

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761776 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761776

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.06.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.06.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.12.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

23.06.1975 US 589109

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • American Cyanamid Company, One Cyanamid Plaza, Wayne, NJ 07470-8426, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kulick, Russell Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Moore, Sewell Trezevant, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Parantuneen pysyvyyden omaavia hartsidispersioita

Hartsdispersioner med förbättrad stabilitet

American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey, Yhdysvallat

Parantuneen pysyvyys omaavia hartsidisidispersioita

Parantuneen pysyvyys omaavia hartsidisidispersioita - Hartsdispersioner med förbättrad stabilitet

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee parantuneen mekaanisen pysyvyyden omaavia kolloidaalisia hartsivesidisidispersioita, joita voidaan käyttää paperinvalmistuksessa. Keksinnön piiriin kuuluvat itse dispersiot sekä menetelmä niiden valmistamiseksi.

On kauan ollut tunnettua, että luonnonhartsia voidaan emulgoida kuumassa, laimeassa ^{emulsiot} ~~emulsiot~~ vesiliuoksessa ja että tuote (hartsin kolloidaalinen dispersio laimeassa natriumresinaattivesiliuoksessa) on erinomainen paperiliima-aine. Paras tämän tyyppinen aine on "Bewoid"-liima, jota on kuvannut James P. Casey, Pulp and Paper 2nd Ed., Vol. 11, s. 1049 edelleen.

Näiden dispersioiden haittana on huono mekaaninen pysyvyys. Kohdistettaessa dispersioon leikkuuvoimia (esim. sen kulkiessa keskipako- tai hammaspyöräpumpun läpi) dispergoitunut faasi kokkaroituu ja muodostaa agglomeraatteja. Tämän tyyppisiä pumppuja käytetään yleisesti liimanvalmistus- ja paperitehtaissa ja hajonneet kiinnitakertuvat emulsiot likaavat ja tukkivat ne nopeasti. Lisäksi koaguloituneet hartsihiukkaset saattavat joutua paperikoneeseen aiheuttaen pintakuitujen irtautumista, repeytymiä, hartsipilkkuja, viirautumia ja muita ongelmia.

Viime aikoina on havaittu, että hartsin liimaustehoa voidaan parantaa antamalla hartsin reagoida happaman yhdisteen kanssa, jossa on $-CO-C=C-$ sidos. Tuotteella (kutsuttu "vahvistetuksi hartsiksi") on huomattavasti suurempi valumisaste kuin hartsilla (tavallisesti yli $100^{\circ}C$) ja siksi sitä tavallisesti ei voida emulgoida normaalipaineessa samalla tavoin kuin vahvistamatonta liimaa. Jotta välttyttäisiin autoklaavien käytöltä on nykyään tapana lisätä hartsin valumisastetta ennen käyttöä sekoittamalla siihen haihtuvaa hartsiliuotinta (tavallisesti tolueenia). Myöhemmin tolueeni otetaan talteen emulsiosta tislamalla. Menetelmä on julkistettu ranskalaisessa patentissa n:o 781 729 ja yhdysvaltalaisissa patenteissa n:o 3 565 755 ja 3 817 768.

Tämän menetelmän haittana on, että välituotedispersio (liuottimella pehmitetyn, vahvistetun hartsin emulsio) on lämmössä pysymätön, sillä se kokaroituu kuumennettaessa. Kokkaroituminen on erityisen nopeaa poistettaessa liuotin tehokkaasti höyrytislauksen avulla.

Kokkaroitumista tapahtuu jopa huoneenlämpötilassa ilman liuotinta tai pehmitintä.

Kokkaroituneilla dispersioilla ei ole kauppa-arvoa.

Tähän saakka natriumresinaattia (tai mahdollisesti vahvistettua natriumresinaattia) on melkein yksinomaan käytetty hartsin (tai vahvistetun hartsin) emulgaattorina, koska se on helposti valmistettavissa lisäämällä pieni määrä natriumhydroksidia tai -karbonaattia emulgoinnissa käytettyyn vesiväliaineeseen. Mutta kokemus on osoittanut, että sekä natriumresinaatti että vahvistettu natriumresinaatti ovat epätyytyttäviä, koska ne eivät tee hartsin tai vahvistetun hartsin kolloidaaliset dispersiot mekaanisesti riittävän pysyviksi kestämään rajoittavia suuria leikkausvoimia ja korkeita lämpötiloja.

Viime aikoina on kokeiltu erilaisia emulgaattoreita tilanteen parantamiseksi, mutta parannus on ollut vähäinen tai olematon.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaanyllä kuvatut haitat voidaan välttää, jos dispersion vesifaasissa on liuenneena veteen dispergoituva anioninen hydrofobis-hydrofiilinen emulgaattori, jossa on vähintään yksi karboksisubstituentti, vähintään yksi sulfosubstituentti ja vähintään yksi C_6 -alkyyli-substituentti. Kun dispersiossa on riittävä määrä jotakin yllä mainituista emulgaattoreista dispersio tulee mekaanisesti pysyväksi, jolloin se ei "hajoa" höyrytislattaessa tai joutuessaan pitkällisten ja voimakkaiden leikkausvoimien kohteeksi.

Suosittelavissa toteuttamismuodoissa käsiteltävänä olevan keksinnön dispersiot eivät kokkaroidu höyrytislattaessa tai kierrätettäessä normaalivastapaineessa suuria leikkausvoimia kehittävän pumpun läpi. Niinpä käsiteltävänä olevan keksinnön dispersioita voidaan tehokkaasti valmistaa korkealla sulavista

hartseista ja niitä voidaan kokkaroitumatta pumpata ja varastoida huoneenlämpötilassa tai kohotetussa lämpötilassa kaupallisissa olosuhteissa.

Piirroksesta ilmenee eräiden käsiteltävänä olevan keksinnön vahvistetun hartsin kolloidaalisten anionivesidispersioiden suhteellinen pysyvyys. Piirroksessa abskissalla on dispersiossa olevan stabiloivan emulgaattorin prosentuaalinen osuus laskettuna dispersiossa olevan hartsin painosta, ordinaatalla on aika, jona merkityt dispersiot ovat pysyviä sekoitettaessa niitä tasaisen suurella leikkuuvoimalla, suoralla A on eräiden suositeltavien dispersioiden hajoamispisteet niiden suositeltavassa stabiloimisemulgaattorissa olevan määrän ja leikkuusekoituskeskön funktiona, pisteet B, C ja D ovat kolmen vastaavan suositeltavan dispersio hajoamispisteet dispersioiden erotessa suoran A dispersioista vain niissä olevan stabiloimisemulgaattorin suhteen ja suora-kaide E on vastaavien dispersioiden hajoamispiste pinta-ala, joiden emulgaattorit ovat käsiteltävänä olevan keksinnön patenttisuojaapiirin ulkopuolella ja joihin kuuluu kontrollidispersio ilman mainittuja emulgaattoreita.

Piirroksen oikeassa laidassa oleva lämpötila-asteikko ilmaisee dispersioiden hajoamispistelämpötilan, jolloin lämpötilan kohoaminen lähtölämpötilasta n. 20 - 25°C johtuu sekoituksen synnyttämästä lämmöstä. Lämpötila-asteikolta ilmenee mm. että suositeltava, 1,5 paino-% sisältävä stabiloimisemulgaattori esti kokkaroitumista 21 minuutin voimakkaan sekoituksen ajan, jolloin lämpötila nousi n. 20 - 25°C:sta 82°C:een mikä osoittaa, että käsiteltävänä olevan keksinnön suositeltavat dispersiot kestävät sekä suuria leikkuuvoimia että korkeita lämpötiloja.

Suora A osoittaa, että kun suositeltava vahvistetun hartsin dispersio ei sisällä käsiteltävänä olevan keksinnön emulgaattoria se "hajoaa" (so. koaguloituu) n. 4,9 minuutin sekoituksen jälkeen. Suora A kohoaa melkein pystysuoraan tästä pisteestä pisteeseen, jossa dispersio sisältää 0,5 paino-% emulgaattoria. Suoran A mukaan dispersio tässä konsentraatiossa vastustaa kokkaroitumista n. 17,5 minuuttia. Tämän jälkeen suoran kulmakerroin on melko pieni mikä osoittaa, että emulgaattorin jokainen pieni lisäys lisää pysyvyyttä vain vähän.

Piirroksen pisteet on merkitty esimerkin 1 ja 2 arvojen avulla. Esimerkeistä ilmenee miten arvot on saatu.

Piirroksesta ilmenee, että ko. tapauksessa saadaan parhaat tulokset lisätyn stabiloimisemulgaattorin painoyksikköä kohti dispergoimisainemäärän ollessa n. 0,25 - 0,75 % hartsin painosta.

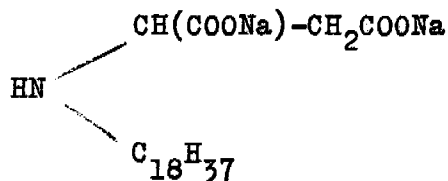
Yllä määritellyt veteen dispergoituvat, hydrofobis-hydrofiiliset anioniset emulgaattorit muodostavat tunnetun emulgaattoriryhmän, tunnettu siitä, että se sisältää vähintään yhden oleofiilisen ryhmän (alkyyliketjun tai -ketjut) ja monta hydrofiilistä ryhmää (happoryhmiä). Lisäksi emulgaattorit tunnetaan siitä, että happoryhmistä vähintään yksi (karboksyyli-ryhmä tai -ryh-

mät) on heikosti hapan ja vähintään yksi (sulforyhmä tai -ryhmät) on voimakkaasti hapan.

Käytännön syistä suositeltavat emulgaattorit valmistetaan esteröimällä maleiini- tai vastaavaa happoa yhden funktioryhmän reagoiessa $> C_6$ -alkanolilla hydrofobisen substituentin liittämiseksi ja annetaan sitten muodostuneen monoesterin reagoida natriumbisulfiitin kanssa sulfosubstituentin liittämiseksi. Muodostuneet emulgaattorit eivät ole liian kalliita ja niillä saavutetaan hyvä pysyvyys.

Käyttökelpoisia hydrofobisia substituentteja ovat heksyyli, isoheksyyli ja oktyyli. Suositeltavat substituentit sisältävät yli 12 hiiliatomia, koska tämän pituiset substituentit antavat selvästi paremman suojan painon mukaan.

Hydrofobisia substituentteja voidaan myös liittää monoamidoimalla maleiini- tai vastaavaa happoa hydrofobisella sekundaarisella amiinilla, esim. didodesyyliamiinilla. Tähän saakka parhaat tulokset on saatu karboksiryhmäpiroisella sekundaarisella amiinilla, esim.



Muut menetelmät käsiteltävänä olevassa keksinnössä käyttökelpoisten emulgaattorien valmistamiseksi ovat ilmeisiä kokeneelle kemistille.

Molekyyleissä, joihin yllä mainitut substituentit ovat liittyneet, ei ytimen rakenne tunnu olevan kriittinen, mikäli koko molekyyli on veteen dispergoituva ja hydrofobis-hydrofiilinen (so. dispergoituu itsestään veteen muodostaen samean liuoksen kuten käsisaippua) sekä anioninen ja sisältää yllä mainittuja happamia substituentteja. Niinpä emulgaattorin runko eli ydin voi olla alifaattista tyyppiä (alla olevissa esimerkeissä olevat ytimet) ja aryylyityyppejä (dinatriumdodesyyli-sulfoftalaatin fenyyliydin). Kaikkia tämän ryhmän aineita voidaan käyttää menestyksellisesti.

Yllä mainitut aineet vaikuttavat edullisesti yllättävän pieninä määrinä. Tarvitaan vain n. 3 % emulgaattoria dispersion painosta laskettuna (hartsin, veden ja mahdollisen liuotinpehmittimen kokonaispainosta) lähes maksimisuojauksen saavuttamiseksi ja usein paljon pienempi määrä riittää käytännössä. Laboratoriokokeet ovat osoittaneet, että emulgaattorien aiheuttama parannus lisääntyy nopeasti pientä emulgaattorilisäystä kohti kunnes saavutetaan kääntöpiste, jonka jälkeen jokaisella emulgaattorin pienellä lisäysmäärällä saavutettu suojauksen parantuminen on pienempi kuin tämä kääntöpiste. Käännepiste vaihtelee n. 0,25 - 1 % riippuen käytetystä emulgaattorista, vahvistuskomponentin prosenttiosuudesta hartsissa, dispergoituneen hartsin ominaispinta-alasta, dispersion pH-arvosta ja lämpötilasta ja käytetyn stabiiloimisemulsion ominais-

pinta-aktiivisuusominaisuuksista. Siten kaikissa tapauksissa aineen optimi- eli tehokkain määrä saadaan mukavimmin kokeilemalla.

Näistä ja muista arvoista ilmenee, että hartsin kolloidaaliset vesidis- persiot suojataan parhaiten emulgaattorimäärän ollessa n. 0,25 - 1,5 % dispersion painosta laskettuna. Mutta hyviä tuloksia saavutetaan myös tämän alueen kummallakin puolella, koska yllä mainitun ryhmän emulgaattorit eroa- vat huomattavasti toisistaan suojaustehokkuuden suhteen.

Syy siihen, että yllä mainitut emulgaattorit niin tehokkaasti suojaavat hartsin kolloidaalisia vesidispersioita leikkuuvoimien huonontavalta vaikutuk- selta ei ole tunnettu ja patentinhakijat eivät halua sitoutua mihinkään teori- aan. Mutta keksinnön ymmärtämisen helpottamiseksi oletetaan, että koska emul- gaattori aina sisältää vähintään yhden voimakkaasti happaman ryhmän (sulfo- ryhmän tai -ryhmiä) ja vähintään yhden suhteellisen heikosti happaman ryhmän (karboksyyli-ryhmän tai -ryhmiä), emulgaattori on pH-alueella 2-6 pääasiassa suolan ja vapaan hapon seos. On myös korostettava, että emulgaattori voi kiinnittyä kolloidaalisiin hartsihiukkasiin, koska pitkäketjuisilla alkyylisubstituenteilla on affiniteetti hartsimolekyylien hiilivetyosaan ja siten ne pystyvät peittämään hartsihiukkaset tarttumattomien hydrofiilisten happo- substituenttien kuorella, jolloin nämä substituentit aiheuttavat hiukkasten voimakkaan keskinäisen hylkimisen. Koska natriumdodesyylibentseenisulfonaatti ja natriumnaftaleenisulfonaatti ovat tehottomia tähän tarkoitukseen ne ilmei- sesti eivät pysty yhdistämään ominaisuuksia, joita määritellyllä emulgaattori- ryhmällä on.

Käsiteltävänä olevan keksinnön dispersion hartsin voi olla jokainen luonnon tai vahvistettu hartsi. Niinpä hartsi voi olla tavanomainen kumi- tai puuhartsi, tavanomainen mäntyöljyhartsi tai mäntyöljyhartsi, joka on läm- pöisomeroitu tai dispergoitu tai annettu reagoida formaldehydin kanssa kitey- tymisen estämiseksi. Tavallisesti tällaisten hartsiain valumispiste on alle n. 90°C.

Hartseina voi myös olla jokainen yllä mainituista hartseista, jota on "vahvistettu" antamalla reagoida yhdisteiden kanssa, jotka lisäävät niiden molekyylipainoa ja liittävät karboksiryhmiä molekyyliin. Yleensä tällaisia hartseja valmistetaan antamalla yllä mainittujen tai muiden hartsiain reagoi- da vähintään n. 1/20 moolin kanssa maleiininhydridia, fumaarihappoa, itakoni- happoa, sitrakonihappoa, asetyleenidikarboksyylihappoa jne. Tavallisesti n. 1/4 moolia mainittua happoa on optimi, mutta voidaan antaa reagoida yhteen mooliin saakka (-CO-C-C-)-pitoista happoa, jolloin tuotetta tavallisesti laimennetaan reagoimattomalla hartsilla (-CO-C-C-)pitoisen hartsin pitoisuu- den vähentämiseksi 1/4 moolitasolle.

Käsiteltävänä olevan keksinnön pH on hapan, joten lähes koko hartsi on vapaan (so. saippuomattoman) hapon muodossa. Siten mukana ei ole juuri lainkaan natriumresinaattia. Tavallisesti dispersion pH on kolloidaalisessa hartsissa syntyvä pH. Tavallisesti tämä pH on 4-5,5. Siten dispersio voidaan yleensä ja mieluiten valmistaa ilman happoa tai emästä. Mutta määrätyissä tapauksissa dispersiot ovat pysyvämpiä alemmassa pH-arvossa ja siten dispersiot, joiden pH on yksi tai alempi, kuuluvat keksinnön patenttisuojapiiriin.

Dispersioissa hartsi on kolloidimuodossa, so. se on niin hienojakoista, että seisossaan dispersio ei juuri lainkaan koaguloitu.

Käsiteltävänä olevan keksinnön dispersioissa olevat stabiloimisemulgaattorit voidaan valmistaa tunnetuin menetelmin. Niinpä sopivia emulgaattoreita voidaan valmistaa antamalla $> C_6$ -alkyylimaleaatin (esim. natriumoktadesyyli - maleaatin) tai N-alkyylimaleaatin (esim. natrium-N-dodesyylimaleaatin) välituotteena reagoida natriumbisulfiitin kanssa. Alkyyli substituenttia ei tarvitse suoraan esteröimällä maleaatilla ja siten voidaan lähtöaineena käyttää maleaattia, joka on esteröity $> C_6$ -alkanolin etyleenioksidididuktilla, esim. neljän etyleenioksidimoolin ja yhden 1-dekanolimoolin adduktilla. Käytetyssä maleamiinihapossa voi olla yksi tai useampi N-karboksisubstituentti yhdysvaltalaisen patentin n:o 2 438 092 mukaan. Sopivia aineita on tarjolla kauppanimillä AEROSOL^R 18 22, A-102 ja A-268, valmistaja American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey.

Mainituilla välituotteilla on sellainen hydrofiilis-hydrofobinen tasapaino, että ne reagoituaan natrium- tai kaliumbisulfiitin kanssa vähintään kolloidaalisesti liukenevat veteen.

Patenttikuvauksessa ja -vaatimuksissa sanontoja "dispersio" ja "emulsio" käytetään niiden tavanomaisessa merkityksessä tarkoittamaan dispersiota, jossa on hiukkasia (jotka voivat olla kiinteitä tai nestemäisiä) nesteväliaineessa. Lisäksi sanontoja "sulfo" ja "karboksyyli" käytetään merkitsemään vastaavasti substituentteja $-SO_3H$ ja $-COOH$ sekä niiden alkalimetallisuoloja.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä. Nämä esimerkit ovat keksinnön suositeltavia toteuttamismuotoja, joihin keksintö ei rajoitu.

Esimerkki 1

Seuraavassa kuvataan tyypillisten happamien paperinliimaushartsidis-persioiden suhteellista mekaanista pysyvyyttä, jotka sisältävät veteen dispergoituvan, anionisen hydrofobis-hydrofiilisen emulgaattorin, jossa on vähintään yksi sulfosubstituentti, vähintään yksi karboksisubstituentti ja vähintään yksi pitkäketjuinen alkyylisubstituentti. Seuraavassa kuvataan myös hartsidis-persioiden suhteellista mekaanista pysyvyyttä, jotka sisältävät tämän ryhmän ulkopuolella olevia emulgaattoreita.

Hartsina käytetään kaupallista, saippuoimatonta ja vahvistettua hartsia (seuraavassa siitä käytetään nimeä "harts"), jossa on reagoineina n. 1/4 moolia fumaarihappoa ja n. 1/5 moolia formaldehydiä ja valmistettu yhdysvaltalaisen patentin n:o 3 400 117 mukaan.

Valmistettiin anioninen kolloidaalinen varastodispersio liuottamalla 2 kg hartsia 2 kiloon tolueenia, kaatamalla liuos 4 litraan huoneenlämpötilassa olevaan veteen, jossa oli 20 g natriumnaftaleenisulfonaattia (1,0 % hartsin painosta ja 0,5 % hartsin ja tolueenin kokonaispainosta) ja 10 g kaliumhydroksidia, voimakkaasti sekoittaen epäpuhtaaksi emulsioksi sekä juokuttamalla emulsio kahdesti n. huoneenlämpötilassa homogenisaattorin läpi. Tuote on valkoinen kermamainen emulsio, jonka pH on 5,5. Seisoessaan se ei erkane kahdeksi kerrokseksi ja viskositeettinsa ansiosta se on pumpattavissa. Mikroskoopissa hiukkaset näyttävät olevan Brownin liikkeessä ja vähintään 98 %:lla niistä on halkaisija on 1,4 μ tai pienempi. Höyrytislattaessa normaali paineessa dispersio kokkaroituu. Liuotin voidaan poistaa kokkaroitumatta vakuumitislamalla lämpötilassa alle 70°C. Lopullinen kiintoaine säädettiin kokonaiskiintoainepitoisuuteen 35 % lisäämällä vettä.

Sitten tämän emulsion näytteitä käsiteltiin hartsin painosta laskettuna 1 %:lla alla olevassa taulukossa olevilla pinta-aktiivisilla aineilla. Kaikki dispersiot säädettiin kokonaiskiintoainepitoisuuteen 35 % lisäämällä vettä.

Emulsioiden suhteellinen mekaaninen pysyvyys määritettiin asettamalla 200 g emulsiota huoneenlämpötilassa (20 - 25°C) maksiminopeudella toimivaan Waring-sekoittimeen ja mittaamalla aika, joka kuluu emulsion hajoamiseen (so. koaguloitumiseen). Sekoitus kuumentaa emulsiota ja mitataan emulsion lämpötila hajoamishetkellä, jolloin saadaan indikaatio emulsion lämpöpysyvyydestä suuren leikkuuvoiman alaisena.

Suoritettiin kontrollikoe ilman stabilointiainetta.

Emulsion korkealämpötilapysyvyys määritettiin kiehumiskokeella, jossa emulsiota sisältävät, löyhästi tulpitetut pullot upotettiin tunniksi kiehuvaan veteen. Muuttumaton näyte sai arvosanan "hyvä" ja arvosanan "huono", jos se kokkaroitui tai alkoi kokkaroitua.

Tulokset ovat seuraavat:

Pysyvyys

Lisätty stabiloimisemulgaattori⁺)

Sekoituskoe

Merkintä	Nimi	Min.hajoa- miseen	Maksimi- lämpötila °C	Kiehumiskoe
-	(kontrolli	4,9	43	huono)
A	tetranatrium-N-(1,2-dikarboksi- etyyli)-N-oktadesyyilisulfo- suksinamaatti	18,6	74	hyvä
B	dinatrium-N-oktadesyyli- suldosuksinamaatti	16,2	70	hyvä
C	dinatriumdodesyyli ²⁻ penta(etok- si)etyylisulfosuksinaatti	14,2	62	hyvä
D	dinatriumdesyyilisulfo- suksinaatti	11,6	56	hyvä
1.	natriumdisykloheksyyilisulfo- suksinaatti	6,1	44	huono
2.	natriumdibuttylisulfo- suksinaatti	5,5	41	huono
3.	natriumdiamyylisulfosuksinaatti	5,7	43	huono
4.	natriumdiheksyyilisulfosuksi- naatti	5,4	41	huono
5.	natriumdioktyylisulfosuksi- naatti	3,3	35	huono
6.	natriumditridesyyilisulfo- suksinaatti	4,8	42	huono

+) Kaikki emulsiot sisälsivät 1,0 % natriumnaftaleenisulfonaattia ja 0,5 % kaliumhydroksidia hartsin painosta. Muita pinta-aktiivisia aineita lisättiin 1,0 % hartsin painosta.

Dispersiot 1-6 eivät ole tyydyttäviä, koska dispersion kolloidaaliset hiuk-
kaset kokkaroituvat kohdistettaessa dispersioon voimakas sekoitus tai korkea
lämpötila pehmittimen poistamisen jälkeen. Näillä dispersioilla on lähes sama
hajoamispiste ja samat kiehumiskoearvot kuin kontrollidispersiolla ja siten
ne eivät merkitse parannusta.

Esimerkki 2

Seuraavassa kuvataan mikä vaikutus on dispersion stabiloimisemulgaatto-
rin eri määrillä.

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä sillä erolla, että stabiloimisemulgaatto-
rina käytettiin tetranatrium-N-(1,2-dikarboksietyyli)-N-oktadesyyilisulfosuk-
sinamaattia määrän vaihdellessa alla olevan taulukon mukaan. Tulokset ovat
seuraavat:

Ajo n:o	Lisätty emulgaat- toria %	Min. hajoa- miseen	Pysyvyys Sekoituskoe	
			Maksimi- lämpötila °C	Kiehumiskoe
-	ei	4,9	44	huono
1	0,25	8,2	54	huono
2	0,50	17,5	75	hyvä
3	0,75	17,9	76	hyvä
4	1,0	18,6	77	hyvä
5	1,5	21,0	82	hyvä

Ajon 4 dispersionäyte, hartsipitoisuus 35 paino-%, testattiin mekaani-
sen pysyvyytensä suhteen seuraavasti:

Lisättiin 400 ml dispersionäytettä laboratorikeskipakopumppuun, joka
toimi 3200 kierr./min. ja pumppausnopeudella 1500 ml/min. Pumppu tyhjjeni
1,2 m sen yläpuolella olevaan vastaanottoastiaan, jossa dispersio jäähdytet-
tiin 20°C:een ja josta se omalla painollaan virtasi takaisin pumppuihin ja
sitä tapahtui jatkuva kierrättäminen.

Kun dispersiota oli tällä tavoin kierrätetty kahdeksan tuntia se pysyi
muuttumattomana mikä osoittaa dispersion olevan melkein rajattomasti pysyvä.

Menetelmä toistettiin vastaavalla dispersiolla, jossa oli 2 % emulgoimis-
ja stabiloimiskomponenttia dispersiossa olevan hartsikomponentin natriumsuo-
lan painosta. Dispersio hajosi ja tuli käyttökelvottomaksi vähemmässä kuin
kahdessa tunnissa.

Esimerkki 3

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä sillä erolla, että natriumnaftaleenisulfo-
naatti ja kaliumhydroksidi jätettiin pois ja niiden asemesta käytettiin esimer-
kin 2 stabiloimisainetta. Saatiin lähes samoja tuloksia kuin esimerkissä 2,
mikä osoittaa, että nämä komponentit eivät ole tehokkaita stabiloimisaineita.

Esimerkki 4

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä sillä erolla, että natriumnaftaleenisul-
fonaatti ja kaliumhydroksidi jätettiin pois ja korvattiin 3 g:lla natrium-
hydroksidia. Saatiin lähes samoja tuloksia kuin esimerkissä 1.

Esimerkki 5

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä sillä erolla, että käytetty hartsi oli mäntyöljyhartsi, tolueeni jätettiin pois ja vesi oli kiehuva. Saatiin lähes samoja tuloksia, mikä osoittaa, että menetelmä sopii tavallisen (so. vahvistamattoman) hartsin emulgointiin.

Esimerkki 6

Seuraavassa kuvataan käsiteltävänä olevan keksinnön dispersion valmistusta menetelmän avulla, jossa hartsin sulamispiste on korkea mutta joka ei sisällä pehmitintä. Hartsi on esimerkin 1 hartsi.

Käytetty laitteisto on vakiolaboratorioautoklaavi varustettuna nopealla sekoittimella, sähkökuumentimella ja venttiilillä varustetulla poistojohdolla, joka päättyy kuumennettuun, suljettuun korkeapainehomogenisaattoriin. Tämä purkautuu vesijäähdytteisen paineenalennusventtiilin kautta.

Autoklaaviin panostettiin 590 g esimerkin 1 vahvistettua hartsia (ei sisällä liuotinta tai muuta pehmitintä), 7,5 g tetranatrium-N-(1,2-dikarboksietyyli)-N-oktadesyyllisulfosuksinaamaattia ja 1124 g vettä. Autoklaavi suljettiin, kuumennettiin 180°C:een ja sekoitettiin huippunopeudella kolme minuuttia. Täten muodostunut epäpuhtas emulsio poistettiin syntyneessä paineessa ja pH:ssa (n. 5) homogenisaattoriin, joka kuumennettiin 160°C:een. Homogenoinnin jälkeen dispersio poistettiin jäähdytetyn alennusventtiilin kautta. Tuote on valkoinen, hapan dispersio, joka viskositeettinsa ansiosta on pumpattavissa. Se on lähes sama kuin esimerkin 1 tuote.

Esimerkki 7

Seuraavassa kuvataan emulsion valmistusta, josta liuotin voidaan poistaa höyrytislaamalla normaalipaineessa.

Liuotettiin 1000 g esimerkin 1 hartsia 667 g:aan tolueenia. Tämä liuos kaadettiin voimakkaasti sekoittaen 1667 g:aan vettä, jossa oli 10 g tetranatrium-N-(1,2-dikarboksietyyli)-N-oktadesyyllisulfosuksinaamaattia. Muodostunut epäpuhtas emulsio valutettiin kahdesti huoneenlämpötilassa homogenisaattorin läpi. Muodostuneesta valkoisesta emulsiosta poistettiin liuotin suoraan höyrytislaamalla normaalipaineessa.

Tuotteella oli lähes sama pysyvyys kuin esimerkin 1 tuotteella.

Patenttivaatimukset:

1. Hartsidispersio, t u n n e t t u siitä, että olennaisesti sisältää paperinliiamaushartsin kolloidisia hiukkasia dispergoituna faasina happamassa vesiväliaineessa, joka muodostaa jatkuvan faasin, mainitun väliaineen sisältäessä liuenneena dispersion mekaanisen pysyvyyden parantamiseksi pienen mutta tehokkaan määrän veteen dispergoituvaa hydrofobishydrofiilista emulgaattoria, jossa on vähintään yksi sulfosubstituentti, vähintään yksi karboksisubstituentti ja vähintään yksi hydrofyyinen ^{vähintään alkylisubstituentti} alkyyli^{alkylisubstituentti} substituentti, joissa kaikissa vähintään kuusi hiiliatomia, vesiväliaineen määrän ollessa sellainen, että dispersio viskositeetiltaan on pumpattavissa, jolloin mainittu emulgaattori on N-(1,2-dikarboksietyyli)-N-oktadekyylisulfomeripihkahappomonoamidi, N-oktadekyylisulfomeripohkahappomonoamidi, dodekyyli-(2-etoksi)-etyylisulfomeripihkahappo tai dekyylisulfomeripihkahappo tai niiden alkalimetallisuola.

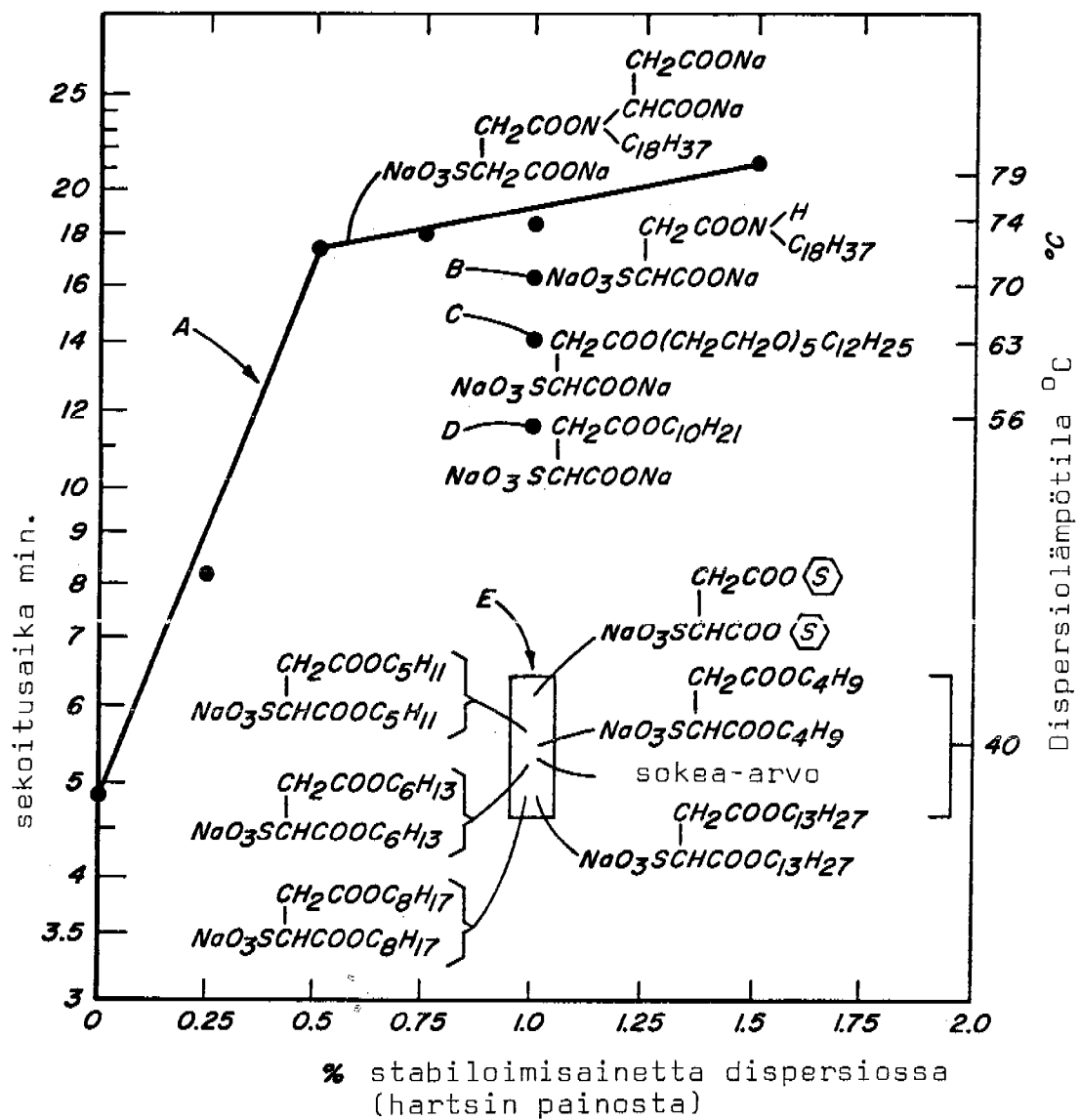
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että sen pH on 3-6.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että sen pH syntyy siinä olevasta hartsista.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että hartsin rengas- ja pallo-pehmenemispiste ^{on} ovat alle 90°C ja että dispersion lämpötila ylittää mainitun pehmenemispisteen.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että kolloidisen hartsin määrä on 25-70 % dispersion kokonaispainosta.

X) *sol. 4. 23*



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 H 2.426.038 (221H³/34) _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

19.8.82

Työ J. J. J.

Allekirjoitus

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