



F1000102913B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 102913 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.03.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

D 21H 17/17, 17/72, 21/16 // D 21H 17:14

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 906077

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 10.12.1990

(24) Alkupäivä - Löpdag 10.12.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 15.06.1991

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

14.12.1989 IT 89/022701 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Hercules Incorporated, Hercules Plaza, Wilmington, DE 19894-0001, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ruffini, Guglielmo, Via Papa Giovanni 41, 24065 Lovere, Bergano, Italy, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Heinänen Oy Patenttitoimisto, Annankatu 31-33 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Reagoimattomilla hydrofobeilla modifioiduista keteenidimeereistä koostuvat
paperinliimausaineet
Papperlimningsföreningar bestående av ketendimerer, som är modifierade av icke reagerande
hydrofober

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 96626 (D 21H 17/72)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä paperin liimauksen parantamiseksi sisäisesti, jolloin keteenidimeeria käytetään liimausaineena, tunnettu siitä, että sekoitetaan mainittu keteenidimeeri ennen sen lisäämistä paperinvalmistusmassaan, mainitun keteenidimeerin ollessa sulatettuna tai kuumassa vesipitoisessa dispersiossa, ja hydrofobinen yhdiste, sulatettuna tai kuumassa vesipitoisessa dispersiossa, vastaavassa järjestyksessä, mainitun hydrofobisen yhdisteen sulamispisteen ollessa suurempi kuin keteenidimeerin sulamispiste, ja keteenidimeeri ja hydrofobinen yhdiste sekoitetaan suhteessa noin 1 - 99 osaa keteenidimeeria ja noin 100 osaa hydrofobista yhdistettä.

Uppfinningen avser ett förfarande för inre förbättring av limning, varvid ketendimer används som ett limämne, kännetecknat av att man blandar nämnda ketendimer före dess tilläggning till papperstillverkningsmassan, när nämnda ketendimer är i en smält form eller i en het vattenhaltig dispersion, och en hydrofobisk förening, i motsvarande ordning, när smältpunkten av nämnda hydrofobisk förening är större än smältpunkten av ketendimern, varvid ketendimern och den hydrofobiska föreningen blandas i förhållandet av cirka 1 - 99 delar av ketendimern och ungefär 100 delar av den hydrofobiska föreningen.

REAGOIMATTOMILLA HYDROFOBEILLA MODIFIOIDUISTA KETEENIDIMEE-
REISTÄ KOOSTUVAT PAPERINLIIMAUSAINHEET
PAPPERLIMNINGSFÖRENINGAR BESTÄENDE AV KETENDIMERER, SOM
ÄR MODIFIERADE AV ICKE REAGERANDE HYDROFOBER

Paperin ja kartongin pääasiallinen komponentti on sellu-
loosakuitu. Tasainen selluloosakuitujen muodostama raina
voi sisältää epäorgaanisia täyteaineita, tärkkelystä,
pigmenttejä ja muita paperinvalmistuksen lisäaineita.
Tällainen paperi ja kartonki voi helposti imeä vesipitoisia
nesteitä. Tämä ominaisuus voi olla vakava haitta, jos
paperia käytetään painatus-, päällystys- tai liisteröinti-
toiminnoissa. Useimmat paperikoneet levittävät myös pinta-
päällysteen puolikuivattuun paperiin käyttäen vesipitoista
päällysteseosta liimapuristimessa. Edellisen kaltaisen
pintapäällysteen levittäminen paperille tai pahville
on teknisesti vaikeaa erityisesti, kun paperi on painol-
taan kevyttä.

Nämä tekniset ongelmat on voitettu liimaamalla paperi ja
kartonki. Liimausaineita käytetään parantamaan paperin ja
pahvin kestävyyttä vesipitoisia, läpitunkeutuvia aineita
vastaan. Erityyppisiä liimausaineita on käytetty kaupalli-
sesti useiden vuosien ajan. Monet paperin lopulliset käyt-
tökohteet vaativat, että paperi liimataan sisäisesti, eli
liimausaine lisätään paperikomponentteihin, ennen kuin
paperiraina muodostetaan.

Keteenidimeeri-liimausaineet otettiin käyttöön paperiteol-
lisuudessa 1950-luvun loppupuolella ja 1960-luvun alkupuol-
lella. Nämä tekivät mahdolliseksi ensimmäistä kertaa sisäi-
sesti liimatun paperin ja kartongin tuotannon neutraaleissa
-emäksisissä pH-olosuhteissa. Perinteisesti täyteaineena
oli käytetty savea, mutta nyt voitiin käyttää liitua neut-

raaleissa/emäksisissä paperinvalmistusolosuhteissa. Näissä olosuhteissa valmistetulla paperilla ja kartongilla oli monia kaupallisia etuja ja keteenidimeeri-liimausaineiden käyttö on nyt levinnyt maailmanlaajuisesti paperinvalmistusteollisuuteen. Keteenidimeerit ovat veteen liukenevattomia tuotteita ja niitä käytetään laajasti vesipitoisina emulsioina, jotka lisätään paperinvalmistusmassaan.

Sen jälkeen kun paperin paperiraina on muodostunut paperikoneessa, se kuivataan kuljettamalla sitä kuumennetun sylinterisarjan ympäri. Tämä kuumennus- ja kuivausjakso edistää kemiallista reaktiota keteenidimeerin ja selluloosakuitujen hydroksyyliyhymien, mahdollisesti myös täyteaineiden hydroksyyliyhymien välillä. Tämä kemiallinen reaktio on riippuvainen ajasta ja lämpötilasta. Joissakin paperikoneissa kuumennuksen kesto riittää edistämään kemiallista reaktiota siinä määrin, että liimausvaikutus saadaan aikaan koneessa. Näin ei asia kuitenkaan ole useimmissa paperikoneissa, koska ne toimivat maksiminopeudella paperin tuotannon optimoimiseksi ja tämä vähentää kuumennukseen ja kuivaukseen käytettävää aikaa. Sen seurauksena useimmat paperikoneet, jotka käyttävät keteenidimeeriliimausaineita pelkästään, eivät valmista liimattua paperia koneessa. Tällöin vältetään liimapuristimen käyttö. Kemiallinen reaktio dimeerin ja hydroksyyliyhymien välillä jatkuu kuivatussa paperissa, mutta täydellinen liimauksen kehittymisen saavuttaminen voi kestää luonnollisesti useita päiviä. Tämä liimauksen hidas kehittyminen luo ongelmia jatko-toimenpiteiden, kuten painamisen, päällystyksen, liisteröinnin jne suhteen.

Tämän pelkästään keteenidimeerien avulla tapahtuvan liimauksen hitaan kehittymisen ongelma on saanut osakseen suuresti huomiota vuosien kuluessa. Ratkaisuna on ollut 1970-luvun alkupuolelta lähtien edistäjähartsin käyttäminen

keteenidimeerin kanssa. Disyandiamidin/formaldehydin kondensaateista koostuvia edistäjähartseja on käytetty menestyksellisesti liimauksen kehittymisen kiihdyttämiseksi. Toinen mahdollinen ratkaisu on toisen liimausaineen käyttäminen keteenidimeerin kanssa, jolloin saadaan aikaan välitön vaikutus koneessa. Tällainen lisäliima-aine on vaha, kuten japanilaisessa patentissa J58 087395 on ehdotettu. Muita tällaisia aineita, kuten pentaerytritolin alifaattisia happoestereitä, polyalkyleeniglykolin dialifaattisia happoestereitä alkaanidiolien mono- ja/tai dirasvahappojen estereitä, moniarvoisia estereitä, polyalkyleeniglykolin dialifaattisia happoestereitä, alkaanidiolien mono- ja/tai dirasvahappoestereitä, rasvahappojen moniarvoisia metallisuoloja, ruokosokerin rasvaestereitä ja polyalkyleeniglykolin monorasvahappoestereitä on ehdotettu japanilaisissa patenteissa J58 091895, J58 091894, J58 087369, J57 112499, J57 101096 ja J57 101095, vastavassa järjestyksessä.

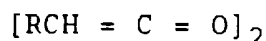
Japanilaisessa patentissa J57 112498 ehdotetaan keteenidimeerien ja di- ja/tai triglyseridien seosten käyttöä liimausaineina, joita voidaan käyttää neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa ja jotka tuottavat liimausvaikutuksen lyhyessä ajassa. Sopivat käyttömäärät ovat 5 - 100 osaa glyseridejä, edullisesti 10 - 50 osaa glyseridejä, suhteessa 100 osaan keteenidimeeriä, joilloin saadaan lyhyessä ajassa liimausaste, joka on noin 50 - 68 prosenttia luonnollisen kovettumisen asteesta yhden päivän jälkeen. Näiden sekoitettujen liimausjärjestelmien käyttö ei lisää liimauksen astetta yhden päivän jälkeen siitä, mikä on saavutettu pelkästään keteenidimeeriä käyttämällä.

Keteenidimeeri-liimausaineen lisähaitta on, että se voi regoida veden kanssa, jolloin tuloksena on tehoton ketoni. Tämä toiminta vähentää liimausaineen tehoa.

Tämän keksinnön kohde on tuottaa liimausaine, joka sisältää keteenidimeerin käytön koostumuksessa, joka liimaan paperin ja kartongin lyhyessä ajassa ja parantaa keteenidimeerin tehoa. Tämä kohde saavutetaan käyttäen menetelmää, jonka avulla parannetaan paperin liimausta sisäisesti, jolloin keteenidimeeriä käytetään liimausaineena, menetelmän ollessa tunnettu siitä, että sekoitetaan mainittu keteenidimeeri ennen sen lisäämistä paperinvalmistusmassaan, mainitun dimeeriketeenin ollessa sulatettuna tai kuumassa vesipitoisessa dispersiossa, ei-reaktiivisen hydrofobisen yhdisteen kanssa, joka on sulatettuna tai kuumassa vesipitoisessa dispersiossa, jolloin mainitun hydrofobisen yhdisteen sulamispiste on korkeampi kuin keteenidimeerin sulamispiste ja keteenidimeeri sekoitetaan hydrofobisen yhdisteen kanssa suhteessa noin 1 - 99 osaa painon mukaan keteenidimeeria ja noin 100 osaa hydrofobista yhdistettä.

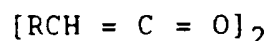
Tämän keksinnön kohde on myös koostumus paperin sisäisen liimaamisen parantamiseksi ja sen vesipitoiset emulsiot, jolloin mainitussa koostumuksessa käytetään keteenidimeeriä liimausaineena, koostumuksen ollessa tunnettu siitä, että se sisältää

a) keteenidimeerin, jolla on yleinen kaava



jossa R on alkyyliradikaali, joka sisältää 6 - 22 hiiliatomia, sykloalkyyliradikaali, joka sisältää vähintään 6 hiiliatomia, aryyli-, aralkyyli- tai alkaryyliradikaali; ja b) ei-reaktiivisen hydrofobisen yhdisteen, jonka sulamispiste on korkeampi kuin mainitun keteenidimeerin sulamispiste, jolloin keteenidimeerin ja hydrofobisen yhdisteen välinen suhde on noin 1 - 99 osaa painon mukaan dimeeria ja noin 100 osaa hydrofobista yhdistettä.

Keteenidimeerit (KD:t), joita voidaan käyttää tämän keksinnön emulsion komponentteina voivat olla mitä tahansa tunnettuja keteenidimeereja, joilla on yleinen kaava



jossa R on alkyyliradikaali, joka voi olla tyydytetty tai tyydyttämätön ja jossa on 6 - 22 hiiliatomia, edullisesti 10 - 20 hiiliatomia ja edullisimmin 14 - 16 hiiliatomia; sykloalkyyliradikaali, jossa on vähintään 6 hiiliatomia, tai aryyli-, aralkyyli- tai alkaryyliradikaali. Nämä tunnetut keteenidimeerit on kuvattu US-patentissa 2 785 067. Keteenidimeeri voi olla yhtä lajia tai se voi sisältää lajiseoksen.

Sopiviin keteenidimeereihin sisältyvät dekyyli-, dodekyyli-, tetradekyyli-, heksadekyyli-, oktadekyyli-, eikosyyli-, dokosyyli-, tetrakosyyli-, fenyyl- ja bentsyyli- β -naftyyliketeenidimeerit sekä keteenidimeerit, jotka on valmistettu palmito-oleiinihaposta, oleiinihaposta, risiiniöljyhaposta, linolihaposta, linoleenihaposta, myristo-oleiinihaposta ja oleosteariinihaposta ja edellä mainittujen seoksista. Tämän keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti mainittu hydrofobinen yhdiste on rasvahappoesteri.

Tässä keksinnössä käytettävät rasvahappoesterit voivat olla luonnollisia tai synteettisiä, tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä tai edellä mainittujen seoksia. Ne perustuvat C10 - C24 -rasvahappoihin, edullisesti tyydytettyihin C14 - C22 -rasvahappoihin ja edullisimmin tyydytettyihin C16 - C18 - rasvahappoihin. Esteröinti voidaan saada aikaan käyttämällä mono-, di- tai polyhydriä alkoholeja, joilla on 1 - 5 hiiliatomia monoestereiden, diestereiden tai polyestereiden tuottamiseksi. Polyestereihin sisältyvät

triglyseridit, jotka voivat olla luonnollista tai synteetistä alkuperää. Edullisesti esteröinti toteutetaan käyttämällä kaksi- tai monihydrisiä C2 - C5 -alkoholeja, edullisimmin käyttämällä trihydristä C3 -alkoholia (glyseroli).

Valittaessa keteenidimeerityyppejä ja esterityyppejä, jotka sopivat yhteen tässä keksinnössä, on välttämätöntä varmistaa, että valitun esterin sulamispiste on korkeampi kuin valitun dimeerin, edullisesti vähintään noin 10 °C:tta korkeampi, edullisimmin vähintään noin 20 °C:tta korkeampi kuin dimeerin sulamispiste.

Keteenidimeerit on valmistettu tavanomaisesti stabiileiksi, vesipitoisiksi emulsioiksi, joissa hiukkaskoko on suunnilleen 1 - 5 mikronia, käyttäen tavanomaisia kationiaktiivisia tai anioniaktiivisia tai ei-ioniaktiivisia dispergointiaaineita. Sopivia stabilointiaineita ovat esimerkiksi tärkkelys, kationiaktiivinen tärkkelys, anioniaktiivinen tärkkelys, amfoteerinen tärkkelys, vesiliukoiset selluloosaeetterit, polyakryyliamidit, polyvinyylialkoholi, polyvinyylipyrrolidoni (PVP) tai edellä mainittujen seokset. On myös odotettavissa, että mikä tahansa alalla tunnettu stabilointiaine on sopiva joissakin tarkastelluissa käyttökohteissa. Edullisia stabilointiaineita ovat tärkkelys, kationiaktiivinen tärkkelys ja PVP ja edullimmat stabilointiaineet ovat kationiaktiiviset tärkkelykset. Käytettävän stabilointiaineen määrä riippuu emulsion kiinteiden aineiden pitoisuudesta, joka on tarpeen missä tahansa käyttökohteessa, mutta sen voi alalla taitava henkilö määrittää helposti rutiinikokeen avulla. Yleensä läsnäolevan stabilointiaineen määrä on noin 1 - 30 paino-%:a AKD:n/hydrofobin painosta, edullisesti noin 3 - 20 %:a, ja edullisimmin noin 5 - 10 %:a.

Tämän keksinnön emulsio voi sisältää myös muita lisäaineita, joita käytetään alalla kaupallisesti, kuten AKD:ien edistäjähartseja, biosidejä jne.

Estereiden stabiileja vesipitoisia emulsioita voidaan valmistaa tavanomaisin keinoin, kuten edellä on mainittu keteenidimeeriemulsion yhteydessä.

Tämän keksinnön vaatimus on, että keteenidimeeri ja hydrofobi saatetaan yhteen erityisellä tavalla siten, että tämän keksinnön kohteet saavutetaan. Tämä on saavutettu seuraavien menetelmien avulla, jotka eivät ole rajoittavia. Hydrofobi ja keteenidimeeri voidaan sulattaa ja sekoittaa toisiinsa ennen niiden saattamista vesipitoiseksi dispersioksi tavanomaisin keinoin. Vaihtoehtoisesti keteenidimeerin kuuma, vesipitoinen dispersio voidaan sekoittaa hydrofobin kuumaan, vesipitoiseen dispersioon. Tulokseksi saatu sekoitettu tuote käytetään ympäröivässä lämpötilassa. Tämän keksinnön etuja ei saavuteta, jos nämä kaksi emulsiota sekoitetaan ympäröivässä lämpötilassa, eikä etuja saavuteta, jos nämä kaksi emulsiota lisätään erikseen paperinvalmistusmassaan.

Tämän keksinnön edut saavutetaan, kun keteenidimeeri sekoitetaan hydrofobiin suhteessa noin 1 - 99 osaa dimeeria painon mukaan ja noin 100 osaa hydrofobia. Edullisemmin suhde on noin 5 - 75 osaa keteenidimeeria ja noin 100 osaa hydrofobia. Edullisimmin suhde on noin 11 - 50 osaa dimeeria ja noin 100 osaa hydrofobia.

Japanilaisessa patentissa 57 112498 käytetään keteenidimeerin ja rasvahappojen di- ja/tai triglyseridien emulsioita suhteessa 5 - 100 osaa esterinä ja 100 osaa keteenidimeeriä. Tämän japanilaisen patentin taulukko 3 osoittaa, että liimauksessa saavutettu parannus pian paperinvalmistuksen

jälkeen saavuttaa maksiminsa suhteen ollessa 20 osaa esteriä ja 100 osaa dimeeria. Suuremmat esterin ja dimeerin väliset suhteet saivat aikaan lievän vähenemisen liimauksessa, joka oli saatu pian paperinvalmistuksen jälkeen. Samoin yhden päivän jälkeen saadun liimauksen määrä saavuttaa maksimin suhteen ollessa 20 osaa esteriä ja 100 osaa dimeeria ja sen jälkeen suhteen ollessa suurempi se alenee hiukan.

Yllättäen ja odottamatta havaittiin, että saatu liimausvaikutus lyhyen ajan kuluessa paperinvalmistuksen jälkeen käyttäen tämän keksinnön koostumuksia oli paljon suurempi kuin japanilaisessa patentissa 57 112478 saavutettu ja yhden päivän kuluttua saavutettu liimausvaikutus oli paljon suurempi kuin liimausvaikutus, joka saavutettiin käyttäen pelkästään keteenidimeeria.

Emulsiossa läsnäolevien kiinteiden aineiden todellinen määrä voi vaihdella 3 %:sta 50 %:iin painon mukaan, edullisesti 4 %:sta 40 %:iin, ja edullisimmin noin 5 %:sta 35 %:iin.

Seuraavat esimerkit kuvaavat, mutta eivät rajoita tätä keksintöä. Kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaan, ellei toisin määritetä.

Liimausaste on mitattu joko 1 minuutin Cobb-testin avulla käyttäen vettä (tämä on standardi, kansainvälisesti tunnustettu testi) tai Hercules-liimaustestin (H.S.T) avulla. Cobb-testi mittaa absorboidun veden ja mitä paremmat liimaukset, sitä matalammat Cobb-arvot.

HST-testissä liimattu paperiarkki asetetaan liuoksen päälle, joka sisältää painon mukaan 1 %:a muurahaishappoa ja 1,2 %:a Naphtol Green B:tä. Paperin heijastuskyky mitataan

ensin ja sitten seurataan, koska se alenee johtuen musteen tunkeutumisesta paperiin. HST-aika (sekunneissa) on aika, joka on otettu heijastuskyvyn vähetessä 80 %:iin sen alkuarvosta. Siten voidaan nähdä, että mitä suurempi HST-arvo, sitä parempi liimaus.

Esimerkit 1 - 4 ja vertaileva esimerkki 1

Glyserolitristeraatin ja keteenidimeerin seokset (valmistettu palmitiini/steariinihappojen sekoitetusta syötöstä), joiden suhteet olivat 0 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1 ja 9 : 1, valmistettiin sulattamalla ja sekoittamalla nämä kaksi komponenttia. Nämä seokset dispergoitiin vahamaissin kationiaktiivisen tärkkelyksen vesipitoisiin emulsioihin, joissa substituutioaste oli 0,035. Nämä emulsiot lisättiin erikseen paperinvalmistusmassaan, joka sisälsi 35 % puuhioketta, 35 % lehtipuumassaa ja 35 % havupuumassaa. Paperinvalmistusmassaa käytettiin siten, että saatiin 65 g/m²:n (G.S.M) paperiarkkeja, jotka kuivattiin pyörivässä sylinterikuivauslaitteessa. Jokaisen arkin liimausaste määritettiin käyttäen Cobb-testiä ja H.S.T-testiä välittömästi kuivauksen jälkeen ja yhden päivän luonnollisen kovettumisen jälkeen.

Lisäys			Liimaus			
			Kuivauksen jälkeen		Luonnollisesti 1 päivän jälkeen	
Esim. no	Glyseroli-tristearaatti % ⁽¹⁾	Keteeni-dimeeri % ⁽¹⁾	Cobb G.S.M.	H.S.T s	Cobb G.S.M	H.S.T s
C-1	-	0,240	54	10	18,3	441
1	0,240	0,120	59	18	20,4	204
2	0,359	0,120	47	24	19,9	284
3	0,600	0,120	40	92	19,6	295
4	1,079	0,120	19	403	17,3	647

(1) Paino-%, joka perustuu kuivatun paperin painoon.

Nämä tulokset osoittavat, että käytettäessä glyserolitristeraattia yhdessä keteenidimeerin kanssa, jonka määrä on 0,120 %, voi tuottaa seuraavat tulokset:

- (A) paljon paremman liimauksen verrattuna liimaukseen, joka saavutetaan käytettäessä pelkästään 0,240 %:a keteenidimeeria;
- (B) kuivauksen jälkeen saavutetaan liimaustaso, joka on lähes 100 prosenttia yhden päivän luonnollisesti kovetetun liimauksen tasosta, joka on saavutettu käytettäessä pelkästään 0,240 %:a keteenidimeeria ja
- (C) paljon suuremmat yhden päivän luonnollisesti kovetetun liimauksen tasot verrattuna yhden päivän luonnollisesti kovetetun liimauksen tasoon, joka on saavutettu käyttäen pelkästään 0,240 %:a keteenidimeeria.

Esimerkit 5 - 8 ja vertaileva esimerkki 2

Esimerkki 1 toistettiin käyttäen perunan kationiaktiivista tärkkelystä, jonka substituutioaste oli 0,043, jolloin saatiin seuraavat tulokset.

Esim. no	Lisäys		Liimaus, H.S.T., sekuntia	
	Glyseroli- tristearaatti %	Keteeni- dimeeri %	Kuivauksen jälkeen	Yhden päivän jälkeen luonnollisesti
C-2	-	0,18	42,0	325,0
5	0,225	0,045	116,0	288,0
6	0,225	0,09	191,0	426,0
7	0,30	0,09	219,0	363,5
8	0,45	0,09	227,5	394,0

Tämä esimerkki osoittaa jälleen, että glyserolitristeraatin ja keteenidimeerin yhteiskäyttö voi lisätä suuresti liimausta kuivauksen jälkeen ja yhden päivän luonnollisesti

kovetetun liimauksen tasoa verrattuna kuivauksen jälkeen ja yhden päivän luonnollisesti kovetetun liimauksen tasoon, joka saavutetaan käyttäen pelkästään kaksinkertaista määrää keteenidimeeriä.

Esimerkki 9 ja vertaileva esimerkki 3

Valmistettiin 500 g kuumaa dispersiota, joka sisälsi 15 g keteenidimeeriä, joka oli valmistettu palmitiinihapon ja steariinihapon seoksesta, 15 g vahamaissin kationiaktiivista tärkkelystä, jonka substituutioaste oli 0,035, ja 0,35 g natriumligniinisulfonaattia. Tämä toistettiin käyttäen 75 g glyserolitristearaattia 15 g:n sijasta keteenidimeeriä.

Nämä kaksi kuumaa emulsiota sekoitettiin. Seos jäähdytettiin ja tehtiin happamaksi pH-arvoon 4,3.

Seos testattiin paperijärjestelmässä, joka sisälsi 35 % puuhioketta ja 65 % selluloosamassaa, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

Esim. no	Lisäys		Liimaus, H.S.T., sekuntia	
	Glyseroli- tristearaatti %	Keteeni- dimeeri %	Kuivauksen jälkeen	Yhden päivän jälkeen luonnollisesti
C-3	-	0,18	54,1	305,0
9	0,225	0,045	170,0	310,0

Nämä tulokset osoittavat, että glyserolitristearaatin käyttö yhdessä 0,045 %:n kanssa keteenidimeeriä tuottaa tulokseksi paljon paremman liimauksen kuivauksen jälkeen verrattuna liimaukseen, joka saavutetaan käytettäessä pelkästään 0,18 %:a keteenidimeeriä.

Esimerkki 10

Seuraten esimerkin 1 menettelyä glyserolitristearaatti ja keteenidimeeri sulatettiin ja sekoitettiin käyttäen määriä, jotka esitetään seuraavassa taulukossa. Nämä seokset stabiloitiin POLYMIN SK:hon, erittäin kationiaktiivisen polyetyleenimiinin vesiliuokseen, jonka kiinteiden aineiden kokonaismäärä oli 25 % painon mukaan, ja jota myy BASF, jolloin saatiin kiinteät vesipitoiset emulsiot. Nämä emulsiot testattiin kuten esimerkissä 1 ja yhteenveto tuloksista esitetään seuraavassa taulukossa.

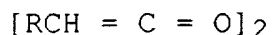
Esim. no	Glyseroli- tristearaatti %	Keteeni- dimeeri %	Kuivauksen jälkeen HST, s	Yhden päivän jälkeen
				luonnollisesti HST, s
C-4	-	0,3	105	428
10	0,55	0,05	838	1200
C-5	-	0,18	65	313
11	0,30	0,06	116	393

Nämä tulokset osoittavat jälleen, että glyserolitristearaatin ja keteenidimeerin käyttö yhdessä tämän keksinnön tavalla tuottaa tulokseksi paremman liimauksen tason sekä kuivauksen jälkeen että yhden päivän luonnollisen kovettamisen jälkeen verrattuna liimauksen tasoon, jonka saavutetaan käytettäessä paljon suurempia määriä keteenidimeeria pelkästään.

Tämä esimerkki osoittaa myös, että tämän keksinnön vaikutukset ja edut ovat riippumattomia käytetystä stabilointijärjestelmästä. On välttämätöntä valmistaa stabiili emulsio, mutta tämä voidaan saavuttaa käyttämällä tavanomaisia tuotteita ja tavanomaista tekniikkaa.

1. Koostumus paperin liimauksen parantamiseksi sisäisesti, jolloin keteenidimeeria käytetään liimausaineena joko sulattettuna tai vesipitoisessa emulsiossa tai dispersiossa, **tunnettu** siitä, että se sisältää:

a) keteenidimeerin, jolla on yleinen kaava



jossa R on alkyyliradikaali, jossa on 6 - 22 hiiliatomia, sykloalkyyliradikaali, jossa on vähintään 6 hiiliatomia, aryyli-, aralkyyli- tai alkaryyliradikaali;

b) ei-reaktiivisen hydrofobisen yhdisteen, joka on rasvahappoesteri, johdettu rasvahapoista, joissa on 10 - 24 hiiliatomia ja glyserolia, mainitun rasvahappoesterin sulamispiste on vähintään noin 10 °C:tta korkeampi kuin mainitun keteenidimeerin sulamispiste, ja keteenidimeerin ja rasvahappoesterin välinen suhde on noin 11:100 - 75:100 painon mukaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että keteenidimeeri on valittu dimeereista, joissa R on alkyyliradikaali, jossa on 10 - 20 hiiliatomia, tai niiden seoksista.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että keteenidimeeri on valittu dimeereista, joissa R on alkyyliradikaali, jossa on 14 - 16 hiiliatomia, ja niiden seoksista, rasvahappoesteri on johdettu tyydytetyistä rasvahapoista, joissa on 16 - 18 hiiliatomia, glyserolista, mainitun rasvahappoesterin sulamispiste on vähintään noin 20 °C:tta suurempi kuin mainitun keteenidimeerin sulamispiste, ja keteenidimeerin ja rasvahappoesterin välinen suhde on noin 11:100 - 50:100 painon mukaan.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää stabilointiaineen, jonka määrä on noin 1 - 30 %:a perustuen keteenidimeerin-hydrofobisen yhdisteen painoon.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että keteenidimeeri on valittu dimeereista, joissa R on alkyyliraadi, jossa on 10 - 20 hiiliatomia, ja niiden seoksista, ei-reaktiivinen hydrofobi on rasvahappoesteri, joka on johdettu rasvahapoista, joissa on 10 - 24 hiiliatomia, ja glyserolia, stabilointiaineeksi on valittu tärkkelys, kationiaktiivinen tärkkelys, anioniaktiivinen tärkkelys, amfoteerinen tärkkelys, vesiliukoiset selluloosaeetterit, polyakryyliamidit, polyvinyylialkoholi, polyvinyylipyrrolidoni (PVP) tai edellä mainittujen seokset, stabilointiaineen määrä on noin 3 - 20 %:a perustuen keteenidimeerin-hydrofobisen yhdisteen painoon.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että keteenidimeeri on valittu dimeereista, joissa R on alkyyliradikaali, jossa on 14 - 16 hiiliatomia, ja niiden seoksista, rasvahappoesteri on johdettu tyydytetyistä rasvahapoista, joissa on 16 - 18 hiiliatomia, ja glyserolia, stabilointiaineeksi on valittu ei-ioniaktiivinen tärkkelys, kationiaktiivinen tärkkelys ja PVP, mainitun rasvahappoesterin sulamispiste on vähintään noin 20 °C:tta suurempi kuin mainitun keteenidimeerin sulamispiste, stabilointiaineen määrä on noin 5 - 10 %:a perustuen keteenidimeerin-hydrofobisen yhdisteen painoon.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se on vesipitoisen emulsion tai dispersion muodossa.

8. Menetelmä paperin liimauksen parantamiseksi sisäisesti, jolloin patenttivaatimuksen 1 mukaista koostumusta käytetään liimausaineena, **tunnettu** siitä, että sekoitetaan

mainittu keteenidimeeri ennen sen lisäämistä paperinvalmistusmassaan, mainitun keteenidimeerin ollessa sulatettuna tai kuumassa vesipitoisessa dispersiossa, ja ei-reaktiivinen hydrofobinen yhdiste, sulatettuna tai kuumassa vesipitoisessa dispersiossa, vastaavassa järjestyksessä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sekoitetaan mainittu keteenidimeeri ja hydrofobinen yhdiste sulatetussa tilassa ja sitten saatetaan tällainen seos vesipitoiseksi dispersioksi, jolloin mainittu dispersio lisätään paperinvalmistusmassaan ennen paperirainan muodostamista.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valmistetaan mainitun keteenidimeerin kuuma vesipitoinen dispersio ja sitten se sekoitetaan mainitun hydrofobisen yhdisteen kuuman vesipitoisen dispersion kanssa, ja tulokseksi saatu molempia aineita sisältävä vesipitoinen dispersio lisätään paperinvalmistusmassaan ennen paperirainan muodostamista.

11. Menetelmä paperin liimaamiseksi sisäisesti, **tunnettu** siitä, että paperinvalmistusmassaan lisätään ennen paperirainan muodostamista riittävä määrä patenttivaatimuksen 7 mukaista emulsiota, jotta saadaan noin 0,01 - 1 % keteenidimeeria perustuen kuivan paperin painoon.

12. Menetelmä paperin liimaamiseksi sisäisesti, **tunnettu** siitä, että paperinvalmistusmassaan lisätään ennen paperirainan muodostamista riittävä määrä patenttivaatimuksen 7 mukaista emulsiota, jotta saadaan noin 0,02 - 0,6 % keteenidimeeria perustuen kuivan paperin painoon.

13. Menetelmä paperin liimaamiseksi sisäisesti, **tunnettu** siitä, että paperinvalmistusmassaan lisätään ennen paperirainan muodostamista riittävä määrä patenttivaatimuksen 7

mukaista emulsiota, jotta saadaan noin 0,04 - 0,4 % keteenidimeeria perustuen kuivan paperin painoon.

14. Patenttivaatimuksen 7 mukaisella emulsiolla sisäisesti liimattu paperi, **tunnettu** siitä, että se sisältää noin 0,01 - 1 % keteenidimeeria perustuen kuivan paperin painoon.

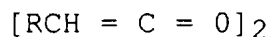
15. Patenttivaatimuksen 7 mukaisella emulsiolla sisäisesti liimattu paperi, **tunnettu** siitä, että se sisältää noin 0,02 - 0,6 % keteenidimeeria perustuen kuivan paperin painoon.

16. Patenttivaatimuksen 7 mukaisella emulsiolla sisäisesti liimattu paperi, **tunnettu** siitä, että se sisältää noin 0,04 - 0,4 % keteenidimeeria perustuen kuivan paperin painoon.

PATENTKRAV

1. Sammansättning för att förbättra limningen av papper invändigt, varvid som limämne används en ketendimer antingen i smält form eller i en vattenhaltig emulsion eller dispersion, **kännetecknad** av att den innehåller:

a) en ketendimer med den allmänna formeln



där R är en alkylradikal med 6 - 22 kolatomer, en cykloalkylradikal med minst 6 kolatomer, en aryl-, aralkyl- eller alkarylradikal;

b) en icke-reaktiv hydrofob förening som är en fettsyra-ester, deriverad ur fettsyror med 10 - 24 kolatomer och glycerol, nämnda fettsyraesters smältpunkt är minst cirka 10°C högre än nämnda ketendimers smältpunkt, och förhållandet mellan ketendimeren och fettsyraestern är cirka 11:100 - 75:100 i fråga om vikt.

2. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att ketendimeren har valts bland dimerer i vilka R är en alkylradikal med 10 - 20 kolatomer eller bland blandningar därav.

3. Sammansättning enligt patentkrav 2, **kännetecknad** av att ketendimeren har valts bland dimerer i vilka R är en alkylradikal med 14 - 16 kolatomer och bland blandningar därav, fettsyraestern har deriverats ur mättade fettsyror med 16 - 18 kolatomer, ur glycerol, nämnda fettsyraesters smältpunkt är minst cirka 20°C högre än nämnda ketendimers smältpunkt, och förhållandet mellan ketendimeren och fettsyraestern är cirka 11:100 - 50:100 i fråga om vikt.

4. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att den innehåller ett stabiliseringsmedel vars mängd är cirka

1 - 30% utgående från vikten av ketendimeren - den hydrofoba föreningen.

5. Sammansättning enligt patentkrav 4, **kännetecknad** av att ketendimeren har valts bland dimerer i vilka R är en alkylradikal med 10 - 20 kolatomer och bland blandningar därav, det icke-reaktiva hydrofoba ämnet är en fettsyraester som är derivaderad ur fettsyror med 10 - 24 kolatomer, och

glycerol, som stabiliseringsmedel har valts stärkelse, katjonaktiv stärkelse, anjonaktiv stärkelse, amfoter stärkelse, vattenlösliga cellulosaestrar, polyakrylamider, polyvinylalkohol, polyvonylpyrrolidon (PVP) eller blandningar av ovan nämnda, mängden stabiliseringsmedel är cirka 3 - 20% utgående från vikten av ketendimeren - den hydrofoba föreningen.

6. Sammansättning enligt patentkrav 5, **kännetecknad** av att ketendimeren har valts bland dimerer i vilka R är en alkylradikal med 14 - 16 kolatomer och bland blandningar därav, fettsyraestern är derivaderad ur mättade fettsyror med 16 - 18 kolatomer, och glycerol, som stabiliseringsmedel har valts icke-jonaktiv stärkelse, katjonaktiv stärkelse och PVP, nämnda fettsyraesters smältpunkt minst cirka 20°C högre än nämnda ketendimers smältpunkt, mängden stabiliseringsmedel är cirka 5 - 10% utgående från vikten av ketendimeren - den hydrofoba föreningen.

7. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att den är i form av en vattenhaltig emulsion eller dispersion.

8. Förfarande för att förbättra limningen av papper invändigt, varvid som limämne används sammansättningen enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att nämnda ketendimer, innan den tillsätts i pappersframställningsmassan, varvid nämnda ketendimer är i smält form eller i en het

vattenhaltig dispersion, blandas ihop med den icke-reaktiva hydrofoba

föreningen, i smält form eller i en vattenhaltig dispersion, i motsvarande ordning.

9.Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att nämnda ketendimer och den hydrofoba föreningen blandas ihop i smält tillstånd och att en dylik blandning därefter görs till en vattenhaltig dispersion, varvid nämnda dispersion tillsätts i pappersframställningsmassan innan det formas en pappersbana.

10.Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att det framställs en het vattenhaltig dispersion av nämnda ketendimer och att den därefter blandas ihop med en het vattenhaltig dispersion av nämnda hydrofoba förening och den resulterande vattenhaltiga dispersionen innehållande båda ämnena tillsätts i pappersframställningsmassan innan det formas en pappersbana.

11.Förfarande för limning av papper invändigt, **kännetecknat** av att i pappersframställningsmassan innan det formas en pappersbana tillsätts en tillräcklig mängd emulsionen enligt patentkrav 7 för erhållande av cirka 0,01 - 1% ketendimer utgående från vikten av torrt papper.

12.Förfarande för limning av papper invändigt, **kännetecknat** av att i pappersframställningsmassan innan det formas en pappersbana tillsätts en tillräcklig mängd emulsionen enligt patentkrav 7 för erhållande av cirka 0,02 - 0,6% ketendimer utgående från vikten av torrt papper.

13.Förfarande för limning av papper invändigt, **kännetecknat** av att i pappersframställningsmassan innan det formas en pappersbana tillsätts en tillräcklig mängd emulsionen enligt patentkrav 7 för erhållande av cirka 0,04 - 0,4% ketendimer utgående från vikten av torrt papper.

14. Papper som limmats invändigt med emulsionen enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att det innehåller cirka 0,01- 1% ketendimer utgående från vikten av torrt papper.

15. Papper som limmats invändigt med emulsionen enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att det innehåller cirka 0,02- 0,6% ketendimer utgående från vikten av torrt papper.

16. Papper som limmats invändigt med emulsionen enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att det innehåller cirka 0,04- 0,4% ketendimer utgående från vikten av torrt papper.