

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 780134 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 780134

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.01.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.01.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.07.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

18.01.1977 DE 2701760

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Bayer AG**, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Sackmann, Günter**, BRD, SAKSA, (DE)

2 • **Kolb, Günter**, BRD, SAKSA, (DE)

3 • **Fischer, Heinz**, BRD, SAKSA, (DE)

4 • **Müller, Friedhelm**, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä paperinliimausaineiden valmistamiseksi

Förfarande för framställning av medel för papperslimning

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

Menetelmä paperinliimausaineiden valmistamiseksi - Förfarande för framställning av medel för papperslimning

Keksinnön kohteena on parannettu menetelmä maleiinihappoanhydridi-di-isobuteeni-kopolymeerien valmistamiseksi, jotka sopivat käytettäväksi anionisina liimausaineina.

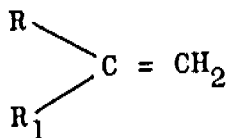
Saksalaisista ^{hakemus} ~~julkiseksitulo~~ julkaisuista n:o 2 361 544 ja 2 501 123 on tunnettua, että maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin pääasiallisesti vuorottaisia kopolymeerejä voidaan käyttää paperin valmistuksessa erittäin tehokkaiden liimausaineiden valmistukseen. Niinpä esimerkiksi saksalaisen julkiseksitulojulkaisun n:o 2 361 544 mukaisesti nämä monomeerit kopolymeroidaan perusteellisesti liuottimissa, esimerkiksi aromaattisissa hiilivedyissä, halogenoiduissa aromaattisissa hiilivedyissä, ketoneissa, alempien rasvahappojen estereissä, klooratuissa alifaattisissa hiilivedyissä tai voimakkaasti polaarisisissa liuottimissa. Saksalaisessa julkiseksitulojulkaisussa n:o 2 501 123 on myös esitetty, että nämä monomeerit voidaan kopolymeroida suspensiossa käyttäen dispergoivana väliaineena

di-isobuteenin ylimäärää 0,5 - 10 paino-%:n, laskettuna käytetystä maleiinihapon anhydridistä, erikoisdispergoimisainetta, joka on liukoinen dispergoivaan väliaineeseen, läsnäollessa.

Huolimatta suuren molaarisen ylimäärän di-isobuteenia käytöstä, näiden kahden monomeerin kopolymeroitumisesta kahdessa edellä mainitussa saksalaisessa julkiseksitulojulkaisussa kuvatulla menetelmällä ei ole seurauksena maleiinihapon anhydridin täydellinen yhdistyminen. Kun maleiinihappoanhydridi/di-isobuteeni-kopolymeerit eristetään vesikosteiden jauheiden muodossa, joiden kuiva-ainepitoisuus on yli 80 paino-%, reagoimaton maleiinihapon anhydridi, vesiliukoisena maleiinihappona, saastuttaa suodoksen, joka tulee poistovirtausjärjestelmään suodattamisen tai linkoamisen aikana. Tämän ulosvirtauksen suurten COD- ja BOD-arvojen (COD = kemiallinen hapentarve, BOD = biologinen hapentarve) vuoksi, mikä johtuu siihen liuenneesta maleiinihaposta, kustannukset ja siten sen puhdistamisesta aiheutuvat kustannukset kasvavat.

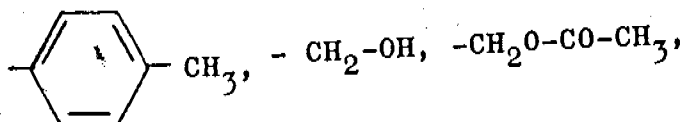
Tämän keksinnön kohteena on muuntaa maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin kopolymeroitumista liuoksessa ja suspensiossa sillä tavalla, että monomeeriseoksessa läsnäoleva maleiinihapon anhydridi miltei täydellisesti kopolymeroituu.

Keksinnön mukaisesti tähän tavoitteeseen päästään siten, että aluksi monomeerien, maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin, kopolymeroituminen saatetaan tapahtumaan perinpohjaisesti tavalliseen tapaan ja sitten, vähän ennen tai jälkeen polymeroimisreaktion päättymisen lisätään polymeroimisseokseen 1 - 12 mooli-%, laskettuna käytetystä maleiinihapon anhydridistä, monomeeriä, joka vastaa yleistä kaavaa:



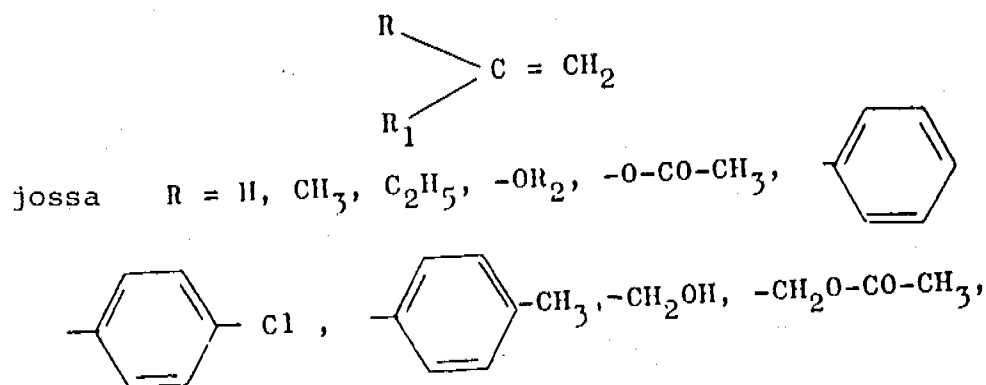
jossa

$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, -\text{OR}_2, -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3,$ ,  Cl,



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3;$ ja R_2 on suora- tai haaraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia tai kahden tai useamman näiden monomeerien seosta.

Niinmuodoin tämä keksintö tarjoaa parannetun menetelmän maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin pääasiallisesti ekvimo- laarisen liuos- tai suspensio-kopolymeerin valmistamiseksi, jossa 10:sta 100:aan mooli-% anhydridiryhmistä on esteröitynyt lineaaris- ten tai haarautuneiden alifaattisten monoalkoholien kanssa, jotka sisältävät 1-20 hiiliatomia, tai sykloalifaattisten monoalkoholien kanssa, jotka sisältävät 5-6 hiiliatomia, vastaavien puoliesterei- den muodostamiseksi, jolloin vähän ennen tai jälkeen maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin liuos- tai suspensio-kopolymeroitumi- sen päättymistä lisätään monomeeri, joka vastaa yleistä kaavaa:



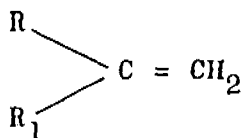
$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ja

$\text{R}_2 =$ suora- tai haaraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, tai näiden monomeerien seoksia toistensa kanssa lisätään polymeroimisseokseen määrissä väliltä 1-12 mooli-%, laskettuna käytetystä maleiinihapon anhydridistä.

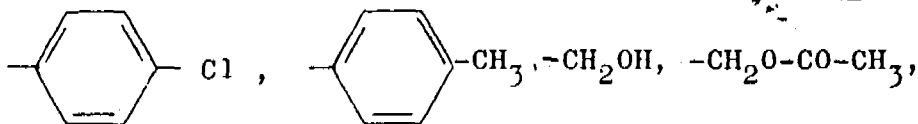
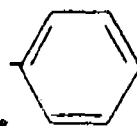
Keksinnön menetelmä antaa sekapolymeerejä, joissa maleiinihapon anhydridi on yhdistynyt määrässä 94,0:sta 99,4 mooli-%:iin ja monissa tapauksissa yli 96,0 mooli-%:n määrissä, laskettuna käytetystä maleiinihapon anhydridistä. Lisäksi näistä kopolymeereistä valmistetuilla paperinliimausaineilla on odottamatta 10-25 % parempi liimausteho kuin paperinliimausaineilla, jotka on saatu saksalaisten julkiseksitulojulkaisujen n:o 2 361 544 ja 2 501 123 mukaisesti sekä heikosti esiliimatulla paperilla että myös liimaamattomalla paperilla.

Kolmas monomeeri tai monomeeriseokset lisätään ajankohtana, jona polymeroimiskonversio, maleiinihapon anhydridistä laskettuna, on saavuttanut muuttumattoman tason. Heti lisäämisen jälkeen maleiinihappoanhydridin konversio jälleen lisääntyy kunnes se saavuttaa arvon väliltä 94-99,4 mooli-%, riippuen polymeroimisolosuhteista ja käytetystä monomeeristä tai monomeeriseoksesta. Tämä monomeeri tai monomeeriseos voidaan lisätä joko yksinään tai yhdessä radikaalin muodostavien aineiden kanssa lämpötiloissa väliltä 30-200°C. Polymeroimisseosten reaktion kesto aika kolmannen monomeerin tai monomeeriseosten kanssa on väliltä 1-10 tuntia.

Monomeerit, jotka sopivat reaktioon jäljellä olevan maleiinihapon anhydridin kanssa, ovat monomeerejä, jotka vastaavat yleistä kaavaa:



jossa R = H, CH₃, C₂H₅, -OR₂, -O-CO-CH₃,



R₁ = H, CH₃

R₂ = suora- tai haaraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia.

Esimerkkejä tällaisista monomeereistä ovat eteeni, propeenii, isobuteeni, styreeni, α -metyylistyreeni, p-metyylistyreeni, vinyyliaasetatti, allyyliaasetatti, isobutyylivinyylieetteri, allyylialkoholi- ja metalliylialkoholi.

On edullista käyttää α -olefiineja, jotka vastaavat edellä annettua kaavaa, varsinkin styreeniä, α -metyylistyreeniä ja isobuteenia.

Ellei kolmatta monomeeriä tai monomeeriseoksia lisätä juuri ennen tai jälkeen kopolymeroimisreaktion päättymistä, vaan sen sijaan sen alkaessa, saadaan hyvin vähän jos ollenkaan vähenemistä reagoimattoman maleiinihapon anhydridin sisältöön.

Näitä monomeerejä käytetään joko yksinään tai seoksina toistensa kanssa määrissä väliltä 1-12 mooli-%, laskettuna maleiinihapon anhydridistä, mutta edullisesti määrissä väliltä 5-10 mooli-%.

Kopolymeroimisprosessi saatetaan tapahtumaan tunnetulla tavalla aina toisen monomeerin tai monomeeriseoksen lisäämiseen asti, kuten on kuvattu esimerkiksi saksalaisissa julkisissa julkaisuissa n:o 2 361 544 ja 2 501 123.

Kopolymeroitomaton maleiinihapon anhydridi voidaan määrittää eri tavoilla. Käytetyn nimenomaisen kopolymeroimisprosessin mukaan. Niinpä, kun kopolymerointi tapahtuu liuottimissa, kuten esimerkiksi tolueenissa, polymeeriliuos saatetaan erotettavaksi kuumalla vedellä

alennetussa paineessa. Tislaamalla liuotin azeotrooppisesti pois saadaan kopolymeeri hienon valkoisen veteensuspendoituneen jauheen muodossa. Sen jälkeen kun tämä jauhe on suodatettu erilleen ja suodos väkevöity haihduttamalla kuiviin, jää jäljelle jäännöksenä hydrolysoitu maleiinihapon anhydridi vapaan maleiinihapon muodossa. Maleiinihapon määrä määritetään gravimetrisesti sen jälkeen kun se on tunnistettu spektroskooppisesti. Suodoksessa läsnäoleva maleiinihappo voidaan määrittää myös titraamalla 0,1 n NaOH-liuoksella käyttäen indikaattorina fenolftaleiinia. Jos kopolymeroimisreaktio saatetaan tapahtumaan suspensiossa käyttäen di-isobuteeni-ylimäärää dispergoimisaineena, konversio määritetään punnitsemalla kopolymeroitumaton maleiinihapon anhydridi. Di-isobuteeniin liukenematon maleiinihapon anhydridi eristetään kopolymeeri-jauheesta, joka on suodattamalla vapautettu di-isobuteenista tyhjöissä (0,2 mm Hg) lämpötiloissa väliltä 80-120°C. Maleiinihapon anhydridi härmistyy ulos sekopolymeeri-jauheesta ja kerrostuu jähmeänä tuotteena kylmään loukkuun, joka on yhdistetty tyhjennyslaitteeseen.

Reagoituaan alkoholien kanssa puoliestereiden muodostamiseksi edellä kuvatuilla parannetuilla kopolymeroimisprosesseilla saatuja polymeerituotteita voidaan käyttää edullisesti alkali-, ammonium- tai amiinisuolojensa muodossa anionisina paperinliimausaineina. Suorat tai haarautuvat alifaattiset monoalkoholit, joissa on 1-20 hiiliatomia, ja sykloalifaattiset alkoholit, jotka sisältävät 5-6 hiiliatomia, ovat sopivia puoliestereiden valmistusta varten. 10-100 mooli-% kopolymeereissä läsnäolevista anhydridiryhmistä voidaan esteröidä muodostamaan vastaavat puoliesterit.

Esimerkit 1-4

3,675 kg maleiinihapon anhydridiä, 5,625 kg di-isobuteenia ja 5,100 kg tolueenia pantiin 40 l:n vetoiseen teräsautoklaaviin. Sen jälkeen kun autoklaavi oli puhallettu puhtaaksi tyypellä ja suljettu, nostettiin lämpötila sekoittaen 75°C:seen, mitä seurasi nopea 20 paino-%:n alkuunpanoliuosta lisääminen, joka sisälsi 0,0785 kg atsoisobutyrodinitriiliä 1,350 kg:ssa tolueenia. Loput alkuunpanoliuoksesta lisättiin 2 tunnin aikana. Seosta sekoitettiin 6 tuntia 75°C:ssa, minkä jälkeen lisättiin 0,039 kg atsoisobutyrodinitriiliä liuotettuna 0,675 kg:aan tolueenia 30 minuutin aikana. Lämpötila nostettiin sitten 85°C:seen, seosta sekoitettiin 6 tuntia, lämpötila nostettiin 95°C:seen ja seosta sekoitettiin toiset 6 tuntia. Seuraavat määrät styreeniä lisättiin sitten nopeasti yhdessä 0,039 kg:n kanssa atsoisobutyrodinitriiliä liuotettuna 0,675 kg:aan tolueenia:

Esimerkki	1	2	3	4
mooli-% styreeniä (laskettuna käytetystä MAH ^a)	0	5,65	7,52	9,42

a) MAH = maleiinihapon anhydridi.

Seosta sekoitettiin sitten 2 tuntia 95°C:ssa minkä jälkeen lämpötila nostettiin 105°C:seen ja polymeroimisseokset pidettiin tässä lämpötilassa 2 tuntia.

Sen jälkeen kun polymeeriliuokset olivat jäähdyneet 80°C:seen, lisättiin 0,5625 kg isopropanolia 0,469 kg:ssa tolueenia niihin muuttamista varten puoliestereiksi syntyneitä liuoksia sekoitettiin 2 tuntia 80°C:ssa. Sen jälkeen osittain esteröityneet kopolymeerit saostettiin hienon valkoisen jauheen muodossa tuomalla liuokset veteen, joka oli kuumennettu n. 70°C:seen, samanaikaisesti poistamaan tolueeni ja di-isobuteeni aseotrooppisesti tislamalla. Muodostuneita polymeerisuspensioita sekoitettiin 2 tuntia 90°C/350 - 370 mm Hg:ssa.

Ne suodatettiin sitten pois ja suodokset väkevöitiin haihduttamalla ja jäännökset, jotka olivat maleiinihappoa, punnittiin.

Tulokset:

Esimerkki	1	2	3	4
paino-% maleiinihappoa (laskettu käytetystä MAH)	5,86	1,33	1,26	0,72

Vertailuesimerkit 1A - 4A

Seuraavat 4 vertailuesimerkkiä osoittavat, että kolmannen monomeerin (näissä esimerkeissä styreenin) välittömästä lisäämisestä polymeroimisseokseen verrattuna esimerkkeihin 1-4, on seurauksena vain vähäinen aleneminen kopolymeroitumattoman maleiinihapon anhydridin sisällössä. Polymeroimisreaktiot saatettiin tapahtumaan samalla tavalla kuin esimerkeissä 1-4 kuvattiin ainoana erona, että styreeni oli läsnä monomeeriseoksessa ennen initiaattoreiden lisäämistä.

Esimerkki n:o	Mooli-% styreeniä (laskettuna käytetystä MAH)	Paino-% maleiinihappoa (laskettuna käytetystä MAH)
1A	0,0	7,74
2A	2,55	6,63
3A	5,10	5,93
4A	10,20	5,25

Esimerkit 5-8

Seuraava seos pantiin 100 l:n vetoiseen teräsautoklaaviin:

12,250 kg maleiinihapon anhydridiä;

41,000 kg di-isobuteenia; ja

2,130 kg dispergoimisainetta (di-isobuteenin ja maleiinihappo-dodekyylipuoliesterin sekapolymeeri (valmistettu saksalaisen julkiseksitulojulkaisun n:o 2 501 133 mukaisesti)).

Autoklaavi puhallettiin puhtaaksi typellä, nostettiin lämpötila 75°C:seen ja seosta sekoitettiin nopeudella 110-120 r/min. Sen jälkeen kun autoklaavi oli suljettu, se paineistettiin pieneen typen ylipaineeseen ja lisättiin 25 paino-% liuoksesta, jossa oli 0,325 kg t-butyyliperoktoaattia 2,500 kg:ssa di-isobuteenia, kaikki yhdellä kerralla. Reaktioastian sisälämpötila nostettiin 1 tunnin aikana 90°C:n tasolla, minkä jälkeen loput 75 paino-% alkuunpanoliuoksesta lisättiin 1 tunnin aikana. Lisäämisen loputtua seosta sekoitettiin 6 tuntia 90°C:ssa, minkä jälkeen seuraavat määrät styreeniä lisättiin 1 tunnin aikana yhdessä liuoksen kanssa, jossa oli 0,05 kg t-butyyliperoktoaattia liuotettuna 0,460 kg:aan di-isobuteenia:

Esimerkki n:o	5	6	7	8
mooli-% styreeniä (laskettuna käytetystä MAH)	0	3,26	6,52	9,80

Seosta sekoitettiin sitten 2 tuntia 90°C:ssa, jäädettiin huoneen lämpötilaan ja suodatettiin.

Suodatetut polymeerijauheet saatettiin tyhjäkäyttelyyn 28 tunniksi lämpötiloissa väliltä 30 - 120°C ja paineissa väliltä 12 mm Hg - 0,2 mm Hg. Maleiinihapon anhydridi, joka härmistyi polymeerijauheesta tämän käsittelyn aikana, kerrostui kiinteään kiteisen aineen muodossa (sp. 55°C) härmistämislaitteen jäähdytetyille pinnoille.

Maleiinihappoanhydridi koottiin, punnittiin ja sen määrä, laskettuna kopolymerointiin käytetystä maleiinihapon anhydridin määrästä oli:

Esimerkki n:o	5	6	7	8
paino-% maleiinihapon anhydridiä (laskettuna käytetystä MAH)	7,65	5,74	1,41	0,56

Kopolymeerit muutettiin puoliestereiksi saattamalla reagoimaan isopropanolin kanssa samalla menetelmällä, joka kuvattiin esimerkeissä 1-4.

Vertailuesimerkit 5A - 8A

Seuraavat 4 vertailuesimerkkiä osoittavat, että lisäämällä kolmas monomeeri (näissä esimerkeissä styreeni) välittömästi polymeroimiseokseen saadaan myös vain vähäinen aleneminen kopolymeroitumattoman maleiinihappoanhydridin sisältöön verrattuna esimerkkeihin 5-8 suspensiopolymeroisprosessissa.

Polymeroisreaktiot saatettiin tapahtumaan samalla tavalla kuin esimerkeissä 5-8 kuvattiin sillä erotuksella, että lisätyn styreenin nimeomaiset määrät olivat läsnä lähtömonomeeriseoksessa ennen initiaattorin lisäämistä.

Esimerkki n:o	Mooli-% styreeniä (laskettuna käytetystä MAH)	Paino-% maleiinihapon anhydridiä (laskettuna käytetystä MAH)
5A	0,0	7,65
6A	4,25	7,27
7A	8,50	5,79
8A	12,75	5,65

Esimerkit 9-20

Seuraavat 12 esimerkkiä toteutettiin esimerkkien 5-8 mukaisella suspensioprosessilla käyttäen allyylialkoholia, metallyylialkoholia ja isobuteenia styreenin asemesta.

Tässäkin tapauksessa saatiin selvät alenemat kopolymeroitumattoman maleiinihappoanhydridin määrissä monomeerien metallyylialkoholi, allyylialkoholi ja isobuteeni kasvavilla lisäyksillä, lisättyinä maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin kopolymerointien päättyessä verrattuna kopolymeroisreaktioon suoritettuna ilman kolmansia monomeerejä.

Esimerkin n:o	Lisämonomeeri	Mooli-% lisämonomeeriä (laskettuna käytetystä MAH)	Paino-% maleiinihapon anhydridiä laskettuna käytetystä MAH)
9	-	0,0	7,54
10	metallyylialkoholi	5,14	3,42
11	"	6,0	2,80
12	"	8,0	2,61
13	"	10,0	2,60
14	allyylialkoholi	4,0	5,88
15	"	6,0	5,14
16	"	8,0	4,16
17	"	10,0	3,76
18	isobuteeni	4,1	5,55
19	"	8,2	4,08
20	"	12, 0	3,42

Liimausaineiden valmistamiseksi kopolymeerit voidaan muuttaa puoliestereiksi saattamalla ne reagoimaan isopropanolin kanssa esimerkkien 1-4 mukaisesti.

Käytännön esimerkkejä

Seuraavat 4 käytännön esimerkkiä osoittavat esimerkeissä 1-8 kuvattujen osittain esteröityjen kopolymerien sopivuuden käytettäväksi liimausaineina paperille verrattuna kopolymeriin, joka on valmistettu lisäämättä kolmatta monomeeriä.

Tätä varten erilaisia raakapapereita käsiteltiin näiden tuotteiden vesipitoisilla ammoniakkeisilla liuoksilla HF-tyyppisessä laboratorioliimauspuristimessa, jollaisia valmistaa Mathis Company of Zurich, Sveitsi.

Liimauskylpy, jota käytettiin pintaliimausta varten, käsitti liuoksen, jossa oli 5 paino-% tärkkelystä (Perfectamyl A 4692 (kauppamerkki), Avebe-Companyn tuote) ja 0,04 - 0,13 paino-% testattavaa liimausainetta (ilmaistuna 100-%:sen aktiivisena aineena) 94,96 - 94,87 paino-%:ssa vettä.

Näitä pintaliimattuja papereita kuivattiin 1 minuutin 100°C:ssa kuivaussylinterillä. Ennen liimaustestiä papereita ilmastoitettiin 2 tuntia huoneen lämpötilassa. Käsiteltujen papereiden liimausaste mustetta vastaan mitattiin Hercules-liimaustestaimella valmistajien, Hercules Inc., Wilmington, Delaware, USA, käyttöohjeiden mukaisesti. Se mitataan merkitsemällä muistiin aika sekunneissa, joka kuluu ennenkuin remissioarvo putoaa 75 %:iin tai 65 %:iin paperi remissioarvosta, kun testimuste levitetään paperille ja tunkeutuu paperin läpi. Käytetty testimuste on vihreä testimuste, jota valmistaa Hercules Company. Vesiabsorption määrittämiseksi punnittiin etukäteen käsitellyn paperin kappaleita, upotettiin ne 1 minuutiksi veteen 20°C:ssa, puristettiin kerran suodatuspaperin välissä 10 kg:n pyörivän painon alla ja punnittiin uudelleen. Arvon vesiabsorptiolle kummallakin puolella laskettiin g/cm²:na painoerosta. Mitä alhaisempi vesiabsorptio, sitä parempi on testatun liima-aineen vaikutus.

Taulukoissa annetut prosenttiluvut tarkoittavat kylvyn sisältämää liimausaineen määrää ilmaistuna 100 %:sen aktiivisena aineena.

Käytännön esimerkki 1

Tässä tapauksessa käytetty liimausaine valmistettiin esimerkkien 1-8 mukaisesta kopolymeeristä lisäten 4,60 mooli-% styreeniä, laskettuna maleiinihapon anhydridistä. Tämä tuote testattiin esiliimatulla paperilla ja liimaamattomalla paperilla.

Käytetty liimaamaton paperi, joka sisälsi 12 % talkkituhkaa, oli valmistettu valkaistusta massasta, johon oli lisätty alunaa.

Käytetty esiliimattu paperi, joka sisälsi 7 % kaoliinituhkaa, oli valmistettu valkaistusta massasta, johon oli lisätty n. 0,1 % tavanomaista hartsiliimaa, laskettuna abietaatista ja alunaa.

Liimausaste mitattiin Hercules-koestuslaitteella remissioarvot alennettuina 75 %:iin.

a. Liimaamaton paperi

	Liimausaste Herculeksen mukaan	
	sekunteina, kun kylpyyn on lisätty	
	0,09 %	0,13 %
	liimausainetta (100-%:sta)	
Liimausaine, joka sisältää 4,60 mooli-% styreeniä	422	526
styreeniä sisältämätön liimausaine	331	419

b. esiliimattu paperi:

Liimausaste sekunteina
Herculeksen mukaan, kun kyl-
pyyn on lisätty

0,09 % 0,13 %

liimausainetta (100-%:sta)

Liimausaine, joka sisältää 460

mooli-% styreeniä	236	440
-------------------	-----	-----

Styreeniä sisältämätön liimausaine	112	219
------------------------------------	-----	-----

Esimerkit osoittavat, että tämän keksinnön mukainen liimausaine, joka sisältää 4,60 mooli-% styreeniä, laskettuna maleiinihapon anhydridistä, antaa testatuille papereille selvästi korkeamman liimausasteen kuin vertailutuote.

Käytännön esimerkki 2

Tässä tapauksessa käytetty liimausaine valmistettiin esimerkin 7 mukaisesta kopolymeeristä (6,52 moolia styreeniä). Liimausaste mitattiin Hercules-liimauskoestuslaitteella remissioarvot alennettuna 65 %:iin.

Testipaperina käytettiin käytännön esimerkissä la kuvatun-
tyypistä liimaamatonta paperia:

Liimausaste sekunteina Herculeksen
mukaan, kun kylpyyn on lisätty

0,09 % 0,13 %

Liimausainetta (100-%:sta)

Liimausaine, joka sisältää 6,52

mooli-% styreeniä	108	203
-------------------	-----	-----

Styreeniä sisältämätön liimausaine	30	128
------------------------------------	----	-----

Tämä esimerkki osoittaa myös selvän parannuksen keksinnön mukaisen liimausaineen liimaustehossa verrattuna vertailutuotteeseen.

Käytännön esimerkki 3

Tässä esimerkissä käytetty liimausaine valmistettiin esimerkin 8 mukaisesta kopolymeeristä (9,80 mooli-% styreeniä). Tämä tuote testattiin liimaamattomalla alunaa sisältävällä paperilla (käytännön esimerkki 3a) ja heikosti hartsiliimalla esiliimatulla paperilla (käytännön esimerkki 3b).

Näissä esimerkeissä papereiden vesiabsorptio erilaisille lisäyksille määritettiin testattujen tuotteiden liimaustehon mittana.

a. Liimaamaton paperi

Vesiabsorptio g/m², kun kylpyyn on lisätty

	0,04 %	0,05 %	0,06 %	0,08 %
	liimausainetta (100-%:sta)			
liimausaine, joka sisältää				
9,80 mooli-% sty-				
reeniä	35,5	34,1	33,2	30,7
styreeniä sisältä-				
mätön liimausaine	39,1	38,0	35,9	32,8

b. Esiliimattu paperi

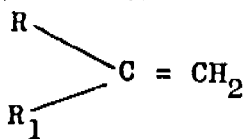
Vesiabsorptio g/m², kun kylpyyn on lisätty

	0,04 %	0,05 %	0,06 %	0,08 %
	liimausainetta (100-%:sena)			
liimausaine, joka				
sisältää 9,80 moo-				
li-% styreeniä	54,0	52,1	47,6	40,3
styreeniä sisältä-				
mätön liimausaine	58,1	54,3	50,1	44,6

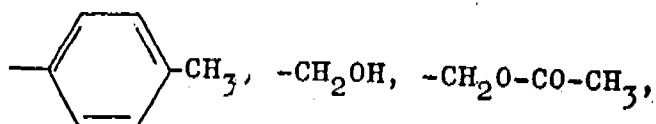
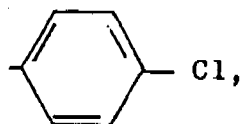
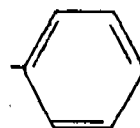
Keksinnön mukaisella liimausaineella käsiteltyjen papereiden vesiabsorptio-arvot ovat myös huomattavasti parempia kuin vertailutuotteella käsiteltyjen papereiden vastaavat arvot.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin pääasiallisesti ekvimolaarisen kopolymeerin valmistamiseksi esteröimällä 10-100 mooli-% anhydridi-ryhmistä yhdellä tai useammalla suora- tai haaraketjuisilla alifaattisilla monoalkoholeilla, jotka sisältävät 1-20 hiiliatomia, tai yhdellä tai useammalla sykloalifaattisilla monoalkoholeilla, jotka sisältävät 5 tai 6 hiiliatomia, vastaavien puoliestereiden muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että maleiinihapon anhydridi aluksi kopolymeroidaan liuoksessa tai suspensiossa di-isobuteenin kanssa ja että juuri ennen tai jälkeen maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin liuos- tai suspensio-kopolymeroinnin päättymistä polymeroimisseokseen tuodaan lisämonomeeri, joka vastaa yleistä kaavaa:



jossa $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, -\text{OR}_2, -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$



$-\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3,$

$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ja

$\text{R}_2 =$ on suora- tai haaraketjuinen alkyyliryhmä, joka sisältää 1-4 hiiliatomia tai kahden tai useamman näiden monomeerien seosta lisätään polymeroimisseokseen 1-12 mooli-%:n määrä, laskettuna käytetystä maleiinihapon anhydridistä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisämonomeeri on isobuteeni, allyylialkoholi, metalli-alkoholi, styreeni, Δ -metyylistyreeni, p-metyylistyreeni, vinyliasetatti, allyliasetatti tai isobutyylivinylietteri tai näiden seos.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että lisämonomeeri tuodaan lämpötilassa väliltä
30-200°C.

4. Jonkun patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lisämonomeeri tuodaan yhdessä radikaal-
lin muodostavan aineen kanssa.

5. Jonkun patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että lisämonomeeriä tuodaan 5-10 mooli-% määrä.

6. Menetelmä maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin pää-
asiallisesti ekvimolaarin kopolymeerin valmistamiseksi, pääasialli-
sesti kuten tässä on kuvattu joihinkin spesifisistä esimerkeistä
1-20 viitaten.

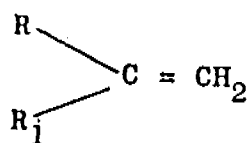
7. Maleiinihapon anhydridin ja di-isobuteenin pääasiallisesti
ekvimolekyylinen sekapolymeeri, jossa 10-100 mooli-% anhydridi-
ryhmistä on esteröity yhdellä tai useammilla suora- tai haaraket-
juisilla alifaattisilla mono-alkoholeilla, jotka sisältävät 1-20
hiiliatomia, tai yhdellä tai useammilla sykloalifaattisilla mono-
alkoholeilla, jotka sisältävät 5 tai 6 hiiliatomia, vastaavien
puoliestereiden muodostamiseksi, aina kun se on valmistettu jonkun
patenttivaatimuksien 1-6 mukaisella menetelmällä.

8. Anioninen paperinliimausaine, t u n n e t t u siitä, että
se sisältää patenttivaatimuksen 7 mukaisen kopolymeerin vesipitoi-
sen tai vesi-alkoholipitoisen alkali-, amiini- tai ammoniumsuola-
liuoksen.

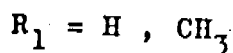
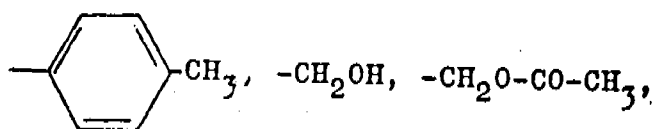
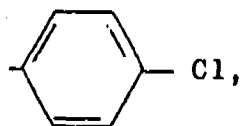
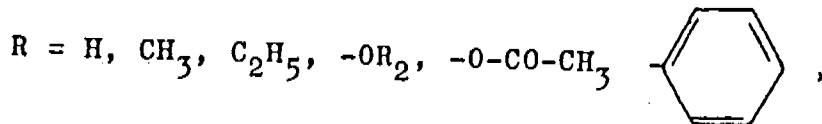
9. Anioninen paperinliimausaine, pääasiallisesti kuten tässä
on kuvattu, viitaten käytännön esimerkkeihin 1-4.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en huvudsakligen ekvimolekulär kopolymer av maleinsyraanhydrid och diisobuten i vilken från 10 till 100 mol-% av anhydridgrupperna är förestrade med en eller flera raka eller grenade alifatiska monoalkoholer som innehåller 1-20 kolatomer eller med en eller flera cykloalifatiska monoalkoholer som innehåller 5 eller 6 kolatomer för att bilda de motsvarande halvestrarna, k ä n n e t e c k n a t därav, att maleinsyraanhydriden till början kopolymeriseras i lösning eller suspension med diisobuten och att kort före eller efter lösnings- eller suspensions-kopolymerisationen av maleinsyraanhydrid och diisobuten slutat en ytterligare monomer som motsvarar den allmänna formeln



där:



och R_2 = är en rak eller grenad alkylgrupp som innehåller från 1 till 4 kolatomer, eller en blandning av två eller flera av dessa monomerer tillsätts polymerisationsblandningen i en mängd av från 1 till 12 mol-%, på basis av använd maleinsyraanhydrid.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare monomeren är isobuten, allylalkohol, metallallylalkohol, styren, α -metylstyren, p-metylstyren, vinylacetat, allylacetat eller isobutylvinyleter eller en blandning därav.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t

n a t därav, att den ytterligare monomeren införs vid en temperatur av från 30 till 200°C.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den ytterligare monomeren införs tillsammans med en radikalbildande substans.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den ytterligare monomeren införs i en mängd av från 5 till 10 mol-%.

6. Förfarande för framställning av en huvudsakligen ekvimolar kopolymer av maleinsyraanhydrid och diisobuten, huvudsakligen som häri beskrivits, refererande till något av de specifika exemplen 1-20.

7. Huvudsakligen ekvimolekulär kopolymer av maleinsyraanhydrid och diisobuten i vilken från 10 till 100 mol-% av anhydridgrupperna är förestrade med en eller flera raka eller grenade alifatiska monoalkoholer innehållande 1-20 kolatomer eller med en eller flera cykloalifatiska monoalkoholer innehållande 5 eller 6 kolatomer för att bilda de motsvarande halvestrarna, närhelst den framställts enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 1-6.

8. Anjoniskt limningsmedel för papper, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en vattenhaltig eller en vatten-alkoholhaltig lösning av ett alkali-, amin- eller ammoniumsalt av en kopolymer enligt patentkravet 7.

9. Anjoniskt limningsmedel för papper, huvudsakligen som häri beskrivits refererande till de praktiska exemplen 1-4.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

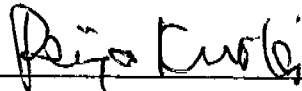
Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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


 Allekirjoitus