



C (45) *[illegible]*
[illegible]
(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 C 9/10

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	844002
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	11.10.84
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	11.10.84
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.04.85
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	14.10.83
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3337388.4 Toteennäytetty-Styrkt		

- (71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Max Appl, Dannstadt-Schauernheim, Gerhard Dal Molin, Wachenheim, Wilhelm Goesele, Wachenheim, Siegfried Schreiner, Ludwigshafen, Gert Treiber, Worms, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Stabiloituja, inerttejä orgaanisia nesteitä sisältäviä natriumditioniittivalmisteita ja niiden käyttö - Stabiliserade, inerta organiska vätskor innehållande natriumditionitprodukter och deras användning

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee inerttejä orgaanisia nesteitä sisältäviä natriumditioniittivalmisteita, jotka ovat konsistenssiltaan pumppauskelpoisia pastoja, sekä näiden pastojen käyttöä pelkistimiin ja valkaisuaineisiin.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser inerta organiska vätskor innehållande natriumditionitpreparat, vilka har konsistensen av pumbara pastor, samt användningen av dessa pastor som reduktions- eller blekmedel.

Stabiloituja, inerttejä orgaanisia nesteitä sisältäviä natriumditioniittivalmisteita ja niiden käyttö

5 Esillä olevan keksinnön kohteena ovat orgaanisia nesteitä sisältävät natriumditioniittivalmisteet, jotka ovat stabiloituja eivätkä ole taipuvaisia itsesytytykseen ja jotka edelleen ovat helposti käsiteltäviä ja annosteltavia käytettäessä pelkistiminä tai valkaisuaineina, esim. puuhiokkeen valkaisussa.

10 Natriumditioniitti, jota yleisesti kutsutaan myös natriumhydrosulfiitiksi, on luokiteltava kuljetusmääräysten mielessä itse syttyviin vaarallisiin aineisiin. Sitä käytetään suurissa määrin kemiallisessa tekniikassa, esim. paperiteollisuudessa puuhiokkeen valkaisuun, tai tekstiiliteollisuudessa pelkistimenä värjättäessä.

15 Vedetön natriumditioniitti on tosin suljetuissa astioissa laajalti varastointikestävä, mutta se hajoaa kuitenkin hyvin nopeasti veden tai kosteuden vaikutuksesta. Jo pien-
20 tenkin vesimäärien pääsy tuotteeseen alueella 3-10 paino-% aiheuttaa sen lämpenemisen ja hajoamisen hydrataation vaikutuksesta. Tässä hajoamisessa vapautuu lämmön kehityksen ohella rikkiä, joka lämpötiloissa yli 210°C reagoi kideagregaatissa käsillä olevan ilman hapen kanssa ja palaa liekin muodostaen. Tällaisessa palossa kehittyy huomattavia määriä
25 rikkidioksidia, jonka vaikutuksesta kuljetusastiat murtuvat ja tällöin mahdollistuu lisähapen pääsy astioihin.

Näiden vaarojen vähentämiseksi on sen vuoksi yleisesti
30 lisätty stabiilimpaa sinkkiditioniittia, kuitenkin tämän tuotteen käyttö on lisääntyvässä määrin jäämässä taka-alalle ympäristönsuojelullisista syistä.

35 Natriumditioniitin hajoavuuden ja itsesytyvyyden vähentämiseksi on tunnettua laimentaa sitä sekoittamalla siihen inerttejä aineita. Laimentimina ovat jo tunnettuja mitä erilaisimmat aineet, kun emäksisesti reagoivat suolat, esim. natriumkarbonaatti, natriumfosfaatti, nat-

riumpolyfosfaatti, urea tai helppoliukoisista synteettisistä polymeereistä valmistetut kuivat jauheet (DE-B 1 220 399 ja DE-B 1 226 992). Julkaisussa US-C 1 810 663 kuvataan lähemmin natriumditioniittipitoisia valmisteita, joissa natriumditioniitti on oleellisesti veteen liukenemattoman aineen ympäröimä. Tällaisina aineina mainitaan öljyt, rasvat ja vahat. Tämän lisäksi on kääreeseen lisätty emulgaattoria, jolla on tehtävänä emulgoida kääreenä oleva aine veteen liuotettaessa.

Julkaisussa GB-C 695 375 esitetään kääreaineiksi haihtuvuudeltaan pieniä nestemäisiä estereitä, jotka on johdettu yli 5 C-atomia sisältävistä alkoholeista. Näitä estereitä tulee käyttää vain sellaisia määriä, ettei ditioniitin juoksevuuteen oleellisesti vaikuteta.

Kaikki markkinoilta löytyvät stabiloidut, kiinteät natriumditioniittivalmisteet eivät voineet täysin tyydyttää jalostavan teollisuuden turvallisuusvaatimuksia ottamatta huomioon sitä, että nämä jauhemuotoiset tuotteet ovat vain vaikeasti käsiteltävissä. Näiden tuotteiden annosteluun vaikuttavat näiden tuotteiden sisältämien hienojen ja karkeiden osien erilaiset valumiskyvyt. Hienot osat vaikeuttavat sen lisäksi tuotteiden käsittelyä harmillisen pölyn muodostuksen johdosta, joka on hillittävä muilla apuaineilla tai poistettava lisäämällä laitteistoa. Molemmat tarkoittavat tällaisten jauhemaisten valmisteitten käsittelyn vaikeutumista.

Näistä syistä on natriumditioniittia viime vuosina lisääntyvässä määrin tuotettu sillä tavalla, että käyttäjä itse tuottaa natriumditioniitin vesiliuoksia saattamalla natriumboorihydridiä, natronlipeää ja rikkidioksidia reagoimaan keskenään. Tätä menetelmää haittaa kuitenkin käyttäjän näkökulmasta sivutuotteena olosuhteista johtuen muodostuva lähtöaine kokonaan ottamatta huomioon sitä, että booria on läsnä tuotannon jätevedessä, joita ei ympäristönsuojelullisista syistä voida ilman muuta johtaa viemäriin ilman että boori ensin poistetaan näistä jätevesistä.

Yllä kuvatut jauhemaisten natriumditioniittivalmisteiden haitat voidaan osittain kiertää käyttämällä natriumditioniitin vesiliuoksia. Niillä on kuitenkin se haitta, että ne ovat stabiileja vain rajoitetun ajanjakson noin 4 viikon ajan liuoksen valmistamisesta lukien, joka stabiilisuus saavutetaan vain jäähdyttämällä alle 10°C lämpötiloihin, sulkemalla ilman pääsy liuokseen ja tekemällä liuos emäksiseksi. Tästä syystä voidaan tällaisia liuoksia käyttää vain valmistajan ja käyttäjän välisen etäisyyden ollessa suhteellisen pieni.

Esillä olevalla keksinnöllä oli sen vuoksi tehtävänä antaa käytettäväksi natriumditioniittivalmiste, joka toisaalta on stabiloitu ilman happea ja vettä vastaan ja toisaalta välttää ongelmat sekä jauhemaisten että nestemäisten natriumditioniittimuotojen käsittelyssä.

Keksinnön kohteena on inerttejä, orgaanisia nesteitä sisältävä stabiloitu natriumditioniittivalmiste, joka konsistenssiltaan on pumpattavissa oleva pasta. Natriumditioniittivalmisteelle on tunnusomaista, että se sisältää 77-90 paino-% natriumditioniittia.

Keksintö koskee myös tällaisen natriumditioniittivalmisteen käyttöä pelkistys- ja valkaisuaineena.

Keksinnön mukaiset pastat ovat viskositeetiltaan välillä 1-1500, edullisesti 40-200 Pa.s (määritettynä Couette-reometrillä 20°C :ssa ja leikkausnopeudella $10.\text{s}^{-1}$ (vertaa Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen und -lösungen, M.H. Pahl VDI-Verlag, Kirja no. ISBN 3-18-404097-6). Viskositeetilaan tällaisia hydrosulfiittipitoisia pastoja voidaan niitä käytettäessä ongelmatta kuljettaa ja annostella erikoispumpuilla tai erikoisannostelulaitteilla. Orgaanisina nesteinä tulevat kysymykseen käytännöllisesti katsoen kaikki nesteet, joihin nähden natriumditioniitti on inertti, s.o. jotka eivät reagoi natriumditioniitin kanssa kuten aldehydit tai ketonit. Erikoisen soveltuvia nesteitä ovat 1-8 C-atomia sisältävät alkoholit samoin kuin nestemäiset hiilivedyt, eetterit ja esterit. Alkoholeina mainittakoot

yksiarvoisten alkoholien lisäksi myös moniarvoiset alkoholit kuten glyseroli tai erityisesti glykoli. Luonnollisesti myös alkoholien seokset ovat käyttökelpoisia, kuten niin kutsuttu oksoöljy, joka muodostuu alifaattisten alkoholien seoksesta ja muodostuu sivutuotteena oksosynteesissä valmistettaessa C₉-C₁₀ alkoholeja.

Myös nestemäiset hiilivedyt ovat sopivia. Luonnollisesti kaan kelvollisia eivät ole vain puhtaat hiilivedyt, vaan myös jalostuksessa muodostuvat hiilivetyseokset, kuten kevyt lämmitysöljy tai polttoainebentsiini.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia pastoja ovat sellaiset liuottimet ensisijaisia, joilla on suhteellisen korkea kiehumispiste tai kiehumisalue yli 80°C helposta leimahtavuudesta johtuvan palovaaran pienentämiseksi.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia pastoja työskennellään jauhemaisen natriumditioniitin kanssa kulloisessakin orgaanisessa nesteessä tehosekoittimessa, kunnes saavutetaan viskositeetiltaan haluttu pasta. Pastan viskositeetti ei riipu ainoastaan valitun orgaanisen nesteen viskositeetista, vaan myös käytetyn natriumditioniitin hiukkaskokojakautumasta. Tämä hiukkaskokojakautuma riippuu muun muassa natriumditioniitin valmistusmenetelmästä.

Siten on esim. natriumditioniitti, joka on valmistettu amalgaamimenetelmällä, keskimääräiseltä hiukkaskooltaan 160 µm, jota vastoin formiaattimenetelmällä valmistettu on keskimääräiseltä hiukkaskooltaan 95 µm. Samoilla natriumditioniittimäärillä on jälkimmäiselle, jolle on ominaista pienempi keskimääräinen hiukkaskoko, käytettävä suurempi määrä tiettyä orgaanista, inerttiä nestettä kuin amalgaamimenetelmän mukaan valmistetulle ditioniitille, joka keskimäärin on karkeampaa ainetta, jotta saataisiin viskositeetiltaan samanlaiset pastat. Kuten alla esitetyt esimerkit osoittavat, voidaan kulloinkin tarvittavaa inertin orgaanisen nesteen määrää vaihdella huomattavassa määrin riippuen käytetystä natriumditioniitista.

Keksinnön mukaiset pastat voivat erkaantua tietyn varastointiajan kuluttua tai myös johtuen tärinästä kuljetuksen aikana olosuhteista riippuen, jonka huomaa pienen määrän nesteaineosaa erottumisesta. Ohuena kerroksena pastan päällä kelluva neste voidaan kuitenkin vaikeuksitta jälleen sekoittaa pastaan mekaanisesti.

Tämän laskeutumisvaikutuksen estämiseksi on kuitenkin yksinkertaisempaa lisätä pastaan dispertointiapuainetta tai paksunninainetta pienissä määrin esim. noin 2 paino-%:iin saakka.

Pastojen valmistus liittyy tuotteen tiivistymiseen, jossa pastat saavuttavat tiheyksiä 1,9 kg/l ja yli. Juuri tämän vaikutuksen ansioksi on luettava keksinnön mukaisten pastojen huomattava stabiilisuus veden vaikutusta vastaan. Pienten vesimäärien esiintyessä, jotka aiheuttavat jauhemaisilla tuotteilla nopean hajoamisen ja itsesytytyksen, kerrostuu vesi pastan päälle. Molempia faasien sekoittuminen ei ole mahdollista ilman huomattavaa mekaanista työtä eikä edes lämmittämällä esim. 80°C:seen voida huomata pastan sisältämässä natriumditioniitissa mitään vaarallisia hajoamisilmiöitä.

Myös ilman hapen vaikutukseen nähden keksinnön mukaiset pastat ovat oleellisesti stabiilimpia kuin tähän mennessä tunnetut jauhemaiset valmisteet. Tämä on laskettava lähes täydellisen ilman hapen pois sulkemisen ansioksi, joka toisaalta riippuu hapen pienestä liukenevuudesta orgaanisiin aineosiin, toisaalta on johdettavissa pastassa itsessään esiintyvien kuljetusvirtauksien sitoutumiseen.

Suotuisiin ominaisuuksiin pastan kanssa työskennellessä johtuen sen hyvästä siirreltävyydestä ja annosteltavuudesta on kauempana yllä jo viitattu.

Keksinnön mukaiset pastat soveltuvat pelkistimiksi ja niitä voidaan käyttää kaikkialla, missä myös jauhemaisia natriumvetysulfaattia sisältäviä jauhemaisia valmisteita käytetään, esim. puuhiokkeen valkaisussa ja pelkistimenä, esim. kyyppivärjäämössä.

Esimerkit

Kaikissa kokeissa homogenisoitiin tehosekoittimessa 20 kg jauhemaista natriumhydrosulfiittia eri nesteitten ja li-säaineitten kanssa pastaksi ja tiivistettiin samanaikaisesti. Seuraavassa taulukossa 1 on esitetty vastaavat aineosat sekä niihin kuuluvat painoprosentit.

5

Taulukossa kohdalla a) esitetyt pastat valmistettiin käyttäen natriumditionaattia, joka on saatu amalgaamimenetelmällä ja on keksimääräiseltä hiukkaskooltaan 160 μm , kun taas kohdalla B esitetyt pastat on saatu formiaattimenetelmällä valmistetulla ditioniitilla keskimääräiseltä hiukkaskooltaan 95 μm .

10

Osa A, hydrosulfiitti amaigaamimenettelyn jälkeen

05	No.	Hydrosul- fiitti paino-%	Neste- aine- osa (t)	pai- no-%	Disper- gointi apuaaine ⁺)	pai- no-%	pastan vis- kositeetti (Pa.S)
	1	83	Glykoli	17	-		noin 5
10	2	87	"	13	-		noin 50
	3	89	"	11	-		noin 1000
	4	"	"	10,5	1	0,5	"
	5	"	"	"	2	"	"
	6	"	"	"	3	"	noin 60
15	7	"	"	"	4	"	noin 60
	8	"	"	"	5	"	noin 800
	9	85	"	"	6	"	noin 1000
	10	89	"	"	7	"	noin 800
	11	90	"	"	8	"	noin 60
20	12	87	Propaanidioli	13	-		"
	13	"	Dietyleeniglykoli	"	-		"
	14	"	Trietyleeniglykoli	"	-		"
	15	"	Butaanidioli-1,4	"	-		"
	16	89	Metanoli	11	-		"
25	17	"	Etanoli	"	-		"
	18	90	Etanoli/Vesi-aseo- trooppi	10	-		noin 80
	19	89	Etanoli	10,5	3	0,5	noin 200
	20	"	"	"	5	"	noin 500
30	21	"	Propanoli-1	11	-		noin 60
	22	"	1-butanoli	12	-		"
	23	"	"	10,5	3	0,5	"
	24	89	"	"	1	"	"
	25	90	"	10	8	1	"
35	26	89	Pentanol-1	11	-		"
	27	"	Heksanol-1	"	-		"
	28	"	"	"	-		"
	29	"	Oksoöljy 910,	"	-		"
	30	"	"	10,5	3	0,5	noin 200
40	31	90	"	9	8	1	noin 60
	32	85	Kevyt lämmitysöljy	15	-		"

+) kts. taulukko 2

77479

Osa A, hydrosulfiitti amalgaamimenetelmän mukaan

No.	Hydrosul- fiitti paino-%	Nesteaine- osa(t)	Pai- no-%	Disper- gointi apuaine ⁺	pai- no-%	Pastan vis- kositeetti (Pa.S)
33	85	kevyt lämmitysöljy	14,5	7	0,5	"
34	88	"	11	8	1	"
35	85	Parafiiniöljy Kp. 180-200°C	15	-		"
36	88	"	11	8	"	"
37	85	Etyleeniglykolimono- etyylieetteri	15	-		"
38	"	Etyleeniglykolimono- metyylieetteri	"	-		"
39	"	Dietyleeniglykoli	"	-		"
40	"	Trietyleeniglykoli	"	-		"
41	"	Trietyleeniglykolimo- nobutyylieetteri	"	-		"
42	83	Etikkahappo-n-buty- liesteri	17	-		"
43	"	Etikkahappo-iso-bu- tyyliesteri	"	-		"
44	81	Etyyliyglykoliase- taatti	19	-		"
45	"	Butyliyglykoliase- taatti	"	-		"

Osa B, Hydrosulfiitti formiaattimenetelmän mukaan

No.	Hydrosul- fiitti paino-%	Nesteai- neosa(t)	pai- no-%	Disper- gointi apua- aine	pai- no-%	Pastan vis- kositeetti (Pa.S)
1	79	Glykoli	21	-		noin 60
2	82	"	20	8		"
3	81	Etanoli	19	-		noin 80
40 4	"	1-butanoli	"	-		"
5	"	Oksoöljy 910	"	-		noin 60
6	77	Kevyt lämmitysöljy	23	-		"

⁺) katso taulukko 2

Taulukko 2

<u>no.</u>	<u>dispergointiaine</u>
1	polyetyleenioksidi MP 600
2	polyetyleenioksidi-polypropyleenioksidi- sekapolymeraatti MP 1000
3	C 18-alkoholi-C 25-etoksyalaatti
4	dioktyylinatriumsulfosukkinaatti
5	polyakryylihapo, MP 50000
6	polyakryylihapo, Na-suola, MP 50000
7	maleiinihapoanhydridi-di-isobutyleeni- kopolymeraatti, MP 12000
8	7 moolin etyleenioksidia ja 1 moolin C ₁₂ - C ₁₄ alkoholiseosta kondensaa- tiotuote

Patenttivaatimukset

1. Inerttejä, orgaanisia nesteitä sisältävä stabi-
loitu natriumditioniittivalmiste, joka konsistenssiltaan
5 on pumpattavissa oleva pasta, t u n n e t t u siitä,
että se sisältää 77-90 paino-% natriumditioniittia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen natriumditioniit-
tivalmiste, t u n n e t t u siitä, että sen viskositeet-
ti on 1-500 Pa.s.

10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen natriumdi-
tioniittivalmiste, t u n n e t t u siitä, että se orgaa-
nisina nesteinä sisältää alkoholeja, estereitä, eetterei-
tä ja/tai hiilivetyjä.

15 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisen natrium-
ditionaattivalmisteen käyttö pelkistys- ja valkaisuaineena.

Patenttkrav

20 1. Stabiliserat natriumditionitpreparat, som inne-
håller inerta organiska vätskor och som till sin konsistens
är en pumpbar pasta, k ä n n e t e c k n a t därav, att
det innehåller 77-90 vikt-% natriumditionit.

25 2. Natriumditionitpreparat enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det har en viskositet
av 1-500 Pa.s.

30 3. Natriumditionitpreparat enligt patentkravet 1
eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det som or-
ganiska vätskor innehåller alkoholer, estrar, etrar och/
eller kolväten.

4. Användning av ett natriumditionitpreparat enligt
något av patentkraven 1-3 som reduktions- och blekmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 59 575
(D 21 C 9/10). USA(US) 4 059 533 (C 09 K 7/02).