangspunkt for formuleringen, at de nye formuleringer kan holdes op mod et eksisterende produkt. Målet for udviklingsarbejdet bliver dermed at udvikle et produkt, som er bedre til at afrense standard-smuds end ESTISURF™ CM01, der i forvejen er et effektivt produkt. Samtidig må det ikke gå ud over stabiliteten, og det nye produkt skal have tekniske egenskaber, der tilfredsstillter kundernes behov og forventninger.

Hydrofil-lipofil balance (HLB)

HLB (hydrofil-lipofil balance) er et mål for, hvor lipofil eller hydrofil en emulgator er. Skalaen går fra 0-20. HLB beregnes ved at dividere massen af den hydrofile del af molekylet (f.eks. polyoxyethylen-kæden i ikke-ioniske tensider) med den totale masse af tensidet og gange resultatet med 20. $HLB < 10$ indikerer, at emulgatoren er olieopløselig og god til at danne vand-i-olie emulsioner, mens $HLB > 10$ indikerer, at emulgatoren er vandopløselig og god til at danne olie-i-vand emulsioner. Man antager sædvanligvis, hvilket viser sig i praksis at holde stik, at HLB er en lineær funktion af de indgående emulgatorer i en blanding af emulgatorer. Således kan en blanding af en emulgator med høj HLB og en med lav HLB give en blanding svarende til en enkelt emulgator med mellem HLB. Praktisk erfaring viser, at blandinger af emulgatorer med en given HLB virker bedre end en enkelt emulgator med samme HLB.

HLB er oprindeligt kun defineret for ikke-ioniske tensider, men der findes formler til beregning af HLB af ioniske tensider. Ifølge disse formler kan HLB for ioniske tensider godt overstige 20.

Det viste sig hurtigt, at forsøget måtte indskrænkes, da det ikke ville være muligt at teste alle 78 råvarer, først og fremmest fordi det ville give et uoverstigeligt antal forsøg, og dernæst fordi Design-Expert ikke kan håndtere mere end 50 komponenter. Listen over råvarer blev derfor gennemgået med henblik på at fjerne de råvarer, som ud fra kendskab til deres egenskaber måtte formodes at være egnede til specielle formål (f.eks. afrensning af polymerer) og ikke til generel afrensning. Det gav anledning til en nettoliste med følgende antal komponenter (emulgatorerne blev behandlet for sig som beskrevet senere):

Kategori	Antal komponenter
Hydrotrop	5
Solvent	6
Co-solvent	5
Co-emulgator	21

TABEL 5
NETTOLISTE OVER TESTEDE RÅVARER

Selv med dette indskrænkede felt af potentielle kandidater måtte forsøget deles op i mindre bidder, idet Design-Expert kun kan håndtere 24 komponenter, hvis der skal undersøges for vekselvirkninger mellem komponenter (de 50 komponenter nævnt ovenfor gælder kun, når der ikke skal undersøges for vekselvirkninger mellem komponenter (kaldet screening), idet det kræver væsentlig flere forsøg, når der skal undersøges for vekselvirkninger, hvilket sætter en begrænsning på antallet af komponenter, der kan undersøges). Selv med 24 komponenter ville det give et meget stort antal forsøg, hvis der også skulle undersøges for vekselvirkninger. Det blev derfor besluttet at undersøge hver kategori for sig og ikke undersøge for vekselvirkninger mellem komponenter inden for samme kategori. Dermed risikerer man at overse nogle vigtige vekselvirkninger og dermed ikke at udvikle det optimale produkt, men det er den eneste praktisk gennemførlige vej, når så mange komponenter skal testes i så komplekst et produkt. Efter at have screenet hver kategori for sig blev den eller de bedste komponenter fra hver kategori udvalgt og blev herefter testet for at finde den optimale koncentration af de enkelte komponenter.

6. Olie-i-vand-mikroemulsion

En olie-i-vand-mikroemulsion er velegnet til rengøring af vanskeligt afrensbare typer smuds, som hovedsageligt består af organiske materialer f.eks. olie og fedt.

De formuleringer, der blev fremstillet til brug i rensetest, er ikke mikroemulsioner, men koncentreter der ved tilsætning af vand danner mikroemulsioner. En typisk fremgangsmåde ved testning af formuleringerne var at fortynde 30% koncentrat med 67% vandhanevand og 3% Trilon M (en 40% vandig opløsning af natriumsaltet af methylglycindieddikesyre), der fungerer som kompleksbinder af salte i vandet. Denne 30% fortynding kunne så fortyndes yderligere til en passende koncentration, således at der viste sig en forskel mellem prøverne: ved høje koncentrationer kunne alle prøverne f.eks. vise sig at være gode, mens de ved meget lave koncentrationer alle var dårlige – ved en passende fortynding kunne der derimod skelnes mellem effektive og mindre effektive formuleringer.

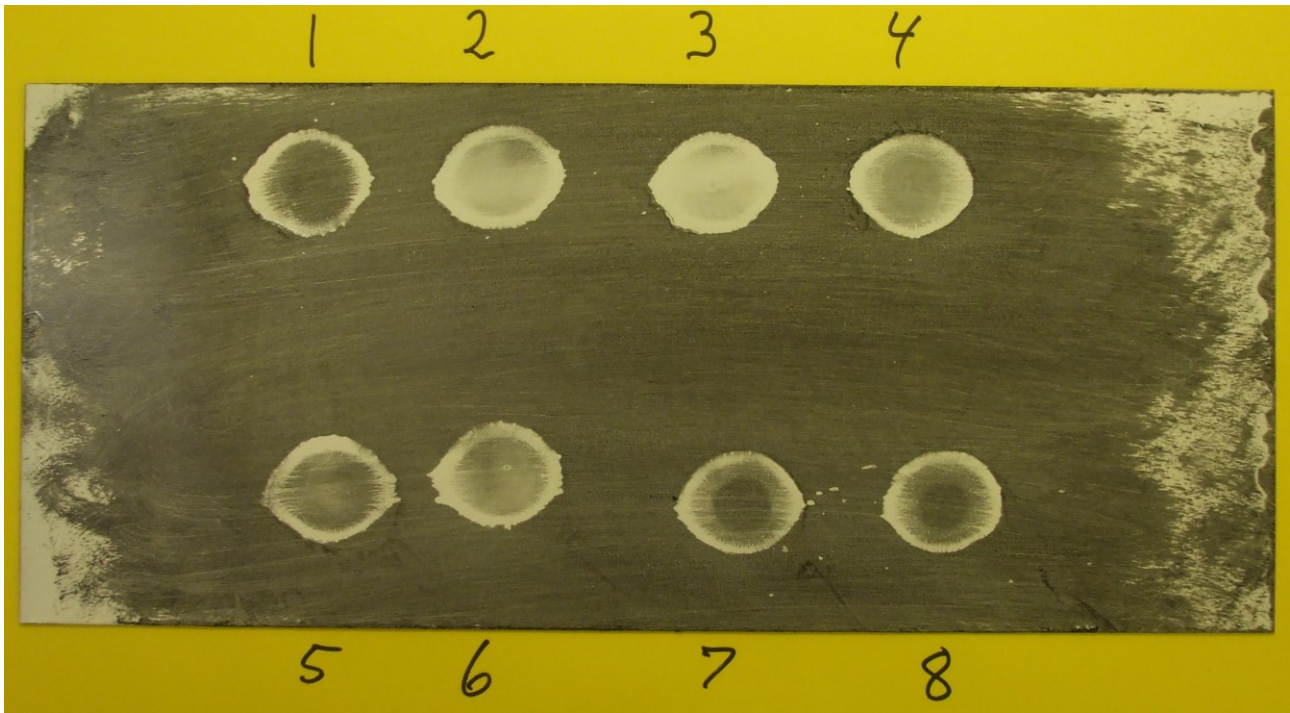
6.1 Afrensning af standardsmuds

Som nævnt under Forsøgsplanlægning blev de enkelte kategorier screenet hver for sig for at gøre antallet af forsøg håndterbart. I et forforsøg blev udvalgt de emulgatorer, der i kemisk struktur lignede de emulgatorer, der i forvejen indgår i ESTISURF™ CM01, som Esti Chem A/S allerede i dag markedsfører. Der blev herefter lavet formuleringer baseret på ESTISURF™ CM01, hvor disse emulgatorer erstattede de tre emulgatorer i ESTISURF™ CM01 i samme koncentration og med samme HLB-værdi, som blandingen i ESTISURF™ CM01 havde. Nogle af disse emulgatorer viste sig at kræve en højere koncentration for at være i stand til at danne en stabil mikroemulsion. Resultatet af screeningen af emulgatorer var, at der ikke var den store forskel på emulgatorerne i deres evne til at rense standardsmuds af, og det blev derfor besluttet at fortsætte med de tre emulgatorer, der i forvejen blev anvendt i ESTISURF™ CM01.

Den næste kategori, der blev screenet, var den store gruppe af co-emulgatorer. Hver co-emulgator blev testet i to koncentrationer, hvilket gav 42 prøver. Ved at undersøge hver co-emulgator i to koncentrationer kunne det afgøres, om co-emulgatoren havde en positiv eller negativ indflydelse på den afrensende affekt. Herudover blev der fremstillet fem såkaldte 'center points', som er blandinger af de 42 formuleringer med co-emulgatorer i samme forhold; grunden til, der er fem ens formuleringer, er, at Design-Expert bruger dem til at bestemme usikkerheden i forsøget.

Det stod hurtigt klart, at co-emulgatoren havde en stor effekt på, hvorvidt mikroemulsionen var stabil eller ej. Således var otte ud af de 43 forskellige formuleringer ustabile (de skilte ad i to faser) i en 30% fortynding, mens kun hver tredje (14) var stabile, når der blev fortyndet yderligere til 15%. Derfor blev det besluttet at teste prøverne ved 30%, selvom det er en høj koncentration; de otte prøver, der var ustabile, blev rystet kraftigt, lige inden de blev lagt på den besmudsede plade.

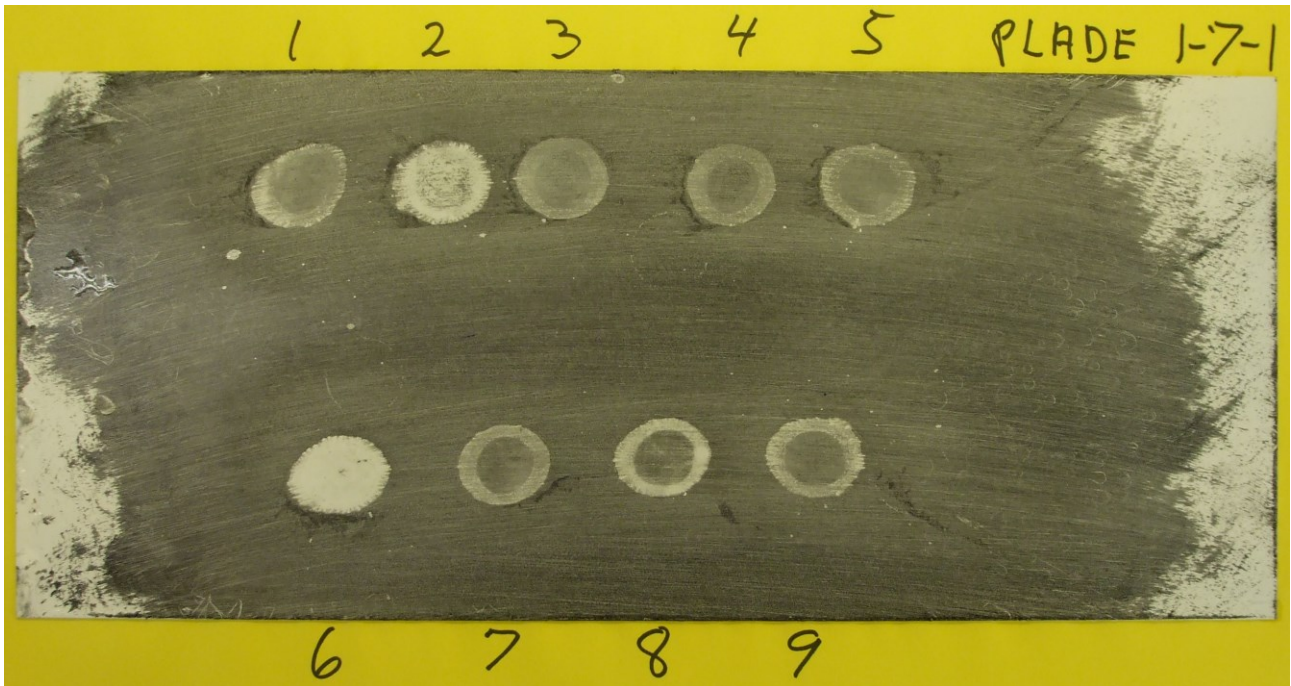
Selvom man måske kunne have forventet, at alle prøver ville klare sig godt i den høje koncentration, så viste det sig, at der var stor forskel i den afrensende effekt. I Billede 5 ses det f.eks., at formulering nr. 3 klarede opgaven godt, mens formulering nr. 1 var dårlig til at rense af.



BILLEDE 5
EKSMPEL PÅ EFFEKT AF CO-EMULGATORER (30% FORTYNDING)

Det viste sig, at de formuleringer, der rensede godt af, samtidig også gav stabile formuleringer. De seks co-emulgatorer, der klarede sig bedst, blev testet ved større fortynding og samtidig blev der lavet nye formuleringer, hvor de seks co-emulgatorer indgik med både højere og lavere koncentrationer end i de oprindelige formuleringer. Alle disse forsøg resulterede i, at to co-emulgatorer, hvoraf den ene i forvejen indgik i ESTISURF™ CM01, blev udvalgt til de efterfølgende forsøg.

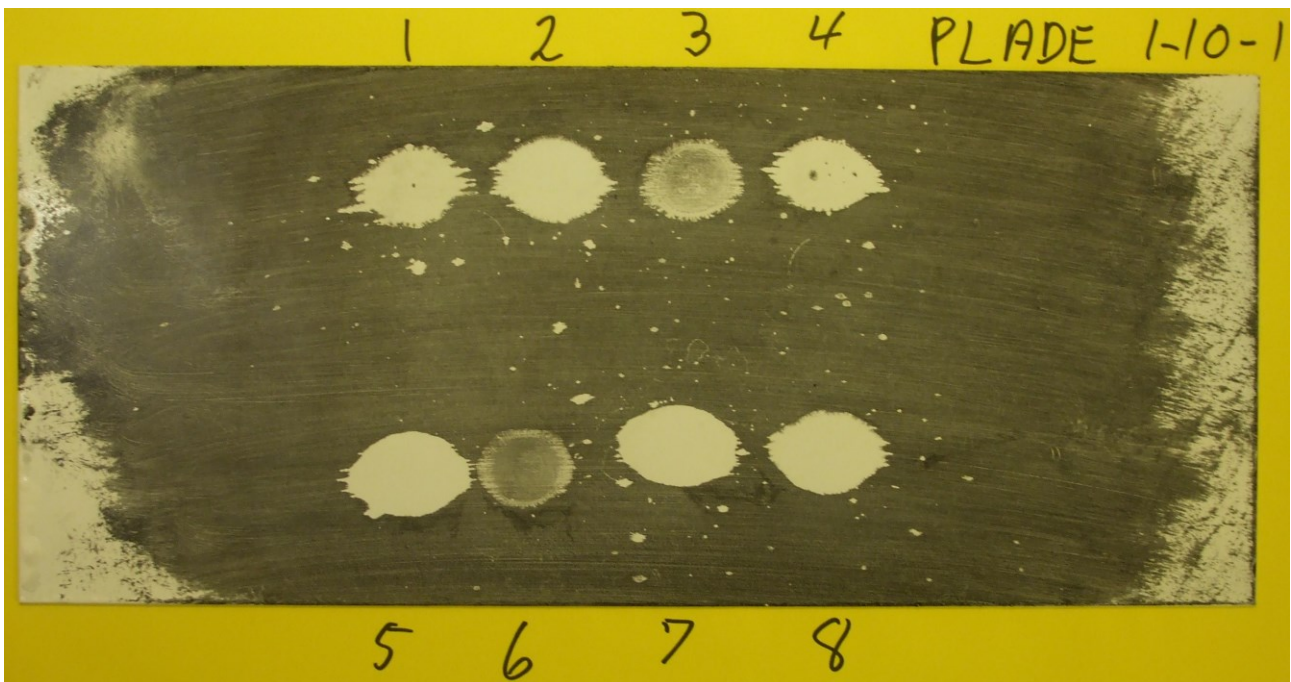
Herefter blev de seks solventer testet. Det var ikke muligt at danne stabile mikroemulsioner med de to mest polære fedtsyreestere (det ville muligvis have krævet nogle andre emulgatorer), og de blev derfor udeladt. Blandt de fire tilbageværende fedtsyreestere var der forskel på, i hvilke koncentrationer de ville danne en stabil mikroemulsion med den givne mængde emulgator, og der blev derfor valgt et snævert koncentrationsinterval, der sikrede, at mikroemulsionerne var stabile. Også solventet viste sig at have en stor betydning for den afrensende effekt (Billede 6). To formuleringer klarede sig bedre end de øvrige: nr. 2 og 6. Disse to formuleringer indeholdt det samme solvent i to forskellige koncentrationer som ESTISURF™ CM01. De tre andre solventer var alle mere apolære end det bedste solvent.



BILLEDE 6
EKSEMPEL PÅ EFFEKT AF SOLVENTER (10% FORTYNDING)

De fem co-solventer blev derefter testet. Her viste det sig, at der ikke var den store forskel på de fem co-solventer. Det blev derfor besluttet at gå videre med de to co-solventer, der i forvejen blev anvendt i ESTISURF™ CM01, idet disse to ikke er mærkningspligtige i modsætning til nogle af de andre testede co-solventer.

Som den sidste kategori blev de fem hydrotroper testet. To af de fem hydrotroper var ikke i stand til at danne en stabil mikroemulsion og måtte udelades.



BILLEDE 7
EKSEMPEL PÅ EFFEKT AF HYDROTROPER (10% FORTYNDING)

I Billede 7 er vist resultatet af forsøgene med hydrotroper. Prøve 3 og 6 indeholdt den hydrotrop, der anvendes i ESTISURF™ CMO1, i to forskellige koncentrationer. Prøve 5 og 7 klarede sig bedst og svarer til en anden hydrotrop. Denne hydrotrop var dog ikke så god til at stabilisere mikroemulsionen, idet koncentratet indeholdt bundfald ved høj koncentration af hydrotrophen, og en 10% fortynding i vand var ustabil ved lav koncentration af hydrotrophen. Det blev derfor besluttet at gå videre med den tredje hydrotrop (prøve 1 og 4 – prøve 2 og 8 er de såkaldte 'center points'), som er kemisk meget tæt beslægtet med hydrotrophen i prøve 3 og 6, men alligevel var meget bedre til at rense af.

Resultatet af screeningsforsøgene blev, at 10 komponenter (inklusive vand) blev udvalgt til de videre forsøg. I forhold til ESTISURF™ CMO1 var der tale om, at hydrotrophen var en anden, og at en ekstra co-emulgator skulle testes. Til det videre arbejde med optimering af koncentrationerne af de enkelte komponenter blev der valgt nogle ret snævre koncentrationsintervaller for nogle af komponenterne for ikke at risikere, at for mange af formuleringerne ville give ustabile mikroemulsioner og dermed ødelægge dataanalysen. Risikoen ved den fremgangsmåde var, at man ikke ville finde de optimale koncentrationer, hvis de lå uden for koncentrationsintervallerne.

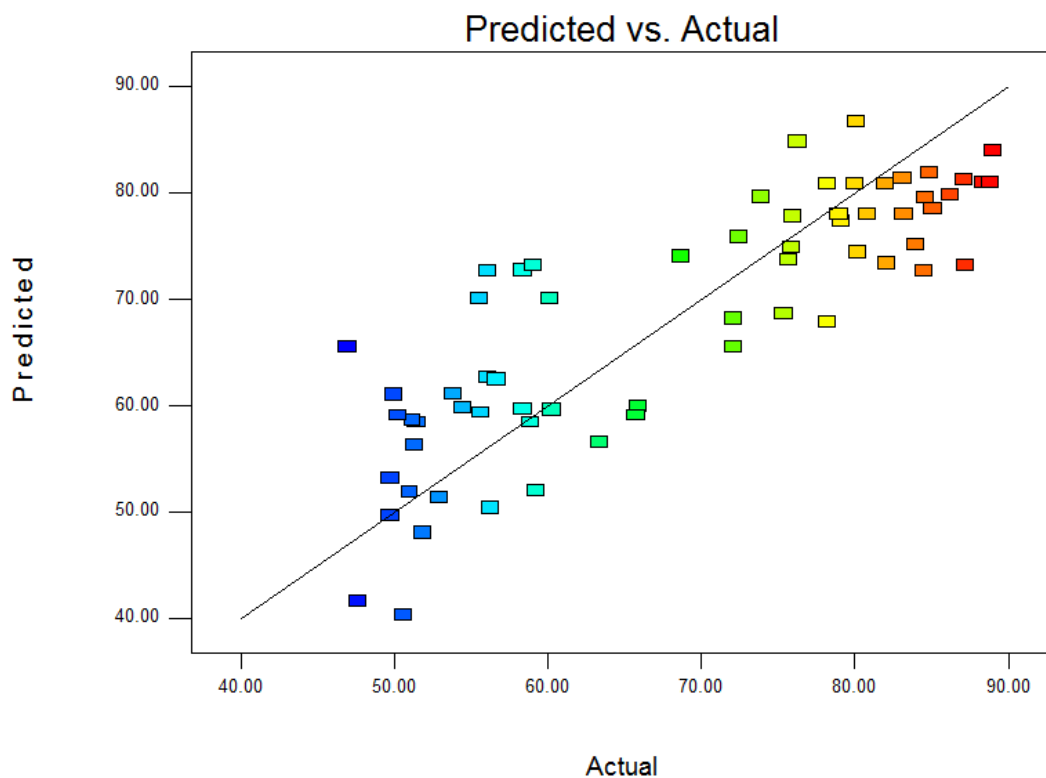
Til brug for optimering af sammensætningen skulle der fremstilles 65 prøver, hvoraf de 10 var parvist ens, så der i alt var 60 unikke formuleringer. Grunden til, der skulle laves så mange prøver, var, at det dermed ville være muligt at opstille en model for den afrensende effekt, som indeholdt vekselvirkninger mellem de enkelte komponenter i modsætning til de indledende screeninger. At det at medtage vekselvirkninger medfører mange flere eksperimenter ses af, at hvor screening af de 21 co-emulgatorer krævede 43 unikke formuleringer, så skulle der altså fremstilles 60 unikke formuleringer for at optimere koncentrationerne af 10 komponenter.

Af de 60 unikke formuleringer var der kun en, som ikke gav en stabil mikroemulsion, og den blev derfor ikke testet. Selvom det var muligt at undersøge for vekselvirkninger mellem komponenter, så viste dataanalysen, at vekselvirkningerne ikke var signifikante og at den afrensende effekt kunne beskrives som en lineær funktion af de enkelte komponenter:

$$L = -0.0083 \cdot A - 0.34 \cdot B + 1.14 \cdot C + 1.41 \cdot D + 0.74422 \cdot E + 4.59 \cdot F + 0.32 \cdot G + 0.89 \cdot H - 2.00 \cdot J - 0.43 \cdot K$$

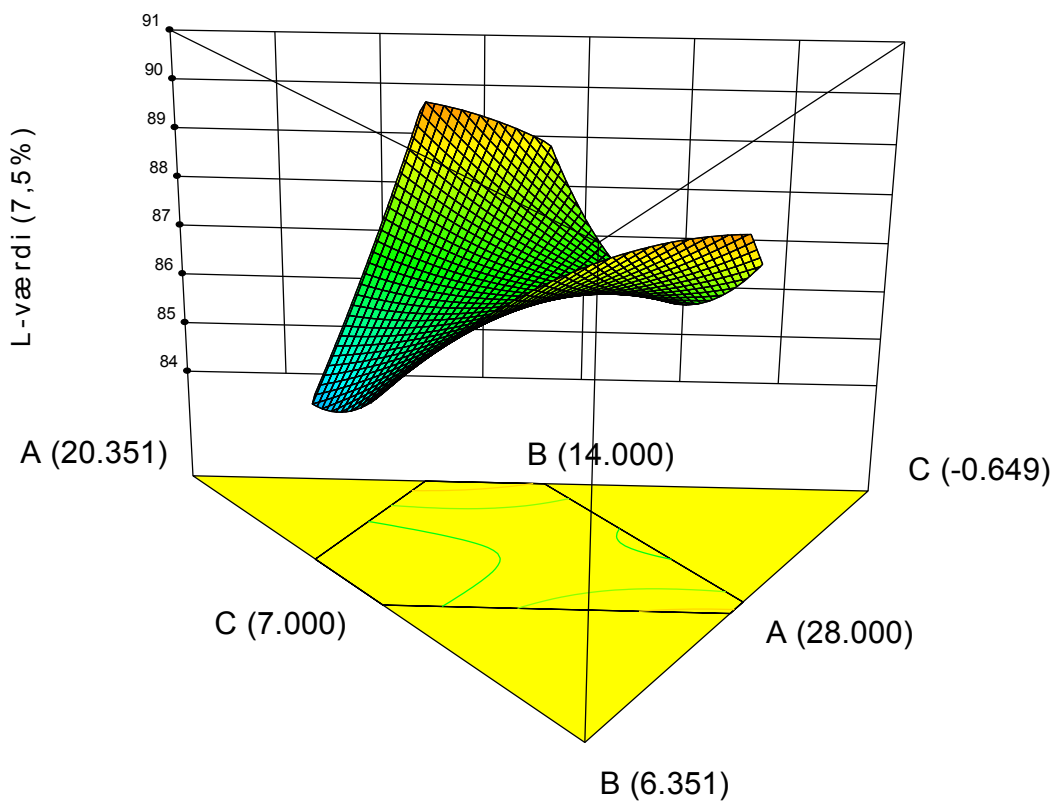
hvor L er målet for den afrensende effekt (se under Standardsmuds og farvemåling) og A-K er de indgående komponenter.

I Billede 8 er vist sammenhængen mellem modellens beregnede L-værdier og de faktisk målte L-værdier. Det ses, at koncentrationen af de enkelte komponenter har stor betydning, idet nogle prøver (de blå) næsten ikke renses af, mens andre (de røde) næsten får renses helt i bund. Medtages vekselvirkningsleddene i modellen, fås selvfølgelig en meget bedre overensstemmelse mellem de prædikterede og de målte L-værdier, fordi der så vil være flere parametre i modellen. Som nævnt ovenfor var ingen af vekselvirkningsleddene signifikante, og de blev derfor ikke medtaget i modellen.



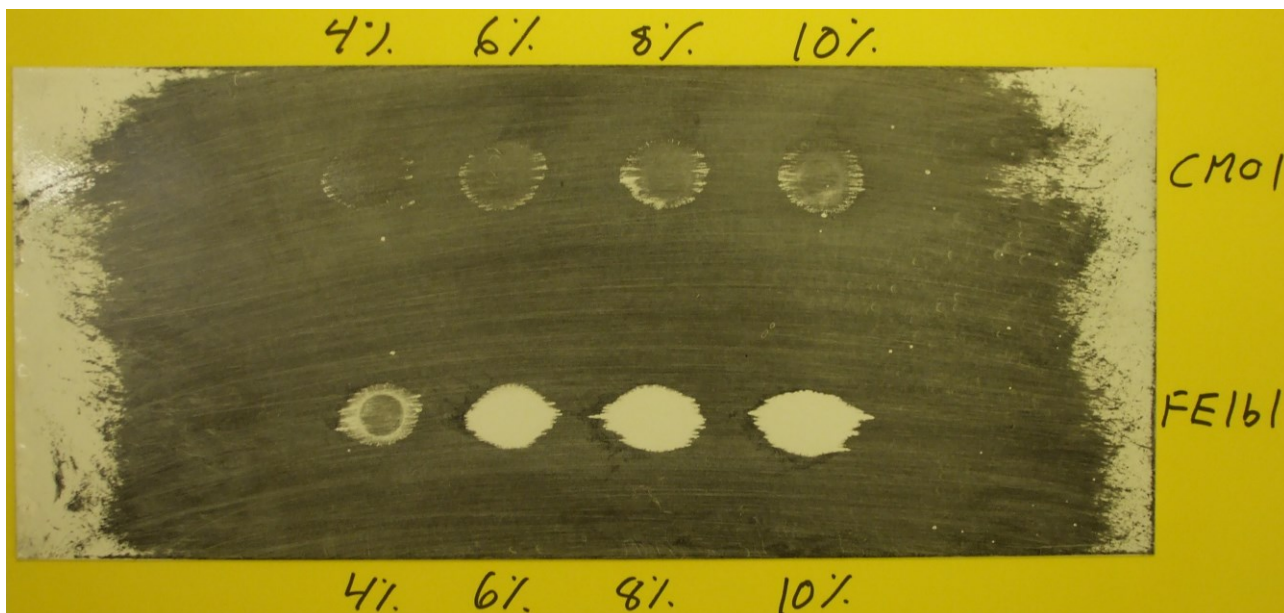
BILLEDE 8
PRÆDIKERET L-VÆRDI VS. MÅLTE L-VÆRDI FOR MODELLEN OPSTILLET AF DESIGN-EXPERT

Baseret på Billede 8 er det nemt at udpege den formulering, der klarede afrensningen bedst. Men med den opstillede model er det også muligt at beregne den sammensætning som ifølge modellen vil give den bedste afrensning. Ud af modellen kan man se, at fire komponenter (A, B, J og K) har en negativ effekt på afrensningen, mens de øvrige komponenter har en positiv effekt (inden for de koncentrationsgrænser som modellen dækker). Der blev derfor lavet yderligere et eksperiment, hvor koncentrationen af fem komponenter blev varieret i et større interval, mens koncentrationen af de andre komponenter blev holdt konstant for ikke at få for stort et antal prøver, der skulle fremstilles og afprøves (der blev lavet 18 formuleringer). Dette forsøg viste, at det var muligt at lave en mikroemulsion, som var stabil uden for de snævre grænser, der blev anvendt i det første forsøg. Modellen, der kunne opstilles for den afrensende effekt, var kvadratisk, dvs. den indeholdt vekselvirkningsled. I Billede 9 er vist variationen i L-værdi som funktion af sammensætningen af tre af de fem komponenter (koncentrationen af de to andre komponenter kan varieres interaktivt i Design-Expert). Ud fra denne figur er det muligt at vælge den formulering, der giver den bedste afrensning. Alternativt kan man i Design-Expert numerisk finde den sammensætning, hvor L er maksimal.



BILLEDE 9
 MODEL FOR L-VÆRDI I FORSØGET, HVOR FEM KOMPONENTER BLEV VARIERET

Produktet fik det foreløbige navn ESTISURF™ FE1b1. I forhold til ESTISURF™ CM01, som det byggede på, er tre af komponenterne blevet skiftet ud, og mængden af de øvrige komponenter er ændret. Virkningen på den afrensende effekt er markant, som illustreret i Billede 10:



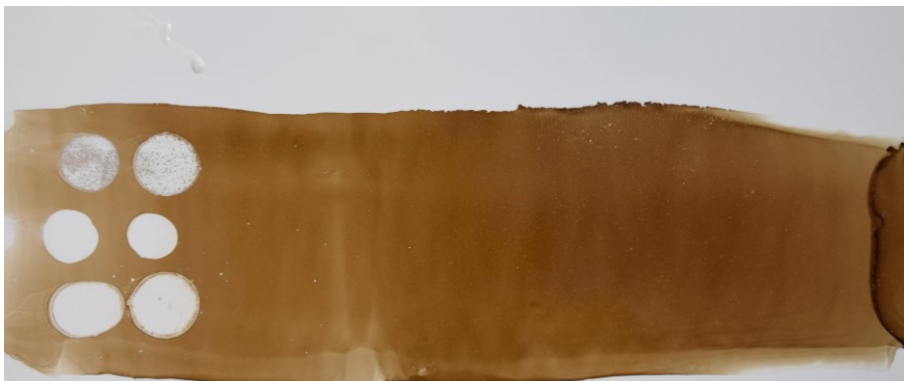
BILLEDE 10
 SAMMENLIGNING AF DET EKSISTERENDE PRODUKT ESTISURF™ CM01 MED DET EKSPERIMENTELLE PRODUKT ESTISURF™ FE1b1 I FORSKELLIGE FORTYNDINGER

ESTISURF™ CM01 er et effektivt produkt, som anvendes til en række formål. Det er dog tydeligt, at den nye formulering ESTISURF™ FE1b1 er meget bedre til at rense standardsmuds af end det eksisterende produkt, og at det kan anvendes i en meget større fortynding.

ESTISURF™ FE1b1 viste sig dog ikke at have den ønskede temperaturstabilitet, og der blev derfor foretaget små justeringer i mængden af de indgående komponenter. Det endelige kommercielle produkt fik navnet ESTISURF™ MF10.

6.2 Afrensning af asfalt

ESTISURF™ MF10 blev sammenlignet med to eksisterende produkter (ESTISURF™ CM01 og ESTISURF™ MF2) i forhold til afrensning af asfalt.



BILLEDE 11
AFRENSNING AF ASFALT. ØVERST ESTISURF™ MF10, I MIDTEN ESTISURF™ MF2 OG NEDERST ESTISURF™ CM01

Hvor ESTISURF™ MF10 var bedre end ESTISURF™ CM01 på standardsmuds, er det omvendt på asfalt. Det viser, at det er svært at lave et produkt, der kan klare alle typer smuds.

6.3 Effekt af overfladespænding

Undervejs i udviklingsarbejdet blev overfladespændingen af en række formuleringer målt og sammenlignet med eksisterende produkter for at se, om den afrensende effekt kunne korreleres med overfladespændingen, og overfladespændingen dermed anvendes til optimering af formuleringer. Fortyndinger af 1% koncentrat i vand blev målt. Forsøgene viste, at overfladespændingen for både eksperimentelle formuleringer og eksisterende produkter var omkring 27 mN/m ved $24,3 \pm 0,2$ °C, selvom afrensningseffektiviteten varierede betydeligt. Det kunne forventes, at formuleringer med meget lav overfladespænding ville være bedre til at penetrere smudset og dermed rense af, men der viste sig ikke at være denne sammenhæng i praksis. Variationen i overfladespænding mellem formuleringerne var så lille, at overfladespændingen i praksis var svær at bruge til optimering af formuleringerne.

7. Vand-i-olie-mikroemulsion

Vand-i-olie-mikroemulsioner kan anvendes steder, hvor man i dag bruger organiske opløsningsmidler tilsat lidt emulgator til afrensning. Det kunne f.eks. være til afrensning af trykfarve i trykkeribranchen, afrensning af asfalt eller affedtning i metalindustrien, byggebranchen m.fl.

7.1 Afrensning af offsetfarve

I offsettryk påføres en trykplade farve, som herefter overføres til en gummibeklædt valse. Fra den gummibeklædte valse overføres farven til papiret. Billedet overføres til trykpladen ved at fjerne belægningen. Med jævne mellemrum renses trykplade og valser. Hertil anvendes traditionelt organiske opløsningsmidler, da farver til offsettryk er olieopløselig.

Udover farve er der også papirstøv, som skal fjernes. Papirstøv fjernes nemmest med vand, som befugter papirstøvet. Det er derfor oplagt at anvende en mikroemulsion til at fjerne den olieopløselige farve og papirstøvet i samme ombæring. Olie-i-vand-mikroemulsioner er erfaringsmæssigt ikke gode til at fjerne trykfarven og vand-i-olie-mikroemulsioner kunne derfor være et alternativ.

Belægningen på trykpladerne fjernes nemt af en række kemikalier. Derfor kan en række af de co-solventer og co-emulgatorer, der ellers kunne anvendes til at stabilisere mikroemulsionen, ikke bruges, da de ville ødelægge trykpladen. Der blev derfor forsøgt at lave en stabil mikroemulsion udelukkende bestående af oliephase, vandfase og emulgatorer, og altså uden alle de hjælpestoffer der blev anvendt til olie-i-vand-mikroemulsionerne.

Der eksisterede ikke i Esti Chem A/S vand-i-olie-mikroemulsioner baseret på fedtsyreestere, og udviklingsarbejdet måtte derfor begynde fra bunden. I modsætning til udviklingsarbejdet med olie-i-vand-mikroemulsioner, der tog udgangspunkt i den afrensende effekt, tog udviklingsarbejdet med vand-i-olie-mikroemulsioner udgangspunkt i at få fundet en emulgatorsammensætning, der var i stand til at emulgere en vis mængde vand og først derefter tjekke evnen til at rense af. Enogtyve emulgatorer blev udvalgt baseret på en viden eller formodning om, at de var gode til at danne vand-i-olie-emulsioner. Statistisk forsøgsplanlægning med 21 komponenter ville give et uoverstigeligt antal formuleringer, der skulle laves. Emulgatorerne blev derfor screenet ved at undersøge deres opløselighed i fedtsyreesterne, idet det antoges, at en emulgator, der var opløselig i oliefasen, også ville være god til at danne vand-i-olie-mikroemulsioner.

Bancrofts regel

Den fase, som emulgatoren er mest opløselig i, udgør den kontinuerte fase.

Bancrofts regel er opkaldt efter den amerikanske kemiker Wilder Dwight Bancroft (1867 - 1953). I modsætning til hvad man intuitivt kunne forvente, er det altså ikke den fase, der er mest af, der er den kontinuerte fase, men det afhænger af emulgatoren, hvad der bliver den kontinuerte fase, og hvad der bliver den dispergerede fase. Et klassisk eksempel er mayonnaise, der er en olie-i-vand-emulsion, selv om den indeholder omkring 80% olie. Sammenhængen med HLB er tydelig (se Faktaboks om HLB side 21): emulgatorer med lavt HLB er lipofile (og kan derfor forventes at være olieopløselige) og er også kendt for at danne vand-i-olie-emulsioner, og omvendt for emulgatorer med højt HLB. Bancrofts regel er ikke uden undtagelser og er mere en tommefingerregel end en lovmæssighed.

Den indledende screening reducerede antallet af emulgatorer til 13, som enten var helt eller næsten helt opløselige i oliefasen i en koncentration på 10%. Til en opløsning af disse 13 emulgatorer samt blandinger af dem (i henhold til et forsøgsdesign i Design-Expert) blev tilsat lidt vand. Ingen af formuleringerne indeholdende en enkelt emulgator var i stand til at emulgere særligt meget vand. Formuleringer indeholdende en blanding af alle emulgatorer (53,8% af en emulgator og 3,85% af hver af de andre 12) kunne heller ikke emulgere særligt meget vand på nær to, som begge indeholdt 53,8% af en anionisk emulgator. Disse to emulgatorer blev herefter hver især blandet 1:1 enkeltvis med en stribe andre emulgatorer, hvorefter evnen til at emulgere vand blev bedømt. Det førte til identifikation af to ikke-ioniske emulgatorer, som i kombination med de anioniske emulgatorer, lod til at være gode til at emulgere vand.

En forsøgsrække med disse fire emulgatorer blev sat op i Design-Expert, hvilket gav 15 formuleringer. Evnen til at emulgere vand blev bedømt ved gradvist at tilsætte mere og mere vand, indtil mikroemulsionen skilte ad i to faser. Det viste sig, at det ikke var muligt at opstille en statistisk signifikant model for mængden af emulgeret vand og dermed foreslå en formulering, der kunne emulgere meget vand. Fire af de 15 fremstillede formuleringer viste sig dog at være gode til at emulgere vand, og der blev derfor arbejdet videre med disse.

Da afrensningen af trykkermaskiner foregår med dyser, er det vigtigt, at viskositeten af rensesvæsken ikke er for høj. Viskositeten af de fire formuleringer blev målt, og to viste sig at have en lavere viskositet end de to andre. Det viste sig også, at jo mere vand, der blev emulgeret, jo højere blev viskositeten. Det blev derfor besluttet at holde mængden af emulgeret vand på 15%. De to formuleringer blev herefter sammenlignet med tre andre produkter/formuleringer i forhold til deres evne til at rense offsetfarve af en stålplade. De tre andre produkter/formuleringer var:

- Et konkurrentprodukt, som er en mikroemulsion baseret på organisk opløsningsmiddel (hydrocarbon-baseret)
- En blanding af fedtsyreestere tilsat 3% emulgator
- Organisk opløsningsmiddel (hydrocarbonbaseret) tilsat 3% emulgatorpakke (ESTISURF™ A5)



BILLEDE 12
AFRENSNING AF OFFSETFARVE. DE TO AFRENSEDE FELTER YDERST TIL VENSTRE ER DE TO MIKROEMULSIONER, I MIDTEN KONKURRENT-
PRODUKTET, DERNÆST FEDTSYREESTERE TILSAT 3% EMULGATOR OG YDERST TIL HØJRE 3% A₅ I ORGANISK OPLØSNINGSMIDDEL

De to mikroemulsioner gør det godt og er i hvert fald ikke dårligere end andre løsninger til afrensning af offsetfarve. Fordelen ved mikroemulsionerne er, at de ikke indeholder organiske opløsningsmidler, med de ulemper som disse giver (se Faktaboks om organiske opløsningsmidler side 9). Billede 12 viser også tydeligt, at en mikroemulsion baseret på fedtsyreestere er bedre til at rense af end fedtsyreestere tilsat lidt emulgator. Fedtsyreestere med emulgator kan ikke konkurrere med organisk opløsningsmiddel indeholdende emulgator i effektivitet og er samtidig også en dyrere løsning.

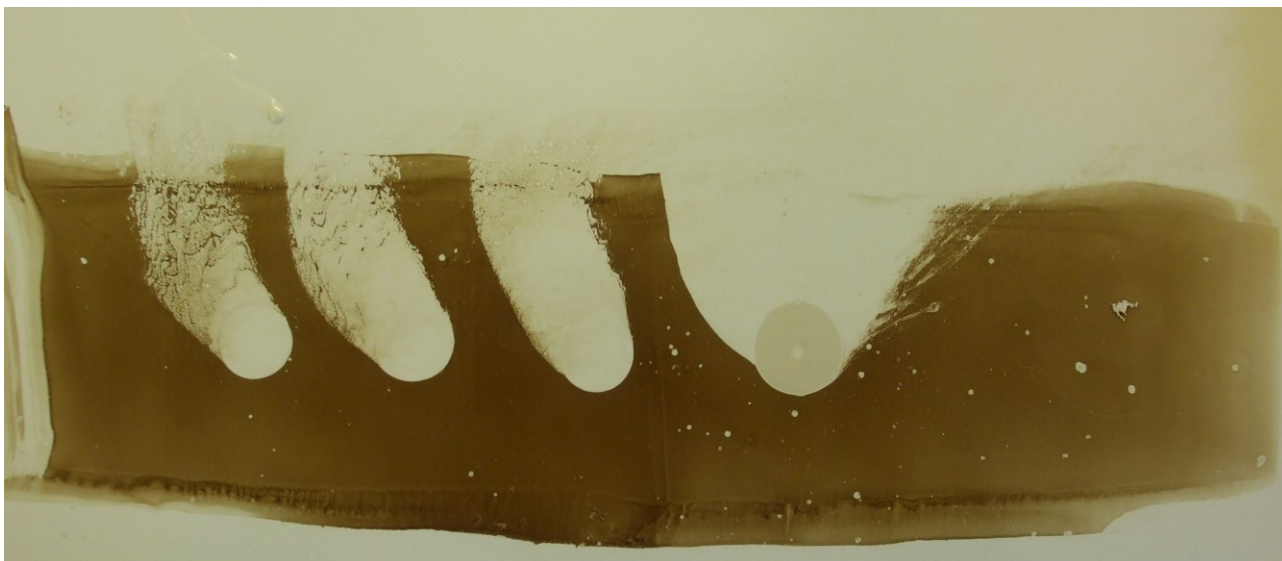
Overfladespændingen af de to mikroemulsioner og de to opløsningsmiddelbaserede produkter blev målt. De to opløsningsmiddelbaserede produkter havde begge en overfladespænding på 25,5 mN/m, hvilket er det samme som opløsningsmidlet har. De to mikroemulsioner havde en lidt højere overfladespænding på 28,4 mN/m, mens fedtsyreesterblandingen brugt i de to mikroemulsioner havde en overfladespænding på 27,6 mN/m. Det lader altså til, at emulgatorerne ikke påvirker overfladespændingen nævneværdigt i modsætning til olie-i-vand-mikroemulsioner.

7.2 Afrensning af asfalt

Asfalt er opløseligt i en række organiske opløsningsmidler. Fedtsyreestere er også gode til at opløse asfalt. Emulgatorer i vand er alene ikke nok til at fjerne asfalt (se Bilag 1); der skal noget til at opløse asfalten. En høj koncentration af en olie-i-vand-mikroemulsion kan fjerne asfalt (se Bilag 1), men det kunne være endnu mere effektivt, hvis oliefasen er den kontinuerte fase. Fedtsyreestere alene, selvom de er gode til at opløse asfalt, er ikke egnede, da de ikke kan skylles af med vand. En vand-i-olie-mikroemulsion vil potentielt kunne danne en olie-i-vand-emulsion, når den skylles af med vand, hvilket vil lette afrensningen f.eks. i en bilvaskehal.

Til asfaltafrensning er der ikke de samme begrænsninger i udvalget af komponenter (f.eks. co-solventer og co-emulgatorer), som der var til offsetfarve. Det blev derfor besluttet at anvende en anden sammensætning af fedtsyreestere og at have en smule co-emulgator i blandingen. Fire emulgatorer (tre af de fire fra forsøget med offsetfarve plus en ekstra) blev udvalgt og en forsøgsrække sat op i Design-Expert. De 20 resulterende formuleringer blev undersøgt for evnen til at emulgere vand. Det var muligt at opstille en statistisk signifikant model for evnen til at emulgere vand, og to formuleringer kunne ud fra modellen udpeges til at kunne emulgere meget vand. De to formuleringer blev lavet, men viste sig ikke at kunne emulgere nær så meget vand som forudsagt; evnen til at emulgere vand er åbenbart svær at modellere. En af formuleringerne viste sig at være

god til at emulgere vand, og der blev arbejdet videre med den. Forholdet mellem de indgående emulgatorer blev justeret lidt for at optimere evnen til at emulgere vand. Den endelige formulering blev testet i forhold til at afrense asfalt og sammenlignet med et eksisterende produkt (ESTISURF™ CCo2), som ikke er en mikroemulsion, men en blanding af emulgatorer som er beregnet til at blandes med et organisk opløsningsmiddel.



BILLEDE 13

SAMMENLIGNING AF MIRKOEMULSIONEN MED ET EKSISTERENDE PRODUKT. FRA VENSTRE TIL HØJRE: MIRKOEMULSION MED 25% VAND OG 3% CO-SOLVENT, MIRKOEMULSION MED 20% VAND OG 3% CO-SOLVENT, MIRKOEMULSION MED 20% VAND OG 6% CO-SOLVENT, 3% ESTISURF™ CCo2 I HYDROCARBONBASERET OPLØSNINGSMIDDEL

I Billede 13 er vist resultatet af asfaltafrensningen. Formen på det afrensede område skyldes afspuling med sprøjtpestol. Der, hvor prøven har ligget, ses som en helt afrenset cirkel i tilfældet med mikroemulsionerne, og som en lysebrun cirkel i tilfældet med ESTISURF™ CCo2. Fanen er der, hvor rensedemidlet kortvarigt var i kontakt med asfalten, mens der blev spulet af; en lang kontakttid er altså ikke nødvendig. Af Billede 13 ses det, at mikroemulsionerne gjorde det mindst lige så godt, som det opløsningsmiddelbaserede produkt – sammenligner man kun der, hvor prøven har ligget, var mikroemulsionerne faktisk bedre. Grunden til, at fanen var større med ESTISURF™ CCo2, er, at den er mindre viskøs end mikroemulsionerne og dermed flyder mere ud (ses også ved, at pletten, hvor ESTISURF™ CCo2 har ligget, er større end den tilsvarende plet for mikroemulsionerne). Den højere viskositet af mikroemulsionerne kan faktisk være en fordel, idet de så ikke så nemt løber af en lodret overflade f.eks. på en bil.

De tre mikroemulsioner rensede alle godt af, og der er ikke nogen forskel, der hvor prøverne har ligget. Sammenligner man fanerne, ser det ud til, at en højere koncentration af co-solvent havde en positiv effekt. Om det skyldes en bedre afrensning under spulning eller mindre redeponering af opløst asfalt er ikke til at sige.

8. Produkter

8.1 Produkter udviklet under projektet

Det endelige produkt udviklet som et resultat af dette projekt fik navnet ESTISURF™ MF10.






ESTISURF™ MF10 er et koncentrat, som ved fortynding med vand danner en olie-i-vand-mikroemulsion. Den kommercielle præsentation af produktet er vist i Bilag 1.

ESTISURF™ MF10 har en begrænsning i sin anvendelse: pga. den anvendte hydrotrop kan det ikke anvendes globalt, da hydrotropen ikke er på den australske (Australian Inventory of Chemical Substances), new zealandske (New Zealand Inventory of Chemicals) eller canadiske (Canadian Domestic Substances List) liste over registrerede stoffer. Der blev derfor udviklet et nyt produkt, hvor den hydrotrop, der bruges i det allerede markedsførte produkt ESTISURF™ CM01, blev anvendt i stedet for, og der blev justeret lidt på koncentrationerne af de indgående råvarer for at opnå den ønskede temperaturstabilitet. Det nye produkt fik navnet ESTISURF™ MF15.

ESTISURF™ MF15 er lidt dårligere til at rense af end ESTISURF™ MF10, men er dog stadig væsentlig bedre end ESTISURF™ CM01 til at afrense standardsmuds.

8.2 Sammenligning med traditionelle produkter

Traditionelle produkter til industriel afrensning er typisk baseret på enten organiske opløsningsmidler eller er stærkt alkaliske. Nedenstående tabel sammenligner klassificeringen af ESTISURF™ MF10 med mineralsk terpentint og et stærkt alkalisk produkt i henhold til CLP-forordningen. Som basis for et stærkt alkalisk rengøringsmiddel er valgt 2% natriumhydroxid, da det vil være bestemmende for klassificeringen.

	H-sætninger	Piktogram
> 7% ESTISURF MF10	H315: Forårsager hudirritation H318: Forårsager alvorlig øjenskade	 
< 7% ESTISURF MF10	H319: Forårsager alvorlig øjenirritation	
Mineralsk terpentint	H304: Kan være livsfarligt, hvis det indtages og kommer i luftvejene H372: Forårsager skader på centralnervesystemet ved længerevarende eller gentagen eksponering	
Alkalisk	H314: Forårsager svære forbrændinger af huden og øjenskader	

TABEL 6
SAMMENLIGNING AF KLASIFICERING AF ESTISURF™ MF10 MED TRADITIONELLE RENSEMIDLER

Årsagen til klassificeringen af ESTISURF™ MF10 skal findes i indholdet af ikke-ioniske tensider, som er affedtende og dermed irriterende for hud og øjne. Disse er typisk også til stede i alkaliske produkter og nødvendige for at få den ønskede, tekniske funktion. Sammenlignes de tre

produkttyper ses det, at ESTISURF™ MF10 udgør den mindste risiko i forhold til arbejdsmiljøet, idet produktet hverken er ætsende (H314) eller indeholder opløsningsmidler med mulig skade på lunger (H304) eller skade på nervesystemet (H372). For fuldstændighedens skyld skal det med, at nogle leverandører desuden klassificerer mineralsk terpentin som brandfarlig og miljøfarlig, hvilket skyldes, at begrebet ”mineralsk terpentin” dækker over en bred vifte af produkter med varierende kogepunktsinterval og dermed sammensætning. Denne forskel vil give sig udslag i forskelle i flammepunkt, og dermed mærkning m.h.t. brandfarlighed, og sammensætning af aromatfraktionen, og dermed toksiciteten overfor vandlevende organismer.

9. Anvendelsesområder

9.1 Generel rengøring

Til industriel rengøring af overflader kraftigt besmudsede med olieholdigt smuds anvendes traditionelt enten organiske opløsningsmidler eller stærkt alkaliske produkter. Begge typer produkter er problematiske i forhold til arbejdsmiljø og eksternt miljø. En olie-i-vand-mikroemulsion som ESTISURF™ MF10 kan effektivt rense denne type smuds af uden problemer for arbejdsmiljøet eller det eksterne miljø. Sammenlignet med organiske opløsningsmidler er olie-i-vand-mikroemulsioner endda prismæssigt konkurrencedygtige pga. det høje vandindhold. Feltforsøg har endvidere vist, at ESTISURF™ MF10 også er god til at fjerne det olieholdige smuds på cykler, som stammer fra kæde og vej.

9.2 Køkkenrengøring

Alkaliske affedtningsmidler med pH-værdi 13-14 anvendes i stor stil i fødevarerindustrien til rengøring af procesdstyr, transportkar m.v. Det er ønskeligt at finde alternative produkter med tilsvarende eller bedre renseseffekt, men med en lavere pH-værdi i området 10-11 for at forbedre arbejdsmiljøet og fjerne risikoen for alvorlige ætsningsskader med stærkt alkaliske produkter. Produkter baseret på ESTISURF™ MF10 viser god effekt ved afrensning af svinefedt, som anvendes som repræsentant for den type snavs, man typisk har problemer med i forbindelse med forarbejdning af fødevarer. Feltforsøg har desuden vist, at ESTISURF™ MF10 er effektiv til at afrense fastbrændte madrester på f.eks. grillriste og i ovne.

9.3 Asfalt

Afrensning af asfaltstænk fra personbiler, lastbiler og maskiner er et område, hvor der stadig anvendes en del organiske opløsningsmidler. Mikroemulsioner på basis af vegetabiliske estere er særdeles effektive rensedmidler til fjernelse af asfalt. Særligt vand-i-olie-mikroemulsioner har vist stort potentiale.

9.4 Trykkeri

I trykkeribranchen anvendes i stort omfang organiske opløsningsmidler til at rense oliebaseret trykfarve af maskiner og trykplader. Vand-i-olie-mikroemulsioner har vist sig i stand til at afrense trykfarve lige så godt som organiske opløsningsmidler. Samtidig har de den potentielle fordel, at de også kan fjerne papirstøvet, da vandet i mikroemulsionen kan befugte det.

9.5 Penselrens

Maling er ofte baseret på en organisk polymer opløst i organiske opløsningsmidler eller dispergeret i vand vha. overfladeaktive stoffer. I mange tilfælde er rengøring af værktøjet problematisk, og der anvendes rensedmidler indeholdende organiske opløsningsmidler til formålet. Præliminære forsøg har vist, at en vand-i-olie-mikroemulsion er god til at rense opløsningsmiddelbaseret maling af pensler.

10. Fremtidsperspektiver

Forventningerne til projektet MIKROMULS er til fulde blevet indfriet: det er lykkedes at fremstille et produkt, der uden anvendelse af organiske opløsningsmidler er væsentlig bedre til at rense standardsmuds af end eksisterende produkter. De metoder, der er blevet udviklet under projektet, og de resultater, der er opnået, vil fremadrettet blive anvendt under udviklingen af nye produkter. MIKROMULS har givet Esti Chem A/S en større forståelse for de enkelte komponenters rolle i en mikroemulsion.

Konkret forventes det, at der udover de bredt anvendelige nyudviklede produkter ESTISURF™ MF10 og ESTISURF™ MF15, i samarbejde med kunder vil blive udviklet specifikke produkter til særlige afrensingsopgaver. Specifikt forventes det, at det arbejde med vand-i-olie-mikroemulsioner, der blev påbegyndt under MIKROMULS, vil resultere i konkrete produkter inden for afrensning af offsetfarve og asfalt.

Referencer

Stubenrauch, C. (Ed.) *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*.
Blackwell Publishing Ltd. (2009)

Products & Applications

ESTICHEM^{A/S}

ESTISURF™ MF10

High-performance
surfactant for application
in heavy-duty
degreasers



ENVIRONMENTALLY SOUND
TECHNOLOGY FOR INDUSTRY

1

Introduction

Esti Chem A/S is a supplier of speciality chemicals for the production of surface treatment products such as automotive cleaners, hard surface cleaners, industrial cleaners and related products.

Esti Chem A/S was one of the first companies to apply vegetable esters as solvent replacements and remains in a leading position in the development of new applications and technologies for this area.

Our vision is best expressed by the following key statements:

- We are building a product range based on renewable raw materials such as fatty acids, their esters and associated derivatives.

- We provide products, which are safe to use, safe to store and easy to handle.
- We offer products that can be applied as base materials for formulation of chemical products.

ESTISURF™ surfactants and additive packages are generally applied in industrial, institutional and house-hold applications for heavy-duty applications.

ESTISURF™ MF10 represents a completely new development in the area of ester-based microemulsions and out-performs all previous products when cleaning oil and grease from hard surfaces.

ESTISURF™ MF10 - Properties

Parameter	Unit	Typical value
Appearance	Visual	Clear liquid
Colour	Gardner	< 1
Odour	Sensory	Weak
Density	kg/m ³	966
Flash point	°C	> 100
Pour point	°C	< -5
pH value, 10% in water	-	7.1
Solubility in water	-	Miscible

Product description

- ESTISURF™ MF10 is an optimised combination of surfactants, ester solvents and coupling agents.
- The product forms the basis of high-performance degreasers for removal of oil and greasy residues.
- ESTISURF™ MF10 has an exceptional all-round cleaning profile and is a serious alternative to cold-cleaners based on hydrocarbon solvents, hydrocarbon-based microemulsions and high-alkaline cleaners.
- ESTISURF™ MF10 is formulated with sequestering agents to form medium-alkaline cleaners with a minimized hazard profile.

Product applications

- Heavy-duty alkaline cleaners
- Truck cleaners
- Automotive cleaners & degreasers
- Oil-spot removers
- Degreasers for marine applications
- Cleaners for leisure markets such as boats, garden furniture, garage floor, motorbikes, bicycles etc.
- Degreasers for canteens & restaurants

Product formulations

- Cleaner concentrates for dilution on-site at customers.
- Ready-for-use products for hand pump spray application.

Cleaner concentrate

How to formulate concentrated cleaners with ESTISURF™ MF10

Raw material	Function	%	Comments
ESTISURF™ MF10	Surfactants/ester package	30	Concentration may be varied from 10-30%
Trilon® M (*)	Sequestering agent	3	Various sequestering agents may be applied
Tap water	Diluent	67	Soft or hard water may be applied
Other formulation components (**)			
	KOH to increase pH hydrotrope to stabilize the microemulsion	1-2 1-4	KOH is better than NaOH ESTISURF M10 can be applied as hydrotrope
	Phosphoric acid to lower the pH value to 9 – 10 when using	0.01-0.5%	Some sequestering agents may increase the pH value to a very high level due to excess of NaOH in the sequestering agent. Phosphoric acid may be applied to adjust the pH value to medium alkaline

(*): Sequestering agent – Trilon® is a registered trademark of BASF.

(**): Optional formulation components may be applied for adjustment of product properties such as the pH value.

Stability test cleaner concentrate based on ESTISURF™ MF10

Storage tests of the microemulsion concentrate and dilutions show superior stability at varying temperatures compared with normal microemulsion products. The formulation is even stable at -5°C, which means that the product can be safely handled at cold winter temperatures.

Temperature	Cleaner concentrate	1:5 dilution of cleaner concentrate	1:10 dilution of cleaner concentrate
-5 °C	Clear, stable	Clear, stable	Clear, stable
5 °C	Clear, stable	Clear, stable	Clear, stable
20 °C	Clear, stable	Clear, stable	Clear, stable
40 °C	Clear, stable	Translucent, stable	Translucent, stable

The cloud point of the cleaner concentrate is 44 °C.

Ready-to-use products

How to formulate ready-to-use cleaners with ESTISURF™ MF10

Raw material	Function	%	Comments
ESTISURF™ MF10	Surfactants/ester package	5	Concentration may be varied from 3-10%
Trilon® M (*)	Sequestering agent	1	Various sequestering agents may be applied
Tap water	Diluent	94	Soft or hard water may be applied
Other formulation components (**)			
	KOH to increase pH hydrotrope to stabilize the microemulsion	1-2 1-4	KOH is better than NaOH ESTISURF M10 can be applied as hydrotrope
	Phosphoric acid to lower the pH value to 9 - 10 when using	0.01-0.5%	Some sequestering agents may increase the pH value to a very high level due to excess of NaOH in the sequestering agent. Phosphoric acid may be applied to adjust the pH value to medium alkaline

(*): Sequestering agent - Trilon® is a registered trademark of BASF.

(**): Optional formulation components may be applied for adjustment of product properties such as the pH value.

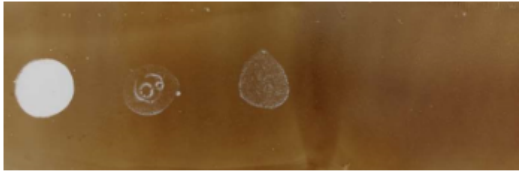
Stability test of ready-to-use cleaner based on ESTISURF™ MF10

Storage tests of the ready-to-use cleaners show the same superior stability at varying temperatures as the concentrated products. The formulation is even stable at -5°C, which means that the product can be safely handled at cold winter temperatures.

Temperature	Ready-for-use cleaner
-5 °C	Clear, stable
5 °C	Clear, stable
20 °C	Clear, stable
40 °C	Translucent, stable

Cleaning test - Asphalt

Cleaning of asphalt spots represents a big challenge in the Nordic car cleaning world. Running with spikes in the tires rips up the asphalt causing spots to be formed on the car, which are very difficult to remove. A 30% microemulsion according to the formulation shown on page 3 was compared with concentrated standard cleaners based on commercially available surfactants and other formulation components.



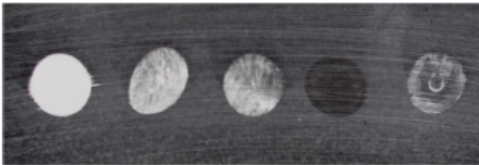
Cleaner	Score	Comment
MF10	5	100% clean
A (a)	1	Little effect
B (a)	1	Little effect
C (a)	0	No effect
D (a)	0	No effect

(a): Formulations of the standard cleaners are shown on page 7

The result of the cleaning test is clear: The asphalt layer is removed completely with the ESTISURF™ MF10 cleaner whereas there is no significant effect of the other products.

Cleaning test – standard dirt

A black standard dirt formulated on the basis of mineral oils, vaseline, carbon black and iron oxide is used to determine the cleaning effect of diluted microemulsions based on ESTISURF™ MF10 in comparison with four standard cleaners. The cleaning is done with 1:5 dilutions of the cleaners followed by a water rinse without mechanical action.



Cleaner	Score	Comment
MF10	5	100% clean
A (a)	4	Black shadow and particles
B (a)	3	Black particles
C (a)	1	Very little effect
D (a)	2	Some effect

(a): formulations of the standard cleaners are shown on page 7

Also in this case the superior performance of the ESTISURF™ MF10-based product is clear. The black particles and hydrocarbons are completely removed whereas the results of the other cleaners are ranging from "remaining black particles" to "very little effect".

Effect of sequestering agent

The effect of the amount of the sequestering agent in a ready-to-use cleaner is demonstrated below. A product containing 5% ESTISURF™ MF10 with varying amount of sequestering agent in the range of 0.5-3% is applied.



Seq. % (b)	Comment
0.5	Some dirt remaining
1	Almost 100% clean
3	100% clean

(b): Trilon® M

From the cleaning test it is seen that the amount of sequestering agent in the ready-to-use product plays a role for the final cleaning result. A certain amount is needed in order to obtain a 100% clean surface.

Labelling requirements for cleaner based on ESTISURF™ MF10

ESTISURF™ MF10 contains non-ionic surfactants contributing to the hazard labelling of the cleaners based on ESTISURF™ MF10. Please find below a table showing the labelling contribution from ESTISURF™ MF10 content in a cleaning formulation.

ESTISURF™ MF10 concentration	CLP labelling
up to 3%	no labelling
>3% to 7%	GHS07: H319
>7%	GHS05, GHS07: H318, H315

Supplementary information

Formulations of cleaners used for comparison cleaning tests

The cleaners A-D are formulated on the basis of commercially available formulation components, which are typically applied in the formulation of heavy-duty industrial cleaners. They represent a broad spectrum of formulation techniques in the choice of surfactants as well as in the selection of alkaline salts, co-solvents etc.

Component	Cleaner A	Cleaner B	Cleaner C	Cleaner D
Nonionic-cationic surfactant package	9	9	-	-
Butyl diglycol	-	5	5	-
Isotridecanol + 5EO	-	-	3.75	3
Dodecylbenzene sulphonic acid	-	-	4	-
Monoethanol amine	-	-	2	-
C8-C10 alkyl polyglycoside	-	-	-	10
NaOH, 27.7%	-	-	-	10
Trilon [®] M	6	6	6	6
Tetrapotassium pyrophosphate	1	-	-	-
Tap water	84	80	79.25	71

Description of black standard dirt used for cleaning tests

The black standard dirt is based on a blend of motor oil, transmission oil, Vaseline, bentonite, iron oxide and carbon black. This standard dirt was originally developed for testing solvent-based degreasers and is very difficult to remove by water-based cleaners. Using this dirt type in a screening test makes it possible to distinguish between really efficient degreasers and products with poor to normal efficiency.

Description of test method used for the cleaning tests with standard black dirt

The following method was applied for the cleaning tests with the standard black dirt:

1. Standard black dirt was distributed with a paper towel on a steel plate coated with a white 2-component automotive coating.
2. Some droplets of cleaning solution were applied to the surface and left in horizontal position for 2 min.
3. The steel plate was moved to vertical position and rinsed with water using a spray gun with 3 bar air pressure. No mechanical action was applied.

The above product descriptions and the production and application recommendations correspond with our current knowledge. They are based on the experience and values known to us concerning the products marketed by us. We cannot, however, provide warranty for their accuracy. For this reason, they do not represent assured characteristics in a legal sense. In view of the fact that individual application conditions of the products are outside our influence, we cannot accept liability for damage in connection with the use of our product information and the application of products supplied by us, in so far as such damage was not caused through our fault. It is the responsibility of the user to observe all legal regulations and protective rights.

Esti Chem A/S	Erhvervsparken 16 DK-4621 Gadstrup Denmark
phone	(+45) 56 653372
fax	(+45) 56 653375
email	info@estichem.com
web	www.estichem.com

ESTICHEM^A

ESTISOL™, ESTISURF™ are trademarks of Esti Chem A/S

05/2014

Mikromuls

Nærværende rapport beskriver resultaterne og konklusionerne af projektet ”MIKROMULS - anvendelse af mikroemulsioner af fedtsyreestere som substitution for organiske opløsningsmidler i industrielle processer”.

Projektet blev gennemført af virksomheden Esti Chem A/S i perioden 1. april 2013 – 31. marts 2014 og var støttet af Miljøstyrelsen under Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP).

Projektet har vist, at mikroemulsioner kan konkurrere med uønskede organiske opløsningsmidler, der er til afrensning af stærkt besmudsede overflader. Under projektet er en mikroemulsion baseret på fedtsyreestere blevet udviklet til et kommercielt produkt.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk