



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 153577**

(51) Int. Cl.⁴ C 08 L 93/04, D 21 H 3/34

(21) Patentsøknad nr. **802619**

(22) Inngivelsesdag 04.09.80

(24) Lopedag 04.09.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Soker/Patenthaver **HERCULES INCORPORATED,**
910 Market Street,
Wilmington, DE 19899,
USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 09.03.81

(44) Utlegningsdag 06.01.86

(72) Oppfinner **PAUL HARWOOD ALDRICH,**
London Britton Township, PA,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 06.09.79, Storbritannia,
nr. 7930904.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **VANDIGE DISPERSJONER AV FORSTERKET
KOLOFONIUM.**

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører nye, vandige disper-
sjoner som hovedsakelig består av finfordelte, for-
sterkede kolofonium-partikler; et vannoppløselig
eller vanddispergerbart, kationisert stivelses-
dispergeringsmiddel for de finfordelte, forsterkede
kolofoniumpartikler; et anionisk overflateaktivt
middel og vann. De nye, vandige dispersjoner be-
nyttes til å belegge papir.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 140992 (D21H 3/32).

5

10 Foreliggende oppfinnelse vedrører nye, vandige dispersjoner
av forsterket kolofonium. Nærmere bestemt vedrører opp-
finnelsen vandige dispersjoner som hovedsakelig består av fin-
fordelte, forsterkede kolofoniumpartikler, et vannoppløselig
eller vanddispergerbart, kationisert stivelsesdispergerings-
15 middel for de finfordelte, forsterkede kolofoniumpartikler,
et anionisk overflateaktivt middel og vann. Det kationiserte
stivelsesdispergeringsmiddel vil bli nærmere beskrevet i det
etterfølgende. De nye, forsterkede kolofoniumdispersjoner
ifølge oppfinnelsen benyttes til å belegge papir.

20

US-PS 3.966.654 beskriver vandig, forsterkede kolofonium-
dispersjoner som hovedsakelig består av, i vektandeler,
(A) fra 5 til 50% forsterket kolofonium, (B) fra 0,5 til
10% vannoppløselig, kationisk harpiksdispergeringsmiddel og
25 (C) vann til 100%. Dispergeringsmidlet (B) velges fra
gruppen som består av (i) en vannoppløselig aminopolyamid-
epiklorhydrinharpiks, (ii) en vannoppløselig alkylpolyamid-
epiklorhydrinharpiks og (iii) en vannoppløselig poly(diallylamin)-
epiklorhydrinharpiks. Det forsterkede kolofonium er addukt-
30 reaksjonsproduktet av kolofonium og en syreforbindelse som
inneholder $> C = \underset{\cdot}{C} - \underset{\cdot}{C} = O$ - gruppen. Patentet beskriver også
fremgangsmåte for å fremstille dispersjonene.

35

US-PS 3.966.654 beskriver også tidligere fremgangsmåter som
dreier seg om vandige, forsterkede kolofoniumdispersjoner.

US-PS 4.199.369 og 4.203.776 beskriver også vandige, forsterkede

153577

5 kolofoniumdispersjoner fremstilt ved en intervensjons-
prosess. Tidligere kjente dispersjoner og fremgangsmåter
for å fremstille disse beskrives likeledes. (US-PS
4,199,369 og 4,203,776).

10 US-PS 3,070,452 og 3,130,118 beskriver bruk av visse
kationiske stivelser ved fremstilling av vandige keten-
dimeremulsjoner. Disse emulsjonene benyttes til å belegge
papir,

15 Kommerielt tilgjengelige vandige dispersjoner av forsterkede
kolofoniumpartikler for bruk i papirbelegging, kan ikke
lagres i lang tid siden de forsterkede kolofoniumpartikler
har en tendens til å felles ut ved lang henstand og har også
en tendens til å agglomerere under omrøring og skjær-
belastning som man får ved pumping av dispersjonene fra
lagringsstedet til bruksstedet.

20 De vandige dispersjoner ifølge oppfinnelsen har utmerket
lagringsstabilitet og er mer motstandsdyktig overfor partikkel-
agglomerering ved omrøring og skjærbelastning som man får
ved pumping f.eks.

25 I overensstemmelse med oppfinnelsen tilveiebringes vandige
dispersjoner av forsterket kolofonium, som passer for papir-
belegging, som hovedsakelig består av i vektdeler (A)
5 - 50% forsterket kolofonium som er adduktreaksjonsproduktet
30 av kolofonium og en syreforbindelse som inneholder
> C = C - C = O - gruppen, (B) 0,5 - 10% av minst ett
vannoppløselig eller vandispergerbart, kationisert
stivelsesdispergeringsmiddel, (C) 0,1 - 4% av minst ett
anionisk overflateaktivt middel og (D) opp til 100% vann,
35 og oppfinnelsen karakteriseres ved at komponent (B) velges
fra

(I) en anionisk stivelse modifisert ved omsetning med en kationisk harpiks valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig aminopolyamidepihalogenhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (b) en vannoppløselig alkylenpolyaminepihalogenhydrinharpiks, (c) en vannoppløselig poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (d) en vannoppløselig poly(diallylamin)harpiks, (e) en vannoppløselig poly(alkylenimin)harpiks og (f) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-epihalogenhydrinharpiks og

(II) stivelse modifisert ved omsetning av en vannoppløselig, kationiserende harpiks som ikke inneholder epiksygrupper valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig poly(N-alkyldiallylamin)-epihalogenhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper og (b) en vannoppløselig aminopolyamid-epihalogenhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper hvor aminopolyamiddelen inneholder tertiære aminer.

I en foretrukket utførelse, vil preparatet som er beskrevet ovenfor hovedsakelig bestå av 10 - 40% komponent (A), 1 - 8% komponent (B), 0,2 - 2% komponent (C) og (D) vann til 100%.

Det forsterkede kolofonium kan drøyes om man ønsker dette ved kjente drøyemidler såsom voks (spesielt parafinvoks eller mikrokrySTALLinsk voks), hydrokarbonharpikser som omfatter slike som skriver seg fra petroleumhydrokarboner og terpenener o.l. Dette oppnås ved å smelteblande eller oppløsningsblande det forsterkede kolofonium med 10 - ca. 100 vekt-% basert på vekten av det forsterkede kolofonium av den forsterkede kolofoniumfortynner.

Også blandinger av forsterket kolofonium og kolofonium og blandinger av forsterket kolofonium, kolofonium og kolofonium-drøyemiddel kan benyttes.

153577

- 4 -

Forsterkede kolofonium-kolofoniumblandinger vil bestå av ca. 25 - 95% forsterket kolofonium og ca. 75 - 5% kolofonium. Blandinger av forsterket kolofonium, kolofonium og kolofoniumdrøyemiddel vil bestå av ca. 25 - 45% forsterket kolofonium, ca. 5 - 50% kolofonium og ca. 5 - 50% kolofoniumdrøyemiddel.

De vandige, forsterkede kolofoniumdispersjoner ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved å homogenisere en oppløsning eller en smelte av det forsterkede kolofonium eller ved den såkalte inversjonsprosess.

Ved fremstilling av vandige, forsterkede kolofoniumdispersjoner ifølge oppfinnelsen ved oppløsningsprosessen, oppløses det forsterkede kolofonium (som omfatter drøyer av kolofonium eller begge hvis én eller begge benyttes) først i et organisk oppløsningsmiddel, som ikke er blandbart med vann sånn som f.eks. benzen, xylen, metylenklorid, kloroform eller 1,2-diklorpropan. Blandinger av to eller flere oppløsningsmidler kan benyttes om man ønsker dette. Det valgte oppløsningsmiddel vil også være ikke-reaktivt overfor komponentene i den vandige dispersjon som skal fremstilles etterpå.

Det fremstilles en emulsjon som består av oppløsningen av det organiske oppløsningsmiddel og forsterket kolofonium som den dispergererte fase og, som den kontinuerlige fase, en vandig oppløsning eller dispersjon av kationisert stivelsesdispergeringsmiddel og anionisk overflateaktivt middel. Den stort sett ustabile vandige emulsjon underkastes deretter ekstreme skjærbelastninger for å få en stort sett stabil emulsjon. Ekstrem skjærbelastning oppnås hensiktsmessig ved hjelp av en homogenisator. Ved å føre den ustabile, vandige emulsjon gjennom en homogenisator, minst én gang under et trykk i størrelsesorden på 70 - ca. 560 atmosfærer, vil gi en stort sett stabil emulsjon. Deretter fjernes det

organiske oppløsningsmidlet fra emulsjonen f.eks. ved
vakuumdestillasjon, og man får en stort sett stabil,
vandig dispersjon av forsterkede kolofoniumpartikler. Disse
5 trinn er beskrevet i US-PS 3.565.755.

Når man fremstiller dispersjonen ifølge oppfinnelsen ved
smelteprosessen, oppvarmes det forsterkede kolofonium under
trykk, om dette er nødvendig, i blanding med en vandig
10 oppløsning av kationisert stivelsesdispergeringsmiddel og
kationisk, overflateaktivt middel. Den ustabile, vandige
dispersjon oppvarmes til en temperatur på 80 - 195°C.
Omrøring under oppvarmingen er anbefalt. Den oppvarmede dispersjon
underkastes deretter ekstrem skjærbelastning slik at man får
15 en stort sett stabil, vandig dispersjon. Ekstrem skjærbelastning
får man fortrinnsvis ved å benytte en homogenisator. Ved
å føre den oppvarmede blandingen gjennom en homogenisator
minst én gang ved et trykk på 140 - ca. 560 atmosfærer, vil gi
en stort sett stabil dispersjon. Trykket som velges ligger
20 innenfor det man benytter ved tilsvarende fremgangsmåter.

De vandige, forsterkede kolofoniumdispersjoner ifølge
oppfinnelsen kan også fremstilles ved en inversjonsprosess.
Det forsterkede kolofonium blandes med en vandig oppløsning
25 av kationisert stivelsesdispergeringsmiddel og anionisk,
overflateaktivt middel i en mengde som gir en vann-i-olje-
emulsjon som deretter inverteres til en olje-i-vann-emulsjon
ved rask tilsats av vann under heftig omrøring.

30 Kolofonium

Kolofonium som benyttes for å fremstille det forsterkede
kolofonium som benyttes ifølge oppfinnelsen kan være en
hvilken som helst tilgjengelig type kolofonium såsom trekolo-
fonium, gummikolofonium, talloljekolofonium og blandinger av
35 to eller flere av disse i deres urensede eller raffinerte tilstand.

Delvis eller stort sett fullstendig hydrogenerte kolofonium og polymeriserte kolofonium og likeledes kolofonium som er behandlet for å hemme krystallisering såsom ved varmebehandling eller omsetning med formaldehyd kan benyttes.

Det forsterkede kolofonium som benyttes er adduktreaksjonsproduktet av kolofonium og en syrekomponent som inneholder $> C = C - C = O$ - gruppen og som skriver seg fra omsetning av kolofonium og syrekomponenten under oppvarming til ca. 150 - ca. 210°C.

Mengden syrekomponent som benyttes vil være den mengde som gir forsterket kolofonium som inneholder ca. 1 - 12 vekt-% syreforbindelse med adduktet basert på vekten av forsterket kolofonium. Fremgangsmåter for å fremstille forsterket kolofonium er beskrevet i US-PS 2.628.918 og 2.684.300.

Eksempler på syreforbindelser som inneholder $> C = C - C = O$ - gruppen som kan benyttes for å fremstille det forsterkede kolofonium omfatter α - β -umettete organiske syrer og deres tilgjengelige anhydrider, hvor spesifikke eksempler omfatter fumarsyre, maleinsyre, akrylsyre, maleinsyreanhydrid, itakonsyre, itakonsyreanhydrid, citrakonsyre og citrakonsyreanhydrid. Blandinger av syrer kan benyttes for å fremstille det forsterkede kolofonium om man ønsker dette. Således kan f.eks. en blanding av akrylsyreadduktet av kolofonium og fumarsyreadduktet benyttes for å fremstilles nye dispersjoner ifølge oppfinnelsen. Forsterket kolofonium som er blitt stort sett fullstendig hydrogenert etter adduktdannelsen kan også benyttes.

Hvis kolofonium (dvs. uforsterket kolofonium) benyttes sammen med forsterket kolofonium, kan det være en hvilken

som helst av de tilgjengelige, kommersielle typer kolofonium, såsom trekolofonium, gummikolofonium, talloljekolofonium og blandinger av to eller flere av disse, i deres urensede eller raffinerte tilstand. Delvis eller stort sett fullstendig hydrogenerte kolofonium og polymeriserte kolofonium og likeledes kolofonium som er behandlet for å hemme krystallisering såsom ved varmebehandling eller reaksjon med formaldehyd, kan benyttes.

Kationiserte stivelsesdispergeringsmidler

Dispergeringsmidlene som benyttes i oppfinnelsen er vannoppløselige eller vanddispergerbare, kationiserte stivelser valgt fra (I) anioniske stivelser modifisert ved omsetning med en kationiseringsharpiks valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig aminpolyamidepihalogenhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (b) en vannoppløselig alkylenpolyaminepihalogenhydrinharpiks, (c) en vannoppløselig poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (d) en vannoppløselig poly(diallyl-amin)-harpiks, (e) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-harpiks og (f) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-epihalogenhydrin-harpiks, og (II) stivelse modifisert ved omsetning med en vannoppløselig polyaminharpiks som inneholder epoksygrupper. Eksempler på slike harpikser er vannoppløselige poly(N-alkyldiallylamin)-epihalogenhydrinharpikser som inneholder epoksygrupper og vannoppløselige aminopolyamidepihalogenhydrinharpikser som inneholder epoksygrupper, hvor aminopolyamiddelen inneholder tertiære aminer.

Dispergeringsmidler (I)

Som nevnt ovenfor, er dispergeringsmidlene (I) anioniske stivelser modifisert ved omsetning eller kombinasjon med en

kationiserende harpiks som beskrevet. Den nøyaktige reaksjonstype eller kombinasjonen av den anioniske stivelse med den kationiske harpiks er ikke fullt ut forstått og søkeren ønsker ikke bli bundet av en spesiell teori for dette. Man antar imidlertid at den anioniske stivelsen og den kationiske harpiksen er knyttet til hverandre ved ionebinding.

Anioniske stivelser

Den anioniske stivelse som benyttes kan være (1) en naturlig stivelse som inneholder fosfatgrupper såsom f.eks. potetstivelse eller (2) stivelser hvor karboksylgruppene er tilført ved oksydasjon såsom f.eks. ved omsetning med natriumhypokloritt eller (3) stivelser som er modifisert ved karboksymetylering eller (4) stivelser hvor fosfatgrupper er tilført f.eks. ved reaksjon med et natriumsyrefosfat.

Stivelser som inneholder karboksylgrupper fremstilles ved hjelp av i og for seg kjente fremgangsmåter og er tilgjengelige kommersielt. For denne oppfinnelsens formål, er det foretrukket å benytte karboksylerte stivelser som inneholder minst 1 milliekvivalent karboksyl pr. 100 g stivelse og den øvre praktiske grense er ca. 15 milliekvivalenter karboksyl pr. 100 g stivelse.

Stivelser hvor karboksylgruppene er tilført gjennom oksydasjon omfatter de som skriver seg fra en plantekilde såsom mais, poteter, hvete, ris, sago, tapioka, voksmais, durra og mais med høy amylose.

En vanlig fremgangsmåte for å oksydere stivelser for å tilføre karboksylgrupper omfatter tilsetning av en på forhånd bestemt mengde natrium-hypokloritt til en vandig stivelsesoppslemming. Alkali tilsettes for å opprettholde en

pH-verdi på 8 - 10 under reaksjonen og avkjøling benyttes for å holde temperaturen i området 21 - 38°C. Mengden hypokloritt som tilsettes er vanligvis ekvivalent med mellom 0,5 og 6,0% tilgjengelig klor basert på stivelse. Siden viskositeten i stivelsen står i et inverst forhold med oksydasjonsgraden, er mengden hypokloritt ofte valgt basert på den ønskede viskositet i stivelsen som fremstilles. Etter en reaksjonsperiode på 5 - 24 timer, nøytraliseres oppslemmingen og fritt klor nedbrytes med natriumbisulfitt. Oppløselige biprodukter fjernes deretter og stivelsen samles opp på vakuumfilter og tørkes.

Når det dreier seg om stivelser som inneholder fosfatgrupper, er det foretrukket å benytte de som inneholder minst 1 milliekvivalent fosfat pr. 100 g stivelse og den øvre praktiske grense er ca. 15 milliekvivalenter fosfat pr. 100 g stivelse. Stivelser hvor fosfatgruppene er tilført er likeledes velkjente og dette gjelder også fremgangsmåter for deres fremstilling.

Stivelser som er modifisert ved karboksymetylering er kjent og det samme gjelder fremgangsmåter for deres fremstilling.

Kationiseringsharpiks (a)

Som kationiseringsharpiks (a) kan benyttes de vannoppløselige aminopolyamidepihalogenhydrinharpikser som er beskrevet i US-PS 2.926.226 og 3.966.654.

Når man fremstiller harpiks (a), fremstilles først en vannoppløselig aminopolyamidharpiks som skrives fra omsetning av en dikarboksytsyre og polyalkylenpolyamin i et molforhold mellom polyalkylenpolyamin og dikarboksytsyrepå ca. 0,8:1 til ca. 1,4:1.

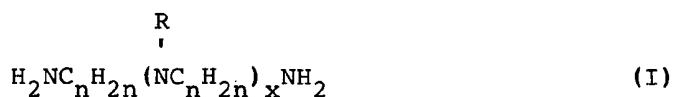
Spesielt gunstige dikarboksylysyrer er diglykolsyre og mettede alifatiske dikarboksylysyrer som inneholder

4 - 10 karbonatomer såsom ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, suberinsyre, azelainsyre og sebacinsyre.

Andre passende dikarboksylysyrer omfatter tereftalsyre, isoftalsyre, ftalsyre, maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, glutakonsyre, citrakonsyre og mesakonsyre.

De tilgjengelige anhydrider av de ovennevnte syrer kan benyttes for å fremstille det vannoppløselige aminopolyamid og likeledes estere av syrene. Blandinger av to eller flere dikarboksylysyrer, deres anhydrider og deres estere kan benyttes for å fremstille det vannoppløselige aminopolyamid dersom man ønsker dette.

Polyalkylenpolyaminet som benyttes for å fremstille aminopolyamidet har formelen:



hvor R er hydrogen eller C₁-C₄-alkyl, n er et helt tall fra 2 til og med 6 og x er et helt tall fra 1 til 4.

Eksempler på C₁-C₄-alkyl er metyl, etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl og t-butyl.

Spesifikke eksempler på polyalkylenpolyaminer med den ovennevnte formel omfatter dietylentrinamin, trietylentetramin, tetraetylenpentamin, dipropylentrinamin, diheksametylentrinamin, pentaetylenheksamin, metyl-bis(3-aminopropyl)-amin, metyl-bis(2-aminoetyl)-amin og 4,7-

dimetyltrietylentetramin. Blandinger av polyalkylenpolyaminer kan benyttes om man ønsker dette.

- 5 Avstanden mellom aminogruppene på aminopolyamidet kan økes om man ønsker dette. Dette kan oppnås ved å substituere et diamin såsom etylendiamin, propylendiamin, heksametylendiamin o.l. for en del av polyalkylenpolyamidet. For dette formål kan opptil 80% av polyalkylenpolyaminet
10 erstattes av en molekvivalent mengde diamin. Vanligvis vil en erstatning på ca. 50% eller mindre være tilstrekkelig.

- Temperaturene som benyttes for å utføre reaksjonen mellom dikarboksylsyre og polyalkylenpolyamin kan variere fra
15 ca. 110 til ca. 250°C eller mer ved atmosfæretrykk. For de fleste formål er temperaturer mellom ca. 160 og 210°C foretrukket. Reaksjonstiden vil vanligvis variere fra ca. ½ til 2 timer. Reaksjonstiden varierer
inverst med de reaksjonstemperaturer som benyttes.

- 20 Når man utfører reaksjonen, er det foretrukket å benytte en mengde dikarboksylsyre som er tilstrekkelig til en stort sett fullstendig omsetning med de primære amingrupper i polyalkylenpolyaminet, men utilstrekkelig
25 til å reagere med de sekundære amingrupper og/eller tertiære amingrupper i vesentlig grad. Dette vil vanligvis kreve et molforhold mellom polyalkylenpolyamin og dikarboksylsyre på ca. 0,9:1 til ca. 1,2:1. Molforhold på ca. 9,8:1 til ca. 1,4:1 kan imidlertid benyttes.

- 30 Aminopolyamider som inneholder sekundære amingrupper kan alkyleres for å erstatte de sekundære amingrupper med tertiære amingrupper. Dette oppnås ved hjelp av et monofunksjonelt alkyleringsmiddel såsom lavere alkylestere
35 av mineralsyrer såsom halogenider, sulfater og fosfater og substituerte alkylhalogenider. Eksempler på forbindelser

som kan benyttes er dimetyl-, dietyl- og dipropylsulfat, metylklorid, metyljodid, etyljodid, metylbromid, propylbromid og mono-, di- eller trimetyl-, etyl- og propylfosfater. Visse aromatiske forbindelser såsom benzyklorid og metyl-p-toluensulfonat kan benyttes. Fra ca. 0,1 til ca. 0,9 mol monofunksjonelt alkyleringsmiddel for hver amingruppe kan benyttes. Alkyleringsbetingelsene er kjent og inngår ikke i oppfinnelsen.

Kationiserende harpiks (a) fremstilles ved omsetning av et vannoppløselig aminopolyamid som beskrevet ovenfor, med et epihalogenhydrin, såsom epiklorhydrin, ved temperaturer ca. 45 - ca. 100°C, og fortrinnsvis mellom 45 og 70°C, inntil viskositeten av en oppløsning med 20% faste stoffer i vann ved 25°C har nådd ca. C eller høyere på Gardner-Holdt-skalaen. Denne reaksjonen utføres fortrinnsvis vandig oppløsning, pH-justering er vanligvis ikke nødvendig. Siden pH-verdien reduseres under polymeriseringsfasen av reaksjonen, kan det imidlertid i noen tilfeller være ønskelig å tilsette alkali for reaksjon i hvert fall med noe av den syre som dannes. Når den ønskede viskositet er nådd, kan vann tilsettes for å justere innholdet av faste stoffer i harpiksoppløsningen til en ønsket mengde, vanligvis på ca. 2 - ca. 50%.

I aminopolyamid-epiklorhydrinreaksjonen, kan man få tilfredsstillende resultater ved å benytte ca. 1,0 - ca. 5 mol epiklorhydrin for hver sekundær eller tertiære amingruppe i aminopolyamidet og fortrinnsvis ca. 1 - 1,5 mol epiklorhydrin.

Aminopolyamid-epihalogenhydrinharpiksene hvor aminopolyamid delen inneholder nitrogenatomer fra tertiært

amin kan inneholde halogenhydringrudder eller epoksygrupper avhengig av oppløsningens pH-verdi. For det formål å fremstille dispergeringsmiddel (I), er det viktig at denne harpiks inneholder halogenhydringrudder og ingen epoksygrupper. Dette oppnås ved syrestabilisering av harpiksen i overensstemmelse med det som fremgår av US-PS 3.311.594.

I eksemplene er alle deler og prosentandeler vekt-deler dersom ikke annet er angitt.

De følgende eksempler illustrerer en fremgangsmåte for å fremstille en kationiserende harpiks (a).

Eksempel A

Et aminopolyamid fremstilles ved å tilsette 219,3 deler adipinsyre langsomt under omrøring til 151,3 deler dietylentriamin i en flaske utstyrt med en rørrer og en kondensator for å oppsamle vanndestillat. Reaksjonsblandingen omrøres og oppvarmes til 170 - 180°C under et nitrogenteppes inntil amiddannelsen er fullstendig. Etter luftavkjøling til ca. 140°C tilsettes varmt vann under omrøring slik at man får en vandig oppløsning med 50% faste stoffer aminopolyamidharpiks med en indre viskositet på 0,14 målt under anvendelse av en 2% oppløsning i 1N NH₄Cl.

Et epiklorhydrinderivat av aminopolyamidet fremstilles ved å tilsette ca. 110 deler vann til ca. 50 deler av oppløsningen med 50% faste stoffer og deretter tilsette 14,0 deler (0,157 mol) epiklorhydrin. Reaksjonsblandingen oppvarmes til 70°C under omrøring og tilbakesløp inntil Gardner-Holdt-viskositeten får en verdi på mellom E og F.

Reaksjonsblandingen fortynnes med vann til et innhold av faste stoffer på ca. 12,5%. En 12,5% vandig oppløsning av harpiks fremstilt stort sett i overensstemmelse med fremgangsmåten i dette eksempel er tilgjengelig kommersielt under varemerket "Kymene" med en kvalitetsbetegnelse 557H.

Kationiserende harpiks (b)

Kationiserende harpiks (b) er den vannoppløselige alkylenpolyamin-epihalogenhydrinharpiks fra omsetning av et epihalogenhydrin, hvor epiklorhydrin er foretrukket, og et alkylenpolyamin. Vannoppløselige alkylenpolyamin-epihalogen-hydrinharpikser og fremgangsmåten for fremstilling av disse er i og for seg kjent.

Alkylenpolyaminer som kan omsettes med epiklorhydrin er polyalkylenpolyaminer med formel (I) ovenfor og monoalkylenpolyaminer såsom etylendiamin, propylendiamin og heksametylendiamin.

De relative andeler alkylenpolyamin og epiklorhydrin som benyttes kan variere avhengig av det spesielle polyalkylenpolyamin som benyttes. Vanligvis er det foretrukket at molforholdet mellom epiklorhydrin og alkylenpolyamin er mer enn 1:1 og mindre enn 2:1. Ved fremstilling av vannoppløselige harpiks fra epiklorhydrin og tetraetylen-pentamin, kan man få gode resultater ved molforhold på 1,4:1 til 1,94:1. Reaksjonstemperaturen er vanligvis i området ca. 40 - ca. 60°C.

Det følgende eksempel illustrerer en fremgangsmåte for fremstilling av en harpiks av den kationiserende harpikstypen (b).

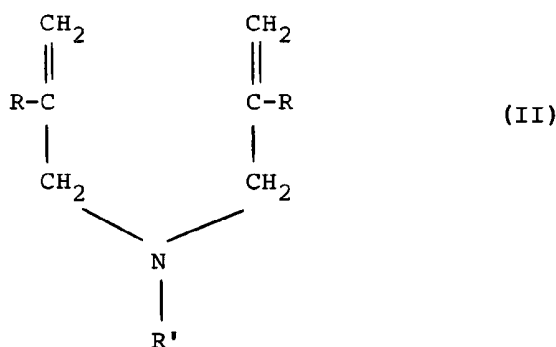
Eksempel B

Til en blanding av 29,2 deler trietylentetramin og
 70 deler vann settes 44,4 deler epiklorhydrin i løpet
 av 12 minutter under periodisk avkjøling. Etter
 at tilsetningen av epiklorhydrinet er fullstendig,
 oppvarmes reaksjonsblandingen til 75°C og holdes ved
 en temperatur på fra 70 - ca. 77°C i ca. 33 minutter,
 og på dette tidspunkt når Gardner-Holdt-viskositeten
 ca. 1. Den resulterende reaksjonsmassen fortynnes
 med 592 deler vann slik at man får en vandig oppløsning
 med et innhold av faste stoffer på ca. 11,7% og
 en pH-verdi på ca. 6,3.

Kationiserende harpikser (c) og (d)

Kationiserende harpiks (c) er en vannoppløselig
 poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks. Harpikser av
 denne typen og fremgangsmåte for fremstilling av slike
 er beskrevet i US-PS 3.700.623. Harpikser av denne
 type er også beskrevet i CA-PS 999.300.

En poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks er
 reaksjonsproduktet av (i) en vannoppløselig lineær
 polymer fremstilt ved polymerisering av hydrohalogenid-
 saltet av et diallylamin med formelen



5 hvor R er hydrogen eller lavere alkyl og R' er hydrogen eller alkyl, enten alene eller som en blanding med andre kopolymeriserbare bestanddeler, i nærvær av en fri radikal katalysator, fulgt av nøytralisering av saltet slik at man får polymeren som fri base og (ii) et epi-halogenhydrin hvor epiklorhydrin er foretrukket.

10 Den vannoppløselige lineære polymer (uomsatt med epihalogenhydrin) benyttes som kationiserende harpiks (d).

15 I den ovenstående formel kan hver R være like eller forskjellige og alkylgruppene inneholder 1 - 3 karbonatomer og de er fortrynningsvis metyl, etyl eller isopropyl. R' i formelen er hydrogen eller alkylgrupper. R'-alkylgruppene vil inneholde 1 - 6 karbonatomer såsom metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, tert.-butyl og heksyl.

20 Diallylaminer og N-alkyldiallylaminer er kjent og likeledes fremgangsmåter for deres fremstilling.

25 Spesifikke hydrohalogenidsalter som kan polymeriseres og tilveiebringe den vannoppløselige polymer, omfatter diallylaminhydroklorid og N-metyldiallylaminhydroklorid. Andre salter er beskrevet i US-PS 3.700.623.

30 For oppfinnelsens formål er homopolymerer av diallylaminer såsom f.eks. poly(N-metyldiallylamin) foretrukket idet de er lett tilgjengelige. Kopolymerer av to eller flere forskjellige diallylaminer eller kopolymerer som inneholder minst én annen kopolymeriserbar monomer som ikke er et diallylamin, kan imidlertid også benyttes. Typisk er komonomeren en annen diallylamin, en monoetylenisk umettet forbindelse som inneholder en enkel vinyl- eller vinylidengruppe, eller svoveldioksyd. Spesifikke komonomerer og spesifikke kopolymerer er beskrevet i US-PS 3.700.623.

Epihalogenhydrin som fortrinnsvis er epiklorhydrin, benyttes i en mengde som varierer fra ca. 0,5 til ca. 1,5 mol og er fortrinnsvis ca. 1 - ca. 1,5 mol pr. mol sekundær pluss tertiær amin som er tilstede i polymeren.

Harpiks (c) kan fremstilles ved å omsette en homopolymer eller kopolymer av et diallylamin med epiklorhydrin ved temperaturer på ca. 30 - ca. 80°C og fortrinnsvis ca. 40 - ca. 60°C inntil viskositeten målt i en oppløsning som inneholder 20 - 30% faste stoffer ved 25°C har nådd området A - E og fortrinnsvis C - D på Gardner-Holdt-skalaen. Reaksjonen utføres fortrinnsvis i en vandig oppløsning for å moderere reaksjonen og ved en pH-verdi på ca. 7 - ca. 9,5. Når man har fått den ønskede viskositet, tilsettes tilstrekkelig vann til å justere innholdet av faste stoffer i harpiksoppløsningen til ca. 15% eller mindre og produktet avkjøles til værelses-temperatur (ca. 23°C).

Som fremstilt inneholder de vandige oppløsninger av poly(N-alkyldiallylamin)-epihalogenhydrinharpikser, såsom poly(N-metyldiallylamin)-epiklorhydrinharpiks, epoksygrupper som er reaktive og harpiksene i oppløsningen har således en tendens til gelatinering. Stabilisering mot gelatinering utføres ved å tilsette den vandige harpiksoppløsning tilstrekkelig vannoppløselig syre (såsom saltsyre eller svovelsyre) til å få og holde en oppløsningspH-verdi på ca. 2. Denne syrebehandlingen resulterer i en omdanning av stort sett alle de reaktive epoksygrupper til ikke-reaktive halogenhydringsgrupper.

De ikke-reaktive halogenhydringsgrupper omdannes til reaktive epoksygrupper ved tilsetning av en base såsom

natriumhydroksyd, i en tilstrekkelig mengde til å
få istand denne omdannelse. Dette ligger innenfor kjente
fremgangsmåter. Se i denne forbindelse beskrivelsen
5 i US-PS 3.700.623.

Fremgangsmåter for å fremstille vannoppløselige
poly-(diallylamin)polymerer og vannoppløselige poly(dial-
lylamin)-epihalogenhydrinharpikser er i og for seg kjent.
10 Se i denne forbindelse US-PS 3.700.623 og CA-PS 999.300.

Det følgende eksempel illustrerer fremstillingen
av en vannoppløselig poly(diallylamin)-polymer og vann-
oppløselig poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks
15 som kan omsettes med anionisk stivelse for å fremstille
et dispergeringsmiddel for bruk ifølge oppfinnelsen.

20 Eksempel C

1. En vandig oppløsning av poly(N-metyldiallylamin),
en homopolymer, fremstilles på følgende måte. En
oppløsning av 69,1 deler N-metyldiallylamin og 197 deler
25 20⁰ Be saltsyre i 111,7 deler demineralisert vann renses
med nitrogen for å fjerne luft og behandles deretter med
0,55 deler tert.-butylhydroperoksyd, og en oppløsning
av 0,0036 deler jern(II)sulfat i 0,5 deler vann. Den
resulterende oppløsning får polymerisere ved 60 - 69⁰C i
30 24 timer slik at man får en polymeroppløsning som inne-
holder ca. 52,1% faste stoffer med en polymeroppløsning
med en RSV på 0,22. Polymeren i vandig oppløsning kan
benyttes som kationiserende harpiks (d).

35 2. En oppløsning av poly(N-metyldiallylamin)-epiklor-
hydrinharpiks som kan benyttes som kationiserende

harpiks (c) fremstilles på følgende måte. 122 deler av den ovennevnte oppløsning justeres til en pH-verdi 8,5 ved tilsetning av 95 deler 3,8% vandig natriumhydroksyd og fortynnes deretter med 211 deler vann og slås sammen med 60 deler epiklorhydrin. Blandingen oppvarmes til 45 - 55°C i 1,35 timer inntil Gardner-Holdt-viskositeten i en prøve avkjølt til 25°C når B+. Den resulterende oppløsning stabiliseres mot gelatinering ved tilsetning av 25 deler 20% Be saltsyre og oppvarmes til 60°C inntil pH-verdien i oppløsningen holder seg konstant på 2,0. Den resulterende harpiksoppløsning har et innhold av faste stoffer på 20,8% og en Brookfield-viskositet på 77 cP. (målt med et Brookfield modell LVF viskometer nr. 1 spindel og 60 opm).

Kationiserende harpikser (e) og (f)

Kationiserende harpiks (f) er en vannoppløselig poly(alkylenimin)-epihalogenhydrinharpiks fremstilt ved omsetning av et epihalogenhydrin såsom epiklorhydrin med vannoppløselig poly(alkylenimin), kationiserende harpiks (e) såsom f.eks. poly(etylenimin). Reaksjonen med epihalogenhydrin utføres på tilsvarende måte som i den fremgangsmåte som ble benyttet ved fremstilling av vannoppløselig aminopolyamidepiklorhydrinharpiks benyttet som kationiserende harpiks (a).

Generelt kan et hvilket som helst poly(alkylenimin) med en molekylvekt på minst 1500 benyttes i den foreliggende oppfinnelse. Den øvre grense for molekylvekten begrenses bare av oppløseligheten av harpiksen i vann. Således kan harpikser med en molekylvekt på 1.000.000 og mer benyttes.

Polymerisering av alkyleniminer er gjennomgått i Jones

"The Polymerization of Olefin Imines", i P.H. Plesch, ed. "The Chemistry of Cationic Polymerization", New York, MacMillan (1963), sidene 521 - 534. Passende harpikser for oppfinnelsen er beskrevet av Jones og omfatter polymerene av etylenimin, 2-metyletylenimin, 2-etyletylenimin. cis-2,3-dimetyletylenimin, trans-2,3-dimetyletylenimin og 2,2-di-metyletylenimin.

Eksempel D

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av fumarsyreforsterket kolofonium. Fumarsyre, 8,5 deler, adduktdannes ved en temperatur på ca. 205°C med formaldehydbehandlet talloljekolofonium, 91,5 deler. Fumarsyren oppløses i den smeltede talloljekolofonium og reagerer med denne slik at man får fumarsyreforsterket talloljekolofonium. Etter at stort sett all fumarsyre er omsatt med talloljekolofonium, avkjøles det forsterkede kolofonium til værelsestemperatur (ca. 23°C). Stort sett all fumarsyre foreligger i tilsatt eller adduktet form; dvs. at bare lite, om noe, fumarsyre er tilstede i reaksjonsmassen i sin frie form.

Eksempel E

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av fumarsyreforsterket kolofonium. Fumarsyre, 14 deler, addukttilsettes ved en temperatur på ca. 205°C med formaldehydbehandlet talloljekolofonium, 86 deler. Fumarsyren oppløses i det smeltede talloljekolofonium og reagerer med dette og gir fumarsyreforsterket talloljekolofonium. Etter at stort sett all fumarsyre er omsatt med talloljekolofonium,

avkjøles det forsterkede kolofonium til værelsestemperatur (23°C). Stort sett all fumarsyre foreligger i addukt-

form.

Eksempel F

- 10 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av maleinsyre-anhydridforsterket kolofonium. Formaldehydbehandlet talloljekolofonium (3.000 deler) ble oppvarmet til 150°C og på dette tidspunkt ble 2,98 deler konsentrert svovelsyre tilsatt fulgt av 261 deler maleinsyreanhydrid.
- 15 20 minutter etter at maleinsyreanhydrid var tilsatt, ble ytterligere konsentrert svovelsyre (0,75 deler) tilsatt. og 30 minutter etter det, ble ytterligere 0,75 deler svovelsyre tilsatt. 30 minutter etter at tilsatsen var ferdig, ble produktet avkjølt til værelsestemperatur.
- 20 Stort sett all maleinsyreanhydrid forelå i form av addukt.

Anioniske overflateaktive midler

- Som nevnt ovenfor, er en av hovedkomponentene i preparatet ifølge oppfinnelsen et anionisk overflateaktivt
- 25 middel. Anioniske overflateaktive midler er kjent. I utførelsen av oppfinnelsen er det foretrukne anioniske overflateaktive middel en såpe såsom natriumsåpe av et kolofoniumbasert materiale som dispersjonen består av.
- 30 Andre passende anioniske dispergerende midler omfatter salter av alkylarylsulfonsyrer, salter av kondenserte naftalensulfonsyrer, salter av dialkylestere av sulforavsyre, salter av alkylhalvestere av svovelsyre og salter av alkylfenoksy-(polyetylenoksy)etanol-halvestere av svovelsyre.
- 35 Kolofoniumsåpen kan fremstilles for seg og tilsettes

- preparatet eller dannes in situ ved tilsetning av en base såsom natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd eller ammoniumhydroksyd til preparatet som omfatter det forsterkede kolofonium. Natriumsåpe av forsterket kolofonium er det foretrukne anioniske overflateaktivemiddel og det er foretrukket at det dannes in situ ved tilsetning av natriumhydroksyd. Dette fremgår av arbeidseksemplene.
- 10 Når det dreier seg om alkylarylsulfonater, kan alkylgruppen være lineær eller forgrenet med 10 - 18 karbonatomer. Forskjellige blandinger av disse alkylarylsulfonater kan benyttes. Den foretrukne arylgruppen er fenyl. Natriumalkylbenzensulfonater er kommersielt tilgjengelige.
- 15 Et kommersielt tilgjengelig produkt er "Ultrawet DS". Kondenserte naftalensulfonsyresalter er produkter fremstilt ved kondensering av formaldehyd med naftylen fulgt av sulfonering med svovelsyre og er kommersielt tilgjengelige. Kommersielt tilgjengelige produkter er "Tamol SN" og
- 20 "Stepantan A".
- Når det dreier seg om salter av dialkylestere av sulforavsyre, vil alkylgruppene omfatte cykloheksyl, heksyl, isobutyl, oktyl, pentyl og tridecyl. Når det dreier seg om
- 25 salter av halvalkylestere av svovelsyre, kan alkylgruppen ha 10 - 18 karbonatomer. Når det dreier seg om salter av alkylfenoksy(polyetylenoksy)etanol-halvestere av svovelsyre, er den foretrukne alkylgruppe nonylgruppen tilveiebragt ved propylentrimerisering. Polyoksyetyleninnholdet
- 30 kan variere fra 1 - 20 ml pr. mol, men et gjennomsnitt på 4 - 12 er foretrukket.
- Den anioniske stivelse kokes før bruk. Koking kan foregå på i og for seg kjent måte. Kationisering av stivelsen med
- 35 kationiseringsharpiksen oppnås enten underkokingen av stivelsen eller etter at stivelsen er blitt kokt.

Således kan stivelsen kationiseres med kationiseringsharpiks ved tilsats av harpiksen til vannet hvor stivelsen kokes. pH-verdien i stivelsesoppslemningen i den vandige oppløsning før koking bør være mellom 3 og 10, og fortrinnsvis mellom 5 og 10. Oppløsningen av stivelse og kationiserende harpiks kokes deretter eller oppvarmes ved temperaturer på ca. 95 - ca. 100°C i 10 - 30 minutter.

Som nevnt ovenfor kan stivelsen kokes først og den kationiserende harpiks, i vandig oppløsning, tilsettes til den kokte stivelsesoppløsning mens denne er varm eller etter avkjøling til værelsestemperatur, fulgt av pH-justering som beskrevet ovenfor. For å fremskynde reaksjonen, kan deretter blandingen kokes om dette er ønskelig i ca. 10 minutter ved ca. 95 - 100°C. Før tilsats av den kationiserende harpiks til stivelsesoppløsningen, kan det være ønskelig å underkaste stivelsesoppløsningen høy skjærbelastning som i en homogenisator for å bryte ned eventuelle stivelseskort som måtte være igjen etter kokingen eller å redusere viskositeten av stivelsesoppløsningen eller begge deler.

Anvendbare andeler for fremstilling av kationiserte stivelser ifølge oppfinnelsen er i vektforhold ca. 99,5 deler stivelse (tørr basis) og ca. 0,5 deler kationiserende harpiks (tørr basis) til 90 deler stivelse og 10 deler kationiserende harpiks. Området for forholdene mellom stivelse og kationiserende harpiks vil derfor i vektforhold være ca. 99,5:0,5 - 90:10.

Eksempel 1

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av et
5 kationisert stivelsesdispergeringsmiddel og dispersjoner
fremstilt fra dette. I dette eksempel er den anioniske
stivelse som benyttes kommersielt tilgjengelig som "Amiogum
688". Som den selges inneholder "Amiogum 688" ca. 88%
oksydert vokset maisstivelse og ca. 12% vann. En 28%
10 vandig oppløsning av den oksyderte stivelse har en
viskositet på ca. 4000 cP ved 20°C etter koking eller
oppvarming i 30 minutter ved 95 - 100°C. Den oksyderte
voksmaisstivelse inneholder ca. 6,4 milliekvivalenter
karboksyl pr. 100 g stivelse.

15 400 g "Amiogum 688" (ca. 88% faststoff) ble blandet
med 3.500 ml destillert vann. Den vandige oppløsningen
justeres til en pH-verdi på 7,0 med en vandig oppløsning
av NaOH og kokes deretter under omrøring ved 95 - 100°C
20 i 20 minutter. Denne oppløsningen ble avkjølt til
værelsestemperatur, justert til 4.000 g totalvekt med
destillert vann og deretter homogenisert to ganger ved
210 atmosfærer i en 60 l/time laboratorium Manton-Gaulin-
homogenisator. Den endelige oppløsningen hadde en pH-
25 verdi på 5,8 og et totalt innhold av faste stoffer på
8,9%.

En annen ladning ble fremstilt som ovenfor, bortsett fra
at 600 g stivelse ble benyttet, noe som gir et produkt med
30 et endelig innhold av faste stoffer på 12,3% og en pH-
verdi på 5,8.

En blanding av 1555 g av den første oppløsningen og
2961 g av den annen oppløsning ble fremstilt så man fikk
35 en oppløsning med et innhold av faste stoffer på 11,5%.

2000 g av denne blandingen ble blandet med 62 g "Kymene 557H" (12,5% innhold av faste stoffer) og blandingens pH-verdi ble justert til 7,0 med vandig natriumhydroksyd. Blandingen ble omrørt og oppvarmet til 95 - 100°C i 10 minutter. Etter avkjøling ble blandingen fortynnet til 3235 g med destillert vann slik at man fikk en endelig oppløsning med et innhold av faste stoffer på 7,2% og en pH-verdi på 5,6.

975 g forsterket kolofonium ble oppløst i 675 g metylenklorid. Det forsterkede kolofonium som ble benyttet var et 8,5% fumarsyreaddukt av formaldehydbehandlet talloljekolofonium. Oppløsningen ble blandet med en blanding av 870 g av den oppløsningen som er fremstilt ovenfor av reaksjonsprodukt av stivelse og kationisk harpiks, 870 g vann og 27 g av en 4% vandig natriumoksydoppløsning. Denne blandingen ble homogenisert to ganger ved 210 atmosfærer og homogenisatet destillert for å fjerne metylenklorid. Den endelige emulsjon hadde et innhold av faste stoffer på 35,7%. Undersøkelser med et Coulter Counter-apparat for å måle partikkelstørrelse viste at ca. 38% av adduktkolofoniumpartikler hadde en diameter på mer enn 0,4 µm. Ca. 27% var mellom 0,4 og 1,0 µm. Således er ca. 89% av de forsterkede kolofoniumpartikler 1 µm eller mindre i diameter.

Eksempel 2

Under anvendelse av fremgangsmåten i eksempel 1, ble 2000 g av blandingen av de fremstilte stivelsesoppløsninger blandet med 41 g "Kymene 557H" (12,5% faste stoffer) slik at man fikk en oppløsning med 7,3% faste stoffer og pH-verdi på 5,6.

Igjen under anvendelse av fremgangsmåten fra eksempel 1, ble 975 g forsterket kolofonium oppløst i 675 g metylenklorid, emulgert i 1305 g av den kationiserte stivelsesoppløsningen som er fremstilt ovenfor blandet med 435 g og 35 g 4% vandig natriumhydroksyd. Den oppløsningsstrippede emulsjonen har et innhold av faste stoffer på 38,5%. Undersøkelse med et Coulter Counter-apparat viser at 48% av de adduktttilsatte kolofoniumpartikler var over 0,4 μm i diameter. Ca. 29% er mellom ca. 0,4 og 1 μm . Således har ca. 81% av de adduktttilsatte kolofoniumpartikler en diameter på 1 μm og mindre.

Eksempel 3

Dispersjonene fra eksempel 1 og 2 ble fortynnet til ca. 3% faststoffinnhold med demineralisert vann og benyttet for å belegge 1295 g/m² ark med 100% bleket kraft hardvedsmasse raffinert til 500 CSF. Beleggingen ble utført med 0,3% faststoff med en brett-pH-verdi på 4,4 - 4,5 under anvendelse av 2,5% alun (prosentandelen basert på tørr masse). De ferdige ark ble prøvd med hensyn på belegning under anvendelse av en Hercules beleggingsprøver med 20% maursyreoppløsning. I det etterfølgende er prøveverdiene angitt. Verdiene er gjennomsnitt av fem separate prøver med det samme belagte ark. Disse resultatene viser god belegning av papirarkene.

<u>Eksempel</u>	<u>Hercules beleggingsprøve, sek.</u>
1	132
2	139

Eksempel 4

5 Dette eksempel illustrerer fremstilling av kationisert
stivelse, kationisert med aminopolyamid-epiklorhydrin-
kationiseringsharpiks. 311 g "Amiogum 688" (ca.
88% faste stoffer, ca. 12% vann) og 1600 g vann ble
plassert i et kar og omrørt. Under omrøring ble 72 g
10 "Kymene 557H" (12,5% faststoffer) tilsatt til innholdet
i karet slik at man fikk et vandig preparat og dettes
pH-verdi ble justert til 7,0 ved tilsetning av 4% vandig
oppløsning av NaOH. Det vandige preparat ble oppvarmet
til 95 - 100°C og holdt på denne temperatur i 30 minutter.
Det resulterende vandige kationiserte stivelsespreparat
15 ble avkjølt til værelsestemperatur (ca. 23°C) og fortynnet
med vann til man fikk et innhold av faste stoffer på
5,9%.

20

Eksempel 5

25 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en forsterket
kolofoniumdispersjon under anvendelse av et dispergerings-
middel som er den kationiserte stivelse fra eksempel 4.
975 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet tallolje-
kolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst i 675 g
metylenklorid under omrøring. 1305 g av det vandige
kationiserte stivelsespreparat fra eksempel 4 ble ytterligere
30 fortynnet med 435 g vann fulgt av tilsetning av 36 g av en
4% vandig oppløsning av NaOH. Dette ble tilsatt den
forsterkede kolofoniumoppløsning slik at man fikk en blanding
som ble omrørt i 2 minutter og deretter homogenisert 2
ganger ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon ble
35 strippet under vakuum for å fjerne metylenklorid og gi
en vandig dispersjon av forsterket kolofonium som inneholder

kationisert stivelsesdispergeringsmiddel og natriumsåpe av forsterket kolofonium (anionisk overflateaktivt middel) som ble dannet in situ.

5 Mengden materiale som ble utfelt under strippingen var 9,6 g. Den resulterende dispersjon, 2106 g, hadde et innhold av faste stoffer på 38,4% og en Brookfield-viskositet på 84 cP.

10

Eksempel 6

15 Eksempel 5 ble gjentatt bortsett fra at det forsterkede kolofonium som ble benyttet var et kolofonium med maleinsyreanhydridaddukt fremstilt i overensstemmelse med eksempel F.

20 Mengden materiale som ble felt ut under strippingen var 1,1 g. Den resulterende dispersjons (2361 g) hadde et innhold av faste stoffer på 38,5% og en Brookfield-viskositet på 78 cP.

25

Eksempel 7

30 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av kationisert potetstivelse, kationisert med aminopolyamid-epiklorhydrin kationiserende harpiks. 331 g potetstivelse (ikke-modifisert) og 2000 g vann ble plassert i et kar og omrørt. Potetstivelse inneholder fosfatgrupper og er således anionisk. Potetstivelse inneholder ca. 3 milliekvivalenter fosfat pr. 100 g stivelse. Under omrøringen ble 72 g
35 "Kymene 557H" (12,5% faste stoffer) tilsatt til innholdet i karet for å gi et vandig preparat og pH-verdien ble justert

til 7,0 ved tilsetning av 4% vandige NaOH. Det vandige
preparat ble oppvarmet til 95 - 100°C og holdt ved denne
5 temperaturen i 30 minutter. Det resulterende vandige
kationiserte stivelsespreparat ble avkjølt til værelses-
temperatur og fortynnet med vann til et innhold av faste
stoffer på 6,9%.

10

Eksempel 8

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en forsterket
kolofoniumdispersjon under anvendelse av den kationiserte
15 stivelse fra eksempel 7 som dispergeringsmiddel.
975 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet tallolje-
kolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst i 675 g metylen-
klorid under omrøring. 1305 g av vandig kationisert
20 stivelsespreparat fra eksempel 7 ble ytterligere fortynnet
med 435 g vann fulgt av tilsetning av 36 g 4% vandig
NaOH. Dette ble tilsatt til den forsterkede kolofonium-
oppløsningen for å gi en blanding som ble omrørt i 2 minutter
og homogenisert 2 ganger ved 210 atmosfærer. Den
25 resulterende oppløsningen ble strippet under vakuum for
å fjerne metylenklorid og gi en vandig dispersjon av for-
sterket kolofonium som inneholdt kationisert stivelses-
dispergeringsmiddel og kationisk overflateaktivt middel
(natriumsåpen av det forsterkede kolofonium) som ble
30 dannet in situ.

Mengden materiale som ble felt ut under strippingen
var 3,7 g. Den resulterende dispersjon (2348 g) hadde
et innhold av faste stoffer på 38,2%.

35

Eksempel 9

Eksempel 7 ble gjentatt med det unntak at man benyttet
5 344 g oksydert maisstivelse i stedet for 331 g potet-
stivelse. Den oksyderte maisstivelsen som ble benyttet
var "Amaizo 540", som inneholder ca. 8 milliekvivalenter
karboksyl pr. 100 g stivelse.

10

Eksempel 10

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en for-
sterket kolofoniumdispersjon under anvendelse av den
15 kationiserte stivelse fra eksempel 9 som dispergerings-
middel. 975 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet
talloljekolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst
i 675 g metylenklorid under omrøring. 1305 g av vandige
20 kationisert stivelsespreparat fra eksempel 9 ble ytterligere
fortynnet med 435 g vann fulgt av tilsetning av 36 g
4% vandig NaOH. Dette ble tilsatt den forsterkede kolo-
foniumoppløsning for å gi en blanding som ble omrørt
i 2 minutter og homogenisert 2 ganger ved 210 atmosfærer.
25 Den resulterende oppløsning ble strippet under vakuum for
p fjerne metylenklorid og gi en vandig dispersjon av for-
sterket kolofonium som inneholdt kationisert stivelses-
dispergeringsmiddel og anionisk overflateaktivt middel
(natriumsåpen av det forsterkede kolofonium) som ble
30 dannet in situ.

Mengden materiale som ble utfelt under strippingen ble ikke
målt, men visuell bestemmelse anga en meget liten mengde.
Den resulterende dispersjon (2274 g) hadde et innhold
35 av faste stoffer på 38,2% og en Brookfield-viskositet
på 200 cP.

Eksempel 11

5 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av kationisert
stivelse. 330 g "Amiogum 688" (ca. 88% faste
stoffer, ca. 12% vann) og 1800 vann ble plassert i
et kar og omrørt. Under omrøringen ble 24 g "Kymene
557H" (12,5% faste stoffer) tilsatt til innholdet av
10 karet for å gi et vandig preparat og pH-verdien ble justert
til 7,0 ved tilsats av 4% vandig NaOH. Det vandige
preparat ble oppvarmet til 95 - 100°C og holdt på denne
temperatur i 30 minutter. Det resulterende vandige
kationiserte stivelsespreparat ble avkjølt til vær-
15 elsestemperatur og fortynnet med vann til et innhold av
faste stoffer på 6,5%.

20 Eksempel 12

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en for-
sterket kolofoniumoppløsning under anvendelse av en
kationisert stivelse fra eksempel 11. 975 g fumarsyre-
25 forsterket formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca.
7,5% fumarsyre) bleoppløst i 600 g metylenklorid under
omrøring. 1468 g av det vandige kationiserte stivelses-
preparatet fra eksempel 11 ble tilsatt den forsterkede kolo-
foniumoppløsning for å gi en blanding som ble omrørt i 2
30 minutter og deretter homogenisert 2 ganger ved 210 atmosfærer.
Den resulterende emulsjon ble strippet under vakuum for å
fjerne metylenklorid slik at man fikk en vandig dispersjon
av forsterket kolofonium.

35 Mengden materiale som ble utfelt under strippingen var

1,3 g. Den resulterende dispersjon (2045 g) hadde et innhold av faste stoffer på 42,9% og en Brookfield-viskositet på 43 cP.

5

Eksempel 13

Hver av dispersjonene fra eksempel 5, 6, 8 og 10 ble fortynnet til et innhold av faste stoffer på ca. 3% med demineralisert vann og benyttet til å belegge papir. Belegget (0,35% faste stoffer på tørr masse) ble tilsatt 50:5/ bleket kraft hardved-bleket kraft mykvedmasse som inneholdt 0,75% alun. Etter tilsetningen var pH-verdien 5,2 - 5,3 og total surhet var 44 - 50 ppm. Papirark (195 g/m²) ble fremstilt fra hver blanding av tilsetningsstoff og masse på en eksperimentell papirmaskin. Beleggingsegenskapene ble bestemt på 5 prøver på hvert ark under anvendelse av en Hercules beleggingsprøver som benyttet en 20% maursyreoppløsning. Prøveresultatene er et gjennomsnitt av 5 separate prøver. Prøveresultatene viser god belegging.

25

Eksempel

Hercules beleggingsprøve sekunder
(gjennomsnitt av 5 adskilte
prøver

30

5	85
6	92
8	129
10	121

35

Eksempel 14

Dispersjonen fra eksempel 12 ble fortynnet til ca.
3% innhold av faste stoffer ved hjelp av demineralisert
vann og benyttet til å belegge papir. Beleggingen
(0,35% faststoff på tørr masse) ble tilsatt 100% bleket
kraft hardvedsmasse som inneholdt 0,7% alun. Like
etter tilsetningen var pH-verdien 5,3 og total surhet
var 40 - 45 ppm. Et papirark (195 g/m²) ble fremstilt
og beleggingsegenskapene bestemt på 5 adskilte prøver av
arket som i eksempel 13.

Prøveresultatene er et gjennomsnitt av 5 separate
prøver. Prøven viser god belegging.

Eksempel

Hercules beleggingsprøve
sekunder (gjennomsnitt av 5
separate prøver)

20

12

138

Eksempel 15

25

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en
kationisert stivelse under anvendelse av poly(N-
metyldiallylamin)-epiklorhydrin som ikke inneholder
epoksygrupper som kationiserende harpiks. 185,1 g
"Amiogum 688" (ca. 88% innhold av faste stoffer, ca.
12% vann) og 1105 g vann ble plassert i et kar og omrørt.
Under omrøringen ble 25 g av en 20,8% oppløsning av
poly(N-metyldiallylamin)-epiklorhydrin kationiserende
harpiks fremstilt som i eksempel C og stabilisert mot
gelatinering som i eksempel C tilsatt til innholdet
i karet. Tilstrekkelig 4% vandig natriumhydroksyd-

35

oppløsning ble tilsatt til å gi en pH-verdi på 7.
Det vandige preparat ble oppvarmet til 95 - 100°C
og holdt ved denne temperaturen i 30 minutter. Det
5 resulterende vandige kationiserte stivelsespreparat
ble avkjølt til værelsestemperatur og fortynnet med vann
til et innhold av faste stoffer på 7,2%. Oppløsningen
hadde en pH-verdi på 5,8.

Eksempel 16

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en
15 vandig forsterket kolofoniumdispersjon under anvendelse
av den kationiserte stivelse fra eksempel 15.
487,5 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet tall-
oljekolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst i
300 g metylenklorid under omrøring. 653 g av det vandige
20 kationiserte stivelsespreparat fra eksempel 15 ble
ytterligere fortynnet med 217,5 g vann fulgt av tilsetning
av 6,8 g 4% vandig NaOH. Dette ble deretter tilsatt den
forsterkede kolofoniumoppløsning for å gi en blanding som
ble omrørt i 1 minutt og deretter homogenisert 2 ganger
25 ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon ble strippet
under vakuum for å fjerne metylenklorid slik at man fikk
en vandig dispersjon av forsterket kolofonium som inne-
holdt kationisert stivelsesdispergeringsmiddel og natrium-
såpen av forsterket kolofonium (anionisk overflateaktivt
30 middel) som ble dannet in situ.

Mengden materiale som ble felt ut under strippingen av
0,3 g. Den resulterende dispersjon har et innhold av
faste stoffer på 38,1% og en Brookfield-viskositet på 67 cP.
35 Den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen hos de dispergerte

partikler ble bestemt med et Nano-Sizer-apparat for å bestemme partikkelstørrelse, var 2,5 µm.

5

Eksempel 17

10 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av kationisert stivelse. 331 g "Amiogum 688" (ca. 88% faste stoffer, ca. 12% vann) og 1800 g vann ble plassert i et kar og omrørt. Under omrøringen ble 72 g "Kymene 557H" (12,5% faste stoffer) tilsatt til innholdet av karet for å gi et vandig preparat og pH-verdien ble justert til 7,0 ved tilsetning av 4% vandig NaOH. Det vandige preparat ble oppvarmet til 15 95 - 100°C og holdt ved denne temperatur i 30 minutter. Det resulterende vandige kationiserte stivelsespreparat ble avkjølt til værelsestemperatur (ca. 23°C) og fortynnet med vann til et innhold av faste stoffer på 5,9%.

20

Eksempel 18

25 Dette eksempel illustrerer bruken av kationisert stivelse fra eksempel 17 for å fremstille en forsterket kolofoniumdispersjon. 325 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca. 7,5% fumar-syre) ble oppløst i 225 g metylenklorid under omrøring. 30 435 g av det vandige kationiserte stivelsespreparat fra eksempel 17 ble tilsatt til den forsterkede kolofonium-oppløsning fulgt av tilsetningen av 4,37 g 23% vandig oppløsning av "Siponate DS4", et anionisk overflateaktivt middel, nemlig natriumdodecylbenzensulfonat, for å gi en 35 blanding som ble omrørt i 1 minutt og deretter homogenisert 2 ganger ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon

ble strippet under vakuum for å fjerne metylenklorid hvoretter man fikk en vandig dispersjon av forsterket kolofonium.

5

Mengden materiale som ble utfelt under strippingen var 0,5 g. Den resulterende dispersjon hadde et innhold av faste stoffer på 43,5% og en Brookfield-viskositet på 374 cP. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse på de dispergererte partikler var ca. 1,3 µm, bestemt med Nano-Sizer-apparat.

10

15

Eksempel 19

Dette eksempel tilsvare eksempe 18, men anvender et annet anionisk overflateaktivt middel. 650 g fumar-syreforsterket formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst i 450 g metylenklorid under omrøring. 861 g av vandig kationisert stivelsespreparat fra eksempel 17 ble tilsatt til den forsterkede kolofoniumoppløsning fulgt av tilsats av 23 g 30% vandig oppløsning av "Duponol (SLS)" anionisk overflateaktivt middel, nemlig natriumlaurylsulfat, for å få en blanding som ble omrørt i 2 minutter og deretter homogenisert 2 ganger ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon ble strippet under vakuum for å fjerne metylenklorid og man fikk da en vandig dispersjon av forsterket kolofonium.

20

25

30

Mengden materiale som utfelles under strippingen var 13,1 g. Den resulterende dispersjon har et innhold av faste stoffer på 46,0 % og en Brookfield-viskositet på 5400 cP. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse som ble bestemt under avnendelse av Nano-Sizer-apparatet, var 0,75 µm.

35

Eksempel 20

Eksempel 19 ble gjentatt med unntak av at 20,4 g 58%
vandig oppløsning av "Alipal CO436" anionisk overflate-
aktivt middel, ble benyttet istedenfor 23 g 30% "Duponol
(SLS)" anionisk overflateaktivt middel, nemlig ammonium-
saltet av sulfatesteren av 4 mol etylenoksydaddukt av
nonylfenol.

Mengden materiale som felles ut under stripping
var 0,3 g. Den resulterende forsterkede kolofoniumdisper-
sjon hadde et innhold av faste stoffer på 45,2% og en
Brookfield-viskositet på 2640 cP. Gjennomsnittlig par-
tikelstørrelse var 0,6 µm, bestemt med Nano-Sizer-
apparatet.

Eksempel 21

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av kationisert
stivelse, kationisert med poly(etylenimin) kationiserende
harpiks. 168 g "Amiogum 688" (ca. 88% faste stoffer,
ca. 12% vann) og 1158 g vann ble plassert i et kar,
oppvarmet i 30 minutter til 95 - 100°C og deretter avkjølt
til værelsestemperatur. 1,7 g poly(etylenimin) med
molekylvekt på ca. 50.000 (5,1 g av en 33% vandig oppløsning)
ble tilsatt kokt stivelse og pH-verdien i det resulterende
preparatet justert til 5,7 med svovelsyre. Det resulterende
vandige kationiserte stivelsespreparatet ble fortynnet
med vann til et innhold av faste stoffer på 7,3%.

Eksempel 22

5 Dette eksempel illustrerer utfellingen av en forsterket
kollofoniumdispersjon under anvendelse av den kationiserte
stivelse fra eksempel 21 som dispergeringsmiddel.
488 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet tallolje-
kolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst i 300 g
metylenklorid under omrøring. 653 g av vandig kationisert
10 stivelsespreparat fra eksempel 21 ble ytterligere for-
tynnet med 218 g vann fulgt av tilsetning av 7 g av en
4% vandig oppløsning av NaOH. Dette ble tilsatt til den
forsterkede kolofoniumoppløsning for å gi en blanding
som ble omrørt i 1 minutt og deretter homogenisert 2 ganger
15 ved 210 atmosfærer. Emulsjonen ble strippet og mengden
materiale som ble felt ut under strippingen var 0,2 g.
Den totale mengde faste stoffer i emulsjonen var 38,7%,
Brookfield-viskositeten var 51 cP og partikkelstørrelsen
som bestemt ved Nano-Sizer-apparatet var ca. 2,1 µm.

Eksempel 23

25 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av kationisert
stivelse, kationisert med poly(etylenimin) kationiserende
harpiks. 167 g "Amiogum 688" (ca. 88% faste stoffer,
ca. 12% vann) og 1146 g vann ble plassert i et kar, opp-
varmet i 30 minutter til 95 - 100°C og deretter avkjølt
30 til værelsestemperatur. 3,4 g poly(etylenimin) med en
molvekt på ca. 50.000 (10,2 g av en 33% vandig oppløsning)
ble tilsatt til den kokte stivelse og pH-verdien i det
resulterende preparat ble justert til 5,8 ved hjelp av
svovelsyre. Det resulterende vanndige kationiserte
35 stivelsespreparat ble fortynnet med vann til et innhold
av faste stoffer på 7,4%.

Eksempel 24

5 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en
forsterket kolofoniumdispersjon under anvendelse av den
kationiserte stivelse fra eksempel 23 som dispergerings-
middel. 488 g av fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet
talloljekolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst
i 300 g metylenklorid under omrøring. 653 g av det
10 vandige kationiserte stivelsespreparat fra eksempel 23
ble ytterligere fortynnet med 218 g vann fulgt av tilsetning
av 7 g 4% vandig oppløsning av NaOH. Dette ble tilsatt
den forsterkede kolofoniumoppløsning for å tilveiebringe
en blanding som ble omrørt i 1 minutt og deretter homogenisert
15 to ganger ved 210 atmosfærer. Emulsjonen ble strippet
for å fjerne metylenklorid og mengden materiale som ble
utfelt under strippingen var 0,3 g. Den totale mengden
faste stoffer i emulsjonen var 38,1%, Brookfield-viskositeten
var 37 cP og partikkelstørrelsen som bestemt ved hjelp
20 av Nano-Sizer-apparatet var ca. 2 µm.

Eksempel 25

25 Dette eksempel illustrerer utfelling av kationisert
stivelse, kationisert med poly(etylenimin) kationiserende
harpiks med lav molekylvekt. 192 g "Amiogum 688" (ca.
88% faste stoffer, ca. 12% vann) og 1160 g vann ble
30 plassert i et kar, oppvarmet i 30 minutter til 95 - 100°C
og deretter fortynnet med vann slik at man fikk 2329 g av en
7,3% oppløsning. Til 1160 g av denne oppløsningen ble
tilsatt 0,8 g ren poly(etylenimin) med en molekylvekt på
ca. 1800 og pH-verdien ble justert til 5,7 med 10%
35 svovelsyre.

Eksempel 26

5 Dette eksempel illustrerer utfelling av forsterket
kolofoniumdispersjon når man benytter kationisert stivelse
fra eksempel 25 som dispergeringsmiddel. 437 g fumarsyre-
forsterket formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca.
7,5% fumarsyre) ble oppløst i 300 g metylenklorid under
10 omrøring. 652 g av den vandige kationiserte stivelses-
oppløsning fra eksempel 25 ble ytterligere fortynnet med
217 g vann fulgt av tilsetning av 6,8 g 4% vandig
oppløsning av NaOH. Dette ble tilsatt den forsterkede
kolofoniumoppløsning for å tilveiebringe en blanding
15 som ble omrørt i 1 minutt og deretter homogenisert to
ganger ved 210 atmosfærer. Emulsjonen ble strippet for
å fjerne metylenklorid og mengden materiale som ble utfelt
under strippingen var 1,6 g. Den totale mengde faste
stoffer i emulsjonen var 37,1%, Brookfield-viskositeten
var 31,8 cP og partikkelstørrelsen bestemt ved Nano-
20 Sixer-apparatet var ca. 2,2 μm .

Dispergeringsmidler (II)

Som nevnt ovenfor, er dispergeringsmidlet (II) en
stivelse, eller modifisert stivelse, modifisert ved
25 omsetning med en kationiserende harpiks, hvor den
kationiserende harpiks er en vannoppløselig polyamin-
harpiks som inneholder epoksygrupper. Selv om den
nøyaktige reaksjonstype for stivelse med epoksygruppene
i polyamin ikke er fullt forstått, og oppfinnelsen ikke
30 skal bindes til en spesiell teori, antar man at det er en
kovalent binding som fører til dannelsen av eter- og
esterbindinger. I tillegg er det sannsynligvis noe
ionebinding.

35 Eksempler på kationiserende harpikser er vannoppløselige

poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpikser som inneholder epoksygrupper som er beskrevet ovenfor i forbindelse med kationiserende harpiks (c), og vannoppløselige
5 aminopolyamid-epihalogenhydrinharpikser som inneholder epoksygrupper.

Vannoppløselige aminopolyamid-epihalogenhydrin
10 kationiserende harpikser som inneholder epoksygrupper er kjent og likeledes fremgangsmåter for deres fremstilling. Aminopolyamiddelen i harpiksen fremstilles på samme måte som beskrevet ovenfor med hensyn til kationiserende harpiks (a). Det er imidlertid vesentlig at aminopolyamiddelen
15 inneholder tertiære aminogrupper i kjeden. Dette kan oppnås ved som alkylenpolyamine utgangsmaterialer, et materiale som inneholder tertiære aminer. I formelen (I) ovenfor er således R alkyl. Et spesifikt eksempel på et slikt amin er metyl-bis(3-aminopropyl)amin.

20 Aminopolyamiddelen kan også fremstilles fra sekundære aminer og før omsetningen med et epihalogenhydrin såsom epiklorhydrin, omsettes med et alkyleringsmiddel såsom metylklorid, slik at de sekundære aminnitrogene i
25 aminopolyamidet alkyleres til tertiære aminer. Dette er utførlig beskrevet ovenfor under henvisning til kationiserende harpiks (a).

Aminopolyamid-epihalogenhydrinharpiksen (hvor aminopoly-
30 amiddelen inneholder tertiære aminnitrogener) i vandig oppløsning vil inneholde halogenhydringrupper eller epoksygrupper avhengig av oppløsningens pH-verdi.

Justering av oppløsningens pH-verdi for å tilveiebringe
35 epoksygrupper litt innenfor de fremgangsmåter som er kjent og er fullstendig beskrevet i US-PS 3.311.594.

Umodifisert eller modifisert stivelse kan benyttes for å fremstille dispergeringsmiddel (II). Umodifiserte stivelser omfatter de som er beskrevet ovenfor og de som er modifisert, såsom ved oksydasjon, acetylering, klorering, syrehydrolyse, etylenoksydkondensasjon og enzymatisk påvirkning.

De følgende eksempler illustrerer dispergeringsmidler (II) og deres bruk for å fremstille forsterkede kolofoniumdispersjoner ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 27

Dette eksempel illustrerer fremstilling av kationisert stivelse. 170 g av en 3% vandig oppløsning av poly(N-metyldiallylamin)-epiklorhydriharpiks som inneholder epoksygrupper (fremstilt som beskrevet i eksempel C og deretter aktivert ved tilsats av vandig natriumhydroksyd slik at halogenhydringgruppene omdannes til epoksygrupper) og 1004 g vann ble plassert i et reaksjonskar. Under omrøring ble 185,6 g "Ethylex 3030"-stivelse tilsatt til karet slik at man fikk et vandig preparat og pH-verdien ble justert til 7 med 10% HCl. Det vandige preparat ble oppvarmet til 95 - 100°C og holdt ved denne temperatur i 30 minutter. Det resulterende vandige kationiserte stivelsespreparat ble avkjølt til værelsestemperatur og fortynnet med vann slik at man fikk et innhold av faste stoffer på 7,2%.

"Ethylex 3030"-stivelse som benyttet i eksempel 27 inneholder som salgsvare ca. 88,9% etoksylert maisstivelse og ca. 11,1% vann.

Eksempel 28

5 Dette eksempel illustrerer fremstilling av forsterket
kolofoniumdispersjon under anvendelse av den kationiserte
stivelse fra eksempel 27. 487,5 g fumarsyreforsterket
formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca. 7,5% fumar-
syre) ble oppløst i 300 g metylenklorid under omrøring.
10 652,5 g av det vandige kationiserte stivelsespreparat
fra eksempel 27 ble ytterligere fortynnet med 217,5 g vann,
fulgt av tilsetning av 13,5 g 4% vandig NaOH. Dette
ble tilsatt til den forsterkede kolofoniumoppløsningen for
å gi en blanding som ble omrørt i 1 minutt og homogenisert
15 to ganger ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon
ble strippet under vakuum for å fjerne metylenklorid og
gi en vandig dispersjon av forsterket kolofonium som
inneholdt den kationiserte stivelse som dispergerings-
middel og som anionisk overflateaktivt middel natrium-
20 såpen av det forsterkede kolofonium (dannet in situ).

Mengden materiale som ble felt ut under strippingen var
11,9 g. Dispersjonen hadde et innhold av faste stoffer
på 38,0% og en Brookfield-viskositet på 391 cP.
25 Gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 1,7 μm (Coulter
Counter-apparat).

30 Eksempel 29

Dette eksempel illustrerer fremstilling av kationisert
stivelse. 170 g av en 3% vandig oppløsning av poly(N-
metyldiallylamin)-epiklorhydrinharpiks inneholdende epoksy-
35 grupper, som benyttet i eksempel 27, og 1005 g vann ble
plassert i et reaksjonskar. Under omrøring ble 185,1 g

"Amiogum 688"-stivelse tilsatt karet for å gi et vandig preparat. pH-verdien var 9,4. Det vandige preparat ble oppvarmet til 95 - 100°C og holdt ved denne temperaturen i 30 minutter. Det resulterende vandige kationiserte stivelsespreparat ble avkjølt til værelses-temperatur og fortynnet med vann til et innhold av faste stoffer på 7,2% og en pH-verdi på 7,3.

Eksempel 30

Dette eksempel illustrerer fremstilling av en forsterket kolofoniumdispersjon under anvendelse av den kationiserte stivelse fra eksempel 29. 487,5 g fumarsyreforsterket formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca. 7,5% fumarsyre) ble oppløst i 300 g metylenklorid under omrøring. 652,5 g av det vandige kationiserte stivelsespreparat fra eksempel 29 ble ytterligere fortynnet med 217,5 g vann fulgt av tilsats av 13,5 g 4% vandig NaOH. Dette ble tilsatt den forsterkede kolofonium-oppløsning for å gi en blanding som ble omrørt i 1 minutt og homogenisert 2 ganger ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon ble strippen under vakuum for å fjerne metylenklorid og gi en vandig dispersjon av forsterket kolofonium. Det anioniske overflateaktive middel i dispersjonen er natriumsåpen av det forsterkede kolofonium dannet insitu.

Mengden materiale som ble felt ut under strippingen var 0,5 g. Dispersjonen hadde et innhold av faste stoffer på 38,3% og en Brookfield-viskositet på 140 cP. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse var 0,8 µm bestemt med et Coulter-Counter-apparat.

Eksempel 31

5 Dette eksempel illustrerer fremstilling av kationisert
stivelse. 170 g av en 3% vandig oppløsning av
poly(N-metyldiallylamin)-epiklorhydrinharpiks som inne-
holdt epoksygrupper som benyttet i eksempel 27 og
1004 vann ble plassert i et reaksjonskar. Under omrøring
ble 330 g "Amiogum 688"-stivelse tilsatt karet for å
10 gi et vandig preparat og pH-verdien ble justert til
7,5. Det vandige preparat ble oppvarmet til 95 - 100°C
og holdt ved denne temperatur i 30 minutter. Det
resulterende vandige kationiserte stivelsespreparat ble
avkjølt til værelsestemperatur og fortynnet med vann til
15 et innhold av faste stoffer på 7,3%.

Eksempel 32

20 Dette eksempel illustrerer fremstilling av en forsterket
kolofoniumdispersjon under anvendelse av den kationiserte
stivelse fra eksempel 31. 975 g fumarsyreforsterket
formaldehydbehandlet talloljekolofonium (ca. 7,5%
fumarsyre) ble oppløst i 600 g metylenklorid under omrøring.
25 1305 g vandig kationisert stivelsespreparat fra eksempel 31
ble blandet med 435 g vann og 5 g 4% NaOH. Dette ble
tilsatt den forsterkede kolofoniumoppløsning for å gi en
blanding som ble omrørt i 2 minutter og homogenisert
2 ganger ved 210 atmosfærer. Den resulterende emulsjon
30 ble strippet under vakuum for å fjerne metylenklorid
og gi en vandig dispersjon av forsterket kolofonium. Det
anioniske overflateaktive middel i dispersjonen er
natriumsåpen av det forsterkede kolofonium dannet in situ.
35 Mengden materiale som ble felt ut under stripping var
0,6 g. Dispersjonen (1833 g) hadde et innhold av faste
stoffer på 36,6% og en Brookfield-viskositet på 391 cP.

Den forsterkede kolofoniumdispersjon ifølge oppfinnelsen har fremragende stabilitet. Når kommersielt tilgjengelig høyt forsterkede kolofoniumdispersjoner får stå ufor-
5 styrret i en beholder er der en tendens for de forsterkede kolofoniumpartikler til å agglomerere og bunnfelle hvor ytterligere agglomerering kan forårsake at der dannes et hardt lag av forsterkede kolofoniumpartikler. Dette
10 problemet kan være spesielt alvorlig hvis lagringen foregår under varme forhold ($35 - 40^{\circ}\text{C}$) slik som man kan finne i noen papirfabrikker. Der er meget liten agglomerering og bunnfelling i dispersjonene ifølge oppfinnelsen. Når bunnfelling finner sted på grunn av at noen av partiklene
15 er for store til å holde seg suspendert ved Brownske bevegelser, vil partiklene lett kunne redispergeres ved mild omrøring.

Dispersjonene ifølge oppfinnelsen har også en høy skjærbelastningsstabilitet. Når kommersielt tilgjengelig høyt forsterkede frie kolofoniumdispersjoner pumpes
20 gjennom sikter for å fjerne partikler som er dannet ved overflatetørking eller annen agglomerering, er der en tendens for siktene å fylles opp, ikke så meget med disse store partiklene, men ved oppbygning av forsterkede
25 kolofoniumpartikler på grunn av skjærkrefter på sikttrådene. Dette problemet kan være meget alvorlig ved $35 - 40^{\circ}\text{C}$. Dispersjonene ifølge oppfinnelsen motstår denne type skjærbelastningsnedbrytning.

Søl av dispersjoner ifølge oppfinnelsen som er tørket er vanligvis lett å fjerne. Varmt vann og mild skuring med en børste vil fjerne tørket søl. Fjerning av
30 tørket søl av kommersielt tilgjengelige forsterkede frie kolofoniumdispersjoner krever sterke kaustiske eller organiske oppløsningsmidler såsom metanol eller xylen for å fjerne det forsterkede kolofonium. Dette er en antydning på mindre agglomerering ved tørking.

Eksempel 33

516 g "Amiogum 688" (87,2% faststoffer totalt), 54 g "Kymene 367" (37% faststoffer totalt) og 2700 cm³ destillert vann ble kombinert og pH-verdien i blandingen justert til 7,0 med 4% vandig natriumhydroksyd. Blandingen ble oppvarmet til 95-100°C og holdt ved denne temperatur i 30 minutter. Blanding
5 den ble avkjølt til 25°C og fortynnet til et totalt faststoffinnhold på 7,6% med destillert vann.

En prøve av formaldehydbehandlet talloljekolofonium ble behandlet med fumarsyre ved i og for seg kjente fremgangsmåter for å oppnå 9,3% bundet fumarsyre. Deretter ble 975 g av denne adduktkolofonium oppløst i 675 g metylenklorid. Denne oppløsning ble blandet med 1305 g av den ovenfor modifiserte stivelsesoppløsning, 435 g destillert vann og 9 g 4% natriumhydroksyd. Blanding
15 den ble homogenisert i to timer i en "Gaulin" laboratoriehomogenisør ved 210 kg/cm². Homogenisatet ble destillert under vakuum for å fjerne metylenklorid, noe som ga 2099 g emulsjon med 39,7% faststoffer totalt, en viskositet på 68 cps og en midlere partikkelstørrelse på 2,3 µm, målt ved
20 hjelp av en "Coulter Counter" apparatur.

Liming med 0,5% av faststoffene av emulsjonen på en "Western Michigan" pilotpapirmaskin i 120 pund/3000 ft² ark ved pH 4,5 med 1,25% alun i 50:50 hardved-bløtved bleket kraftmasse raffinert til 500 C.S.F. var 187 sekunder ved "Hercules
25 Sizing Test" ved bruk av 20% fumarsyreprøveoppløsning.

Eksempel 34

Ved hjelp av den samme generelle metode og de samme generelle stoffer som ble benyttet i eksempel 33 ble det laget en andre emulsjon med følgende forandringer.

30 For det første ble det kun benyttet 721 g adduktkolofonium med 254 g formaldehydbehandlet talloljekolofonium i metylenklorid for å oppnå en harpiks med en kalkulert 6,9% C.F.A.

For det andre ble 54 g 4% vandig natriumhydroksyd benyttet i stedet for 9 g.

35 Det gjenvunne produkt veide 2203 g og hadde 38,9% faststoffer totalt, en viskositet på 153 cps og en midlere partikkelstørrelse på 2,5 µm målt ved "Coulter Counter" apparaturen. Den oppnådde liming som ovenfor var 214 sekunder.

PATENTKRAV

5

1. Vandig dispersjon av forsterket kolofonium som hovedsakelig, i vektandeler, består av (A) fra 5 - 50% forsterket kolofonium, som er adduktreaksjonsproduktet av kolofonium og en syreforbindelse som inneholder
10 $>C=\underset{\text{f}}{C}-C=O$ -gruppen, (B) fra 0,5 - 10% av minst ett vannoppløselig eller vanddispergerbart kationisert stivelsesdispergeringsmiddel, (C) fra 0,1 - 4% av minst ett anionisk overflateaktivt middel og (D) vann opp til
15 100%, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent (B) er valgt blandt.

(I) en anionisk stivelse modifisert ved omsetning med en kationiserende harpiks valgt fra gruppen som består
20 av (a) en vannoppløselig aminopolyamid-epihalogenhydrin-harpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (b) en vannoppløselig alkylenpolyamin-epihalogenhydrinharpiks, (c) en vannoppløselig poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (d) en vannoppløselig
25 poly(diallylamin)harpiks, (e) en vannoppløselig poly(alkylenimin)harpiks og (f) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-epihalogenhydrinharpiks og

(II) stivelse modifisert ved omsetning med en vannoppløselig kationiserende harpiks som inneholder
30 epoksygrupper og er valgt fra gruppen som består av (a) vannoppløselig poly(N-alkyldiallylamin)-epihalogenhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper og (b) en vannoppløselig aminopolyamid-epihalogenhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper og hvor aminopolyamiddelen inneholder
35 tertiære aminer.

2. Vandig dispersjon av forsterket kolofonium ifølge krav 1, som hovedsakelig, i vektdeler, består av (A) fra 10 - 40% forsterket kolofonium, (B) fra 1 - 8% av minst
5 ett vannoppløselig eller vandispergerbart kationisert stivelsesdispergeringsmiddel, (C) fra 0,2 - 2% av minst ett anionisk overflateaktivt middel og (D) vann opp til 100%, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponenten (B) er valgt fra

10

(I) en anionisk stivelse modifisert ved omsetning med en kationiserende harpiks valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (b) en vannoppløselig
15 alkylenpolyamin-epiklorhydrinharpiks, (c) en vannoppløselig poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (d) en vannoppløselig poly(diallylamin)harpiks, (e) en vannoppløselig poly(alkylenimin)harpiks og (f) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-epiklorhydrinharpiks, og
20

(II) stivelse modifisert ved omsetning med en vannoppløselig kationiserende harpiks som inneholder epoksygrupper valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig
25 poly(N-alkyldiallylamin)-epiklorhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper og (b) en vannoppløselig aminopolyamidepiklorhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper og hvor aminopolyamiddelen inneholder tertiære aminer.

30

3. Vandig dispersjon av forsterket kolofonium ifølge krav 1, som hovedsakelig i vektdeler består av (A) fra 10 - 40% kolofonium, (B) fra 1 - 8% av minst ett vannoppløselig eller vandispergerbart kationisert stivelsesdispergeringsmiddel,
35 (C) fra 0,2 - 2% av minst ett anionisk overflateaktivt middel og (D) vann opp til 100%, k a r a k t e r i s e r t v e d at

komponenten (B) er en anionisk stivelse valgt fra gruppen som består av stivelser som inneholder fosfat-grupper og stivelser som inneholder karboksylgrupper

5 modifisert ved omsetning med en kationiserende harpiks valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig amino-polyamid-epiklorhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (b) en vannoppløselig alkylenpolyamin-epiklorhydrinharpiks, (c) en vannoppløselig poly(diallyl-

10 amin)-epiklorhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper, (d) en vannoppløselig poly(diallylamin)harpiks, (e) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-harpiks og (f) en vannoppløselig poly(alkylenimin)-epiklorhydrinharpiks.

15

4. Vandig dispersjon av forsterket kolofonium ifølge krav 1, som i hovedtrekken består av, i vektdeler, (A) fra 10 - 40% forsterket kolofonium, (B) fra 1 - 8% av

20 minst ett vannoppløselig eller vanndispergerbart kationisert stivelsesdispergeringsmiddel, (C) fra 0,2 - 2% av minst ett anionisk overflateaktivt middel og (D) vann opp til 100%, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

komponenten (B) er stivelse modifisert ved omsetning med

25 en vannoppløselig kationiserende harpiks som inneholder epoksygrupper valgt fra gruppen som består av (a) en vannoppløselig poly(N-alkyldiallylamin)-epiklorhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper og (b) en vann-

30 oppløselig aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper hvor aminopolyamiddelen inneholder tertiære aminer.

5. Vandig dispersjon ifølge krav 3, k a r a k t e r i -

35 s e r t v e d a t komponent (B) er fremstilt fra en

vannoppløselig aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper eller en vannoppløselig poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks som ikke
5 inneholder epoksygrupper eller en vannoppløselig poly(alkylenimin)-harpiks eller en alkylpolyamin-epiklorhydrinharpiks som ikke inneholder epoksygrupper.

10 6. Vandig dispersjon ifølge krav 5, k a r a k t e r i - s e r t v e d at komponent (B) er fremstilt fra en vannoppløselig aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks hvor aminopolyamiden er harpiksen skriver seg fra adipin-
15 syre og dietylentrilamin.

7. Vandig dispersjon ifølge krav 5, k a r a k t e r i - s e r t v e d at komponent (B) er fremstilt fra en vannoppløselig poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks
20 og hvor poly(diallylamin)-delen av harpiksen er poly(N-metyldiallylamin).

8. Vandig dispersjon ifølge krav 4, k a r a k t e r i - s e r t v e d at komponent (B) er fremstilt fra en vannoppløselig poly(N-metyldiallylamin)-epiklorhydrinharpiks som inneholder epoksygrupper.
25

9. Vandig dispersjon ifølge krav 8, k a r a k t e r i - s e r t v e d at stivelsen som benyttes for å fremstille komponent (B) er en etoksylert stivelse.
30

153577

- 52 -

10. Vandig dispersjon ifølge krav 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at stivelsen som
5 benyttes for å fremstille komponent (B) inneholder
karboksylgrupper.

10

15

20

25

30

35